МАТЕРИАЛЫ
III ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, МЕДИЦИНЫ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

9-11 ноября 2015 г.

г. Уфа

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет
Инженерный факультет

Посвящается 20-летию кафедры
технической химии и материаловедения
инженерного факультета
Башкирского государственного университета

«НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, МЕДИЦИНЫ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ»

Материалы
III Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием

9-11 ноября 2015 г.

Уфа
2015 г.

Печатается по решению кафедры технической химии и материаловедения инженерного факультета БашГУ (протокол № 5 от 26.10.2015 г.)

Редакционная коллегия
канд. хим. наук, доцент **Э.И. Мурзагулова** (отв. редактор)
канд. хим. наук, доцент **Э.Т. Ямансарова** (отв. секретарь)
ассистент кафедры ТХМ **Э.Р. Каримова**

Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. 9-11 ноября 2015 г. / отв. секретарь Э.И. Мурзагулова. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – 228 с.

ISBN 978-5-906836-11-3

В данном сборнике приводятся тезисы научных исследований по химии, химической и биотехнологии, органическому и биохимическому синтезу реагентов и новых материалов, а также по некоторым вопросам экологического мониторинга этих процессов.

ISBN 978-5-906836-11-3

© Аэтерна, 2015

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит проблема внедрения в производство наукоемких технологий для создания современных, функциональных и конкурентоспособных материалов с заданными свойствами на базе продуктов и отходов переработки нефтяного и возобновляемого сырья. Актуальной является задача разработки путей выделения, модификации и синтеза природных биологически активных соединений и их более активных аналогов для нужд медицины, ветеринарии и сельского хозяйства на базе растительного сырья, отходов лесоперерабатывающей, зерновой и пищевой промышленности. Поэтому обмен деловой информацией между учеными, занимающимися обозначенным кругом вопросов, обсуждение итогов работы и апробация новых разработок является непременным условием продвижения их достижений. Они будут способствовать расширению и укреплению сырьевой базы промышленности, совершенствованию технологии производства полимерных материалов для строительства, техники, топливно-энергетического комплекса, нужд медицинской и пищевой промышленности; для производства новых высокоэффективных лекарственных препаратов и биологически активных добавок к пище, средств защиты растений, ветеринарных препаратов.

О.А.Аймаков
КазАТУ им.С.Сейфуллина, г. Астана,
Научно-исследовательская
лаборатория «Физико-химические
методы исследования биологически
активных веществ»
aimakov@rambler.ru

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОРМОВЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 547.8+678

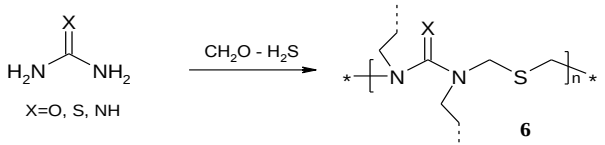
В.Р. Ахметова
проф., д.х.н,. ИНК РАН
vnirara@mail.ru

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ H_2S И МЕРКАПТАНОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К S,N-СОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ, МАКРОЦИКЛАМ И ПОЛИМЕРАМ

К числу «зеленых» процессов относятся мультикомпонетные реакции (МКР), позволяющие в режиме *one-pot* проводить многостадийные реакции без выделения и очистки интермедиатов, способствуя снижению не только энергозатрат и ресурсов, но и химических отходов. Продуктивными «зелеными» МКР являются реакции тиометилирования, в которых наблюдается 100%-ая атомная эффективность реагентов по C, N, S и наряду с целевыми продуктами в качестве побочного образуется только вода (E-фактор 0.1 – 0.2).

МКР тиометилирования аминов

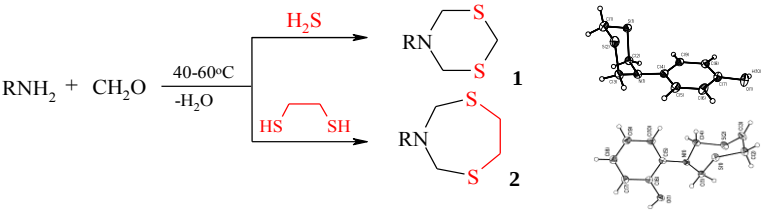
В лаборатории гетероатомных соединений ИНК РАН на протяжении



6

ряда лет проводятся исследования по тиометилированию первичных аминов системой «формальдегид-SH-кислота» как метод *one-pot* синтеза S- и N-содержащих гетероциклов - дитиазинанов **1** и дитиазепанов **2**, ставший

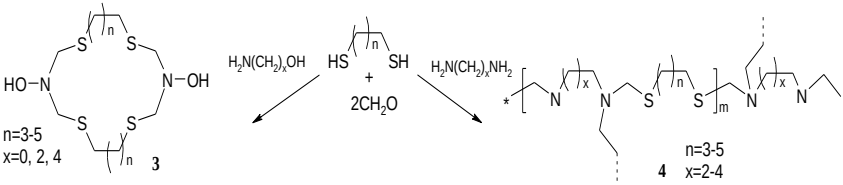
эффективным инструментом конструирования уникальных биорегуляторов роста растений и сорбентов благородных металлов [1,2].



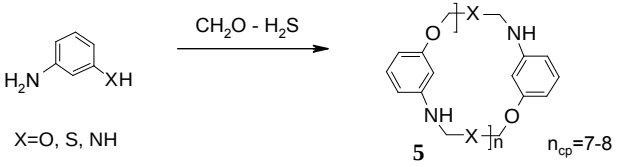
R= alkyl, aryl, CH_2CH_2OH, CH(R)COOH

В молекулах **1** и **2** гетероциклы имеют конформацию *кресло* (см. выше РСА) с N-заместителями в аксиальном положении (аномерный эффект).

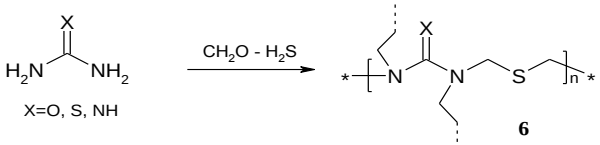
В развитие однореакторных методологий синтеза в водной среде (“зеленая химия”) изучены МКР бифункциональных аминосубстратов под действием CH_2O и SH-кислот (H_2S, α,ω-дитиолы). Установлено, что алифатические аминоспирты в МКР с CH_2O и длинноцепными α,ω-дитиолами образуют макрогетероциклы **3** [3], а диамины − сетчатые полимеры **4**.



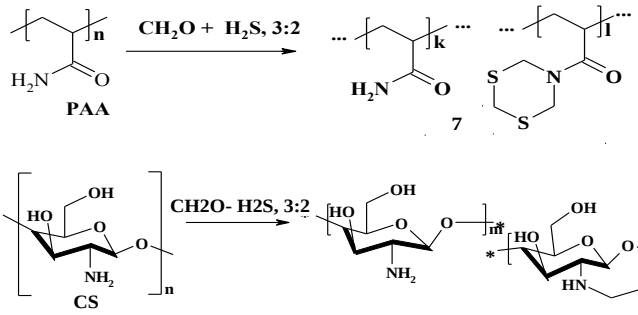
Тиометилирующая смесь “CH_2O и H_2S” в МКР с ароматическими аминоспиртами и диаминами подвергается поликонденсации только с участием *м*-изомеров с образованием макрогетероциклических продуктов **5**, а *о*- и *п*-изомеры образуют N-арилзамещенные 1,3,5-дитиазинаны **1** [4].



Синтез гетероцепных S,N-полимеров **6** легко реализуется в случае тиометилирования мочевины, тиомочевины и гуанидина с помощью CH_2O и H_2S [5].



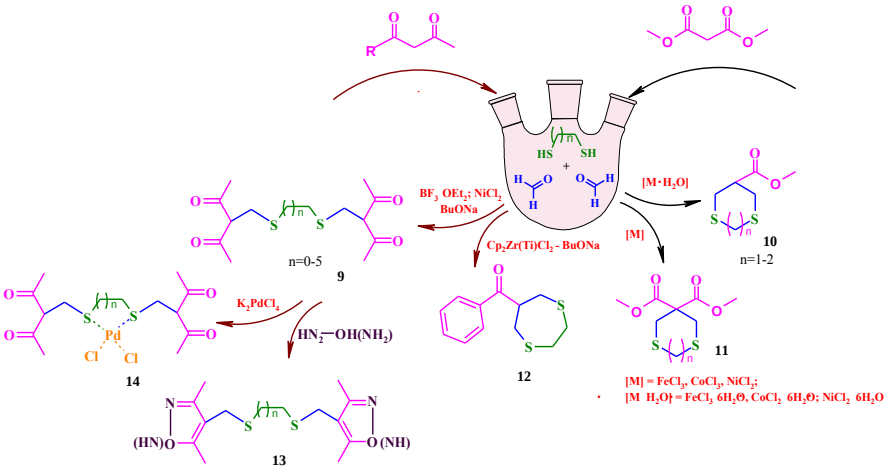
Для полимерных полиаминов – водорастворимых полиакриламида (PAA) и хитозана (CS), МКР в воде проходит с прививкой S,N-гетероциклов на макромолекулярную цепь:



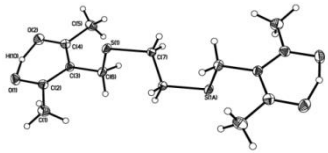
Образующиеся водорастворимые полимеры **7** и **8** проявляют ростостимулирующую активность и фунгицидный эффект против корневой гнили для злаковых культур [6].

МКР тиометилирования 1,3-дикарбонильных соединений

Перспективными блок-синтонами для трансформаций посредством реакций мультикомпонентного или домино тиометилирования являются 1,3-дикарбонильные соединения (1,3-ДКС), способные реагировать по метиленовому положению как СН-кислота и как 1,3-динуклеофилы по карбонильным группам, открывая путь к новым МКР и биоактивным соединениям – открытоцепным и циклическим алкилсульфанилзамещенным 1,3-ДКС **9-14**. В присутствии катализаторов были получены оксо-функцианализированные 1,3-дитианы **10,11**, 1,4-дитиазепаны **10-12**, сульфанил-1,2-изоксазолы и пиразолы **13** и хелатные S,S-комплексы Pd (II), Pt(II) **14** [7,8], обладающие фармакологической активностью:



В ряду соединений со структурой **9** проявляется эффект альтернации агрегация «кристалл - жидкость» в четно-нечетном гомологическом ряду. Соединения с n = 0, 2 и 4 являются жидкостями, тогда как с n = 1, 3, 5 – кристаллические. В молекулах кристаллов бис-пентандионовые фрагменты имеют *транс*- ориентацию относительно алкилсульфанильной цепи и находятся в енольной форме, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями. В результате формируются O-H-O-звенья с гипервалентным атомом водорода в составе двух псевдо-шестичленных циклов (РСА):



Структура молекулы **9** (n=1)

Таким образом, МКР тиометилирования различных NH- и CH-кислот являются эффективной методологией синтеза S- и N-содержащих гетероциклов, макрогетероциклов или гетероцепных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *V.R. Akhmetova, E.B. Rakhimova, N.F. Galimzyanova, A.G. Ibragimov*. Synthesis and biological activity of five-,six- and seven-membered *S,N*-containing heterocycles // In book «Bioactive Heterocycles: Synthesis and Biological Evaluation», chapter 5. Ed. K.L. Ameta. USA: Nova Science

Publish., 2013, 97-115.

2. *В.Р.Ахметова, Е.Б.Рахимова.* Однореакторное циклотиометилирование аминов (обзор) // ЖОрХ, 2014, Т.50, вып.12, 1727-1749.

3. *G. R. Khabibullina , V.R. Akhmetova ,, M. F. Abdullin ,T. V. Tyumkina , L. M. Khalilov , A. G. Ibragimov ,U. M. Dzhemilev.* Multicomponent reactions of amino alcohols with CH2O and dithiols in the synthesis of 1,3,5-dithiazepanes and macroheterocycles // Tetrahedron, 2014, 70, 3502-3509.

4. *Akhmetova V.R., Khabibullina G.R. and all*. Multicomponent reactions of amines with aldehydes and H_2S as efficient route to heterocycles and thioaza macrocycles // Mol. Divers., 2010, 14, 463-471.

5. *Akhmetova V.R., Khairullina R.R. and all*. Multicomponent reactions of urea and its derivatives with CH_2O and H_2S in the synthesis of 1,3,5-thiadiazinane-4-(thi)ones and macroheterocycles // Arkivoc, 2011, 149-162

6. *В.Р. Ахметова, А.Б. Миннебаев, Е.Б. Рахимова, А.А. Ямалеева*. Синтез и биологические свойства S-содержащего циклического производного хитозана // ХПС, 2013, № 6, 958-960.

7. *V.R. Akhmetova, N.S. Akhmadiev at all.* Catalytic multicomponent thiomethylation of aliphatic 1,3-diketones as efficient one-pot synthesis of novel bis(1,3-diketone-2-ylmethylsulphanyl)alkanes // Tetrahedron, 2015, № 71, 7722-7728.

8. *Ахметова В.Р., Ахмадиев Н.С.,. Мещерякова Е.С. и др.* Многокомпонентный синтез и биологическая активность (сульфанилалкил) азагетероциклов. // ХГС, 2014, №5, 806-815.

© Ахметова В.Р., 2015

УДК 541.64

А.Б.Глазырин
канд. техн. наук, доц., БашГУ, г. Уфа
М.И. Абдуллин
д-р хим. наук, проф.,БашГУ, г. Уфа

ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

Синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ) является перспективным полимерным объектом для осуществления химической модификации благодаря наличию реакционноспособных двойных связей в составе звеньев 1,2- и 1,4-присоединения.

Введением функциональных групп различной химической природы по >*C*=*C*<связям макромолекул на основе 1,2-СПБ синтезированы новые полимерные продукты с различной степенью функционализации:

1) электрофильным присоединением галогенов по двойнымсвязям полимера получены Cl- и Br-производные с содержанием галогена до 56 и 70 мас. %, соответственно;

2) дихлорциклопропанированием полидиена по методу Макоши в условиях межфазного катализа синтезированы полимерные модификаты содержащие до 97 мол. % *гем*-дихлорциклопропановых групп;

3) каталитическим циклопропанированием 1,2-СПБ диазометаном и метилдиазоацетатом получены полимеры, содержащие в макроцепи незамещенные или метоксикарбонилзамещенные циклопропановые группы со степенью функционализации до 70 и 40%, соответственно;

4) алкилированием полибутадиеном ароматических аминов в присутствии комплексного катализатора синтезированы ариламинопроизводные 1,2-СПБ со степенью функционализации до 8% мол.;

5) озонированием 1,2-СПБ с последующим восстановлением продуктов озонолиза получены гидрокси- и формилпроизводные со степенью модификации до 15%;

6) термическим присоединением малеинового ангидрида по двойным связям полидиена синтезированы полимеры, содержащие ангидридные группы, со степенью функционализации до 15 мол.%; последующими реакциями по ангидридной группе получены металлсодержащие продукты, а также модификаты, содержащие амидные и сложноэфирные группы;

7) эпоксидированием 1,2-СПБ действием различных реагентов (перекись трет-бутила, алифатические и ароматические надкислоты, NaClO и др.) получены производные с содержанием эпокси-групп до 35 мол. %.

Изучено влияние степени функционализации 1,2-СПБ на молекулярные характеристики, физико-химические (температуры стеклования и текучести, характеристическая вязкость, индекс текучести расплава и др.) и физико-механические (прочность, модуль упругости, адгезия) свойства модифицированных полимеров. Проведена оценка термической устойчивости полимерных продуктов, содержащих различные функциональные группы.

Показана возможность практического применения ряда синтезированных полимеров, в качестве стабилизирующих добавок, модификаторов реологических и физико-механических свойств полимерных композиций, в качестве адгезионных добавок в составе клеевых и битумных композиций.

© Глазырин А.Б., 2015

УДК 543.422.25

А.Н. Лобов
И.П. Байкова,
Л.В. Спирихин
Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа.
lobovan@anrb.ru

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Спектроскопия ЯМР в растворе является одним из наиболее информативных методов применяемых при решении структурных задач для органических молекул различной природы. Разнообразные импульсные последовательности позволяют извлекать из спектров ЯМР максимум структурной информации, необходимой для установления строения органических молекул (значения химических сдвигов, величины констант спин-спинового взаимодействия, времена релаксации, коэффициенты самодиффузии). Использование набора различных межспиновых взаимодействий (через химические связи, через пространство, через химический обмен) избавляет от необходимости использования эмпирических корреляций между химическими сдвигами, КССВ и структурными параметрами [1].

Настоящий доклад посвящён современным методам спектроскопии ЯМР в применении к установлению структуры природных соединений. Обсуждается круг задач, которые решаются в ходе установления структуры органических молекул по данным спектроскопии ЯМР. Приводится обзор 10 наиболее востребованным экспериментам одномерного и двумерного ЯМР (COSY, TOCSY, NOESY, HSQC, HMBC и др.) на ядрах ^{1}H, ^{11}B, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P. Особое внимание уделяется постановке задачи и выбору типа эксперимента, а также обсуждению достоинств и ограничений современных экспериментов. Возможности спектроскопии ЯМР рассматриваются на примере полного установления строения ряда сложных структур тритерпеноидной и алкалоидной природы [2-5].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Claridge T. D. W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry (2nd ed.), Elsevier, Oxford, 2009.
2. I.P. Tsypysheva, A.N. Lobov, A.V. Kovalskaya, V.I. Vinogradova, K.Yu. Suponitsky, S.L. Khursan, M.S. Yunusov. Synthesis of Diels-Alder adducts of the quinolizidine alkaloids N-methylcytisine, (-)-leontidine, and (-)-thermopsine

with N-phenylmaleimide.// *Tetrahedron: Asymmetry*.– 2013.– Vol.24.– Is.20.– P.1318-1323
3. ВафинаГ.Ф., ФазлыевР.Р., ЛобовА.Н., СпирихинЛ.В., ГалинФ.З. Фотоциклизацияхинопимаровойкислотыиеепроизводных.// *Журнал органической химии*.– 2010.– Т.46.– №9.– С.1363-1367.
4. Галина Ю.Р., Лобов А.Н., Султанова Р.М., Докичев В.А., Томилов Ю.В. Синтез 3-диазопирролидонов.// *Журнал органической химии*.– 2012.– Т.48.– №.6.– С.874-876.
5. Хуснутдинова Э.Ф., Лобов А.Н., Куковинец О.С., Катаев В.Е., Казакова О.Б. Окислительная лактонизация олеананновой и урсоновой кислот под действием озона.// *Журнал органической химии*.– 2015.– Т.51.– №.2.– С.271-278.

С.В. Колесов
д.х.н., проф., УфИХ РАН, г. Уфа

ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

УДК 547.995.15’491.6.057

Н.Н. Сигаева
д.х.н., проф. УфИХ РАН, г. Уфа
gip@anrb.ru

ГЛИКОЗАМИНОГЛИКАНЫ В МЕДИЦИНЕ И БИОТЕХНОЛОГИЯХ

Одной из фундаментальных проблем современной химии, биохимии и фармакологии является разработка способов управления локализацией и пролонгированием действий лекарственных средств. Эффективность многих лекарственных средств значительно возрастает при использовании специальных лекарственных форм, обеспечивающих пролонгирование действия лекарственного препарата, его адресную доставку к системам и органам, а в некоторых случаях и заметный синергетический эффект действия препарата и фармакопейной основы.

Особый интерес в этом смысле представляет использование биополимеров гликозаминогликанового ряда (гиалуроновая кислота, гепарин, кератансульфаты, хондроитинсульфаты, и др.), проявляющих сами по себе спектр биологической активности - антикоагулянтное, антитромботическое, пролиферативное и др. действия, и обладающие высокой биосовместимостью.

Было показано [1], что соединения, управляющие процессами регенерации тканей, в том числе и ростом злокачественных образований,

имеют протеогликановую природу. Протеогликаны (ПГ) представляют собой сложные соединения, состоящие из пептидной и гетерополисахаридной частей. Основой молекулы ПГ является полипептидная цепь, называемая белковым кором, к которой ковалентно присоединены боковые цепи сульфатированных гликозаминогликанов.

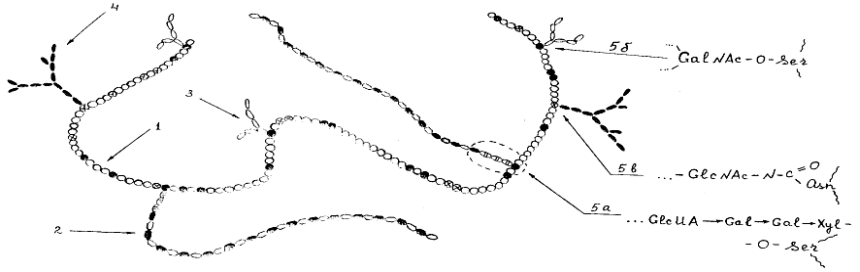


Рис. Схема строения ПГ. 1 – белковый кор ПГ; 2 – цепь ГАГ; 3 – О-связанные олигосахариды; 4 – N-связанные олигосахариды; 5 – участки связи с белковым кором углеводных цепей с образованием О-гликозидной связи

Полисахариды, входящие в состав ПГ, представляют собой линейные полимеры, построенные из разных дисахаридных субъединиц, образованных уроновыми кислотами (глюкуроновой, галактуроновой и идуроновой), N-ацетилгексозаминами (N-ацетилглюкозамин, N-ацетилгалактозамин) и нейтральными сахаридами (галактозой, маннозой и ксилозой). Такие полисахаридные цепи называются гликозаминогликанами (ГАГ). Роль и значение ГАГ в организме достаточно хорошо изучены.

ГАГ - класс углеводсодержащих соединений, ранее известный под названием "мукополисахариды". Название мукополисахариды было предложено в 1936 году Карлом Мейером. Он также расшифровал химическую структуру и состав этих гетерополисахаридов. Термин "гликозаминогликаны" в 1960 году ввел Винлон.

Различают шесть основных классов гликозаминогликанов: гиалуроновая кислота (ГК), хондроитин-4-сульфат (ХС А), хондроитин-4-сульфат (ХС В), хондроитин-6-сульфат (ХС С), дерматансульфат (ДС), кератансульфат (КС), гепаринсульфат (ГпС) и гепарин (Гп).

Все ГАГи являются полианионами благодаря сульфатированным группам и уроновым кислотам. Они способны захватывать огромное количество воды, создавая так называемый "эффект исключения" (исключенный объем), что повышает их химическую активность и уменьшает объем, доступный для белков и других веществ.

Каждый из ГАГ выполняет свою биологическую функцию, обусловленную особенностью структуры. Поэтому неравномерное распределение разновидностей ГАГ между разными видами ткани несет "профильные" различия, свойственные каждой ткани [2].

Было показано, что каждая ткань обладает набором ГАГ, состав которых и некоторые структурные особенности (степень сульфатирования) являются тканеспецифичными и видонеспецифичными [3, 4]. Учитывая этот факт, имеется возможность использовать препараты, полученные из органов, например, крупного рогатого скота для лечения людей, без опасения последствий.

Повсеместное распределение ГАГ говорит о многообразии функций, которые могут выполнять эти молекулы в клетке и организме. Им придается большое значение в клеточном взаимодействии, контактном ингибировании, в защите рецепторов на клеточной поверхности. За счет взаимодействия с электролитами и водой ГАГ играют существенную роль в поддержании уровня гидратации тканей, например роговицы глаз, что способствует ее прозрачности. Многими авторами доказана способность ГАГ, как полианионов, связывать в межклеточном матриксе гидрофильные вещества, ограждая, таким образом, клетки от неблагоприятных воздействий.

ГАГ выполняют структурно-механическую функцию в хрящевых и соединительных тканях. В соединительной ткани ГАГ формируют коллагеновые и эластиновые волокна. ГАГ учувствуют практически во всех процессах обмена соединительной ткани и могут оказывать модулирующее влияние на дифференцировку ее клеточных элементов.ГАГ участвуют в воспалительных реакциях, они необходимы для нормального кроветворения и полноценного иммунного ответа, а также выполняют антитоксическую функцию [5].

Важную роль ГАГ играют в осуществлении репаративно-регенеративной функции, благодаря которой происходит регуляция процессов роста и дифференцировки клеток.

Многие показатели регенерации соединительной ткани зависят от качественных и количественных характеристик ГАГ в тканях, а также специфики взаимодействия с другими компонентами межклеточного матрикса [5].

С возрастом количество ГАГ уменьшается, их качественный состав, способность к образованию агрегатов и взаимодействие с коллагеном меняются, что отражается на трофике и механических свойствах тканей.

Далее в докладе подробно рассматриваются вопросы использования отдельных представителей ГАГ в медицине и биотехнологиях.

Так, гепарин применяют для уменьшения свертываемости крови, для предупреждения инфарктов миокарда сердца, послеоперационных тромбов и в качестве естественного стабилизатора крови при ее переливании и хранении. Гепарин известен в качестве антикоагулянтного (антитромботического) средства и применяется при операциях на сосудах. Кроме имуносупрессорных, у гепарина выявлены противоопухолевые свойства, а также противовоспалительная активность. Гп ингибирует отторжение трансплантата, реакцию гиперчувствительности замедленного типа, аллергические и аутоиммунные процессы, обладает сосудорасширяющим эффектом. Гп усиливает работу сердца, снижая одновременно тонус сосудов и улучшая реологические свойства крови. Его применяется при операциях на сосудах и в производстве биопротезов.

В настоящее время разработки по повышению тромборезистентности изделий, контактирующих с кровью, ведутся в двух основных направлениях: использование гидрогелей и иммобилизация физиологически активных веществ. Наиболее надежной, эффективной, стабильной по свойствам является гепаринизация поверхности материалов с помощью ковалентного или ионного связывания Гп на поверхности. Показано, что Гп, прочно связанный с поверхностью полимера и не выделяющийся из него, придает тромборезистентные свойства поверхности при условии сохранения активности после иммобилизации. Гидрофильная молекула Гп, несущая отрицательный заряд высокой плотности, не способна к прочному взаимодействию с поверхностями, не содержащими реакционноспособные функциональные группы. Поэтому для иммобилизации Гп необходимо проводить активацию поверхности материала или самой молекулы Гп.

Гиалуроновая кислота – это единственный ГАГ, для которого не обнаружено соответствующего протеогликана, т. е. отсутствуют ковалентные связи с белковым кором. Длинные гибкие молекулы гиалуроновой кислоты способны образовывать в растворах за счет межмолекулярного взаимодействия трехмерную сеть, которая может играть роль молекулярного сита, характеризующегося избирательной проницаемостью не только для частиц различных размеров и формы, но и для молекул органических соединений с различной функциональностью. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам ГК нашла применение в различных областях медицины, косметологии и ветеринарии.

ГК используют в офтальмологии, при лечении суставных болезней, заживлении ран, в качестве эндопротезов синовиальной жидкости, препаратов для мягкого увеличения тканей и заполнения морщин в косметической хирургии. Особенно ценным является способность ГК за

счет ее вязкоупругих свойств покрывать ткани, подвергаемые риску повреждения при хирургических операциях. Присутствие вязкого слоя экзогенной ГК на тканях, наиболее сильно подвергаемых травматическим воздействиям, оказывает защитное действие, которое в значительной мере способствует успешному осуществлению операции. Вязкоэластичные растворы ГК и ее гели используются в качестве твердых биосовместимых "барьерных веществ" для предотвращения постхирургической адгезии и чрезмерного образования рубцов. ГК используют при приготовлении фармацевтических композиций в качестве загустителей, смазывающих веществ, агентов для пленочных покрытий, устойчивых в желудке, в частности, при получении капсул, гелей, коллоидов и различных устройств (например, контактных линз, предметов из марли и т.д.).

Препараты на основе ХС применяют для лечения артрозов при нарушении функций костной ткани, для лечения длительно не заживающих после операций ран, трофических язв и расширения вен конечностей. Препараты на основе ХС также используются для лечения ревматических заболеваний, травматизма, как болеутоляющие, лечения атеросклероза, изготовления контактных линз, искусственных сосудов, для получения повязок типа искусственной кожи. В качестве основного компонента ХС входит в состав ряда лечебных косметических средств.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Балаж, А., Блажек, И.* Эндогенные ингибиторы клеточной пролиферации. М.: Мир, 1982. – 304 с.
2. *Fraser, J.R., Laurent, T.S.* Hyaluronan: its nature distribution functions and turnover. // J. Intern. Med. 1997. V.242. P.27.
3. *Роничевская, Г.М., Рыкова, В.И.* Исследование органной специфичности антимитотического действия гликопептидов, выделенных из препаратов РНК. // Докл. АН СССР. 1977. Т.237. №2. С.481.
4. *Зимина, Н.П., Рыкова, В.И.* Протеогликаны животных тканей и их влияние на синтез ДНК. // Биохимия. 1987. Т.52. №6. С.984.
5. *Кондашевская, М.В.* Современные представления о роли гепарина в гемостазе и регуляции ферментативной и гормональной активности // Вестник РАМН. 2010. №7. С.35.

© Сигаева Н.Н., 2015

УДК 547.89

М.П. Яковлева
д-р. хим. наук, доцент, УфИХ РАН, г. Уфа
insect@anrb.ru

МЕТОДЫ СИНТЕЗА МАКРОЛИДОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Неугасающий интерес к синтезу макролидов объясняется тем, что среди этого класса органических соединений выявлены вещества, обладающие мощным антибиотическим (антимикробным, противовирусным, противопаразитным) и противоопухолевым действием. Кроме того, имеются данные о положительном влиянии фармакофорных азотсодержащих (гидразидный, аминный, амидный, пирролидоновый, пирролизидиновый, оксазольный и др.) фрагментов в молекулах макролидов на проявление или усиление противовоспалительной, анальгетической, противовирусной и антимикробной, фунгицидной, противораковой и противоопухолевой, а также иммуномодулирующей активности.

В докладе будут представлены методы синтеза макролидов с азотсодержащими фрагментами с использованием на ключевой стадии циклизации реакций макролактонизации, макроамидации и метатезиса.

Также будут рассмотрены конкретные синтезы азот- и серосодержащих макроциклических лактамов и лактонов, обладающих антибиотической (тиазинотриеномицин Е, туггацины А и В, гризеовиридин), противовоспалительной (галипептин А), противораковой (склеритодермин А) и противоопухолевой (спирухостатин А, депсипептид FK228, лейнамицин и апротоксин А) активностью, а также действием ингибитора деацетилазы гистонов (HDAC) (ларгазол) и иммунодепрессанта (патеамин).

© Яковлева М.П., 2015

УДК 541.64

М.И. Абдуллин
д-р хим.наук, проф. БашГУ, г. Уфа
Д.Р. Кинзибаев
аспирант БашГУ, г.Уфа
chimiker@mail.ru

РАДИКАЛЬНАЯ ПРИВИВКА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА К СИНДИОТАКТИЧЕСКОМУ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНУ

Одним из важных направлений в химии высокомолекулярных соединений является химическая модификация полимеров, позволяющая в

широком диапазоне изменять физические и химические свойства полимерных продуктов, получать на базе одного и того же полимера целый ряд полимерных продуктов с существенно различными свойствами. Интерес к химической модификации полимеров обусловлен и тем обстоятельством, что исходные полимеры по комплексу своих свойств не всегда отвечают требованиям практики.

Ведутся работы по получению полимеров со специфическими свойствами для использования в новых областях техники в качестве реагентов для разделения веществ, в качестве материалов, обладающих электропроводящими свойствами, а также добавок к пластикам, маслам, лакам и т.д.

Удобными для модификации являются полимеры, содержащие в составе макромолекул реакционноспособные группировки, например, ненасыщенные структуры. К таким соединениям в первую очередь следует отнести продукты полимеризации диенов. Одним из перспективных полимерных объектов для осуществления химической модификации является синдиотактический 1,2-полибутадиен. По сравнению с 1,4-полидиенами 1,2-синдиотакический полибутадиен (1,2-СПБ) является относительно новым полимерным продуктом и, как следствие, существенно менее изученным.

В настоящее время полимер выпускается в весьма ограниченном количестве, а химическая промышленность лишь приступает к освоению его производства. С другой стороны, благодаря наличию в составе макромолекул 1,2-СПБ боковых двойных >C=C< связей 1,2-полибутадиен представляет интерес с точки зрения вовлечения его в различные химические реакции, с целью функционализации макромолекул и получения полимерных продуктов с разнообразными физико-химическими свойствами.

Одним из возможных направлений модификации 1,2-полибутадиенов является взаимодействие его с малеиновым ангидридом с участием двойных связей в 1,2-звеньях макромолекул полимера. Известно, что функционализация, осуществляемая путем введения в состав макромолекул полимера ангидридных групп, повышает теплостойкость, прочность, твердость и улучшает адгезионные свойства полимерных продуктов. Кроме того, это открывает возможность дальнейшей модификации полидиена, с участием ангидридных групп с получением ценных полимерных продуктов.

Модификацию 1,2-полибутадиенов малеиновым ангидридом можно проводить различными способами, классическим способом является термический метод присоединения МА с двойными связями в 1,2-звенях, и

способ радикальной прививки МА к третичному атому углерода в 1,2-звенях.

Целью настоящей работы являлось получение модифицированных полимеров путем функционализации 1,2-полибутадиена малеиновым ангидридом в присутствии инициатора – пероксида бензоила (ПБ).

При модификации 1,2-СПБ малеиновым ангидридом путем радикальной прививки реакцию проводили в органическом растворителе (толуол) при температуре 90-93^{0}С в токе азота.

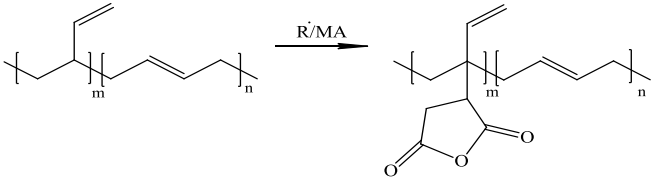


Таблица 1

Влияние концентрации инициатора на выход и степень функционализации модифицированного полимера (толуол, 93^{0}С, 1 ч., МА/1,2-СПБ=0,39)

№, п/п	Концентрация пероксида бензоила, масс. %	Степень функционализации α, %	Выход полимера, %
1	1	4,3	91,3
2	2	6,4	92,5
3	3	7,3	93,2
4	4	9,5	94,1
5	5	12,3	94,1

Обнаружено, что существенное влияние на степень функционализации 1,2-СПБ оказывает концентрация инициатора пероксида бензоила. При увеличении концентрации ПБ бензоила от 1 до 5 % от массы полимера наблюдается повышение степени функционализации от 4,3 до 12,3% (табл. 1).

Полученные модифицированные полимеры представляют собой твердые вещества коричневого цвета. Продукты модификации хорошо растворимы в толуоле, хлороформе и п-ксилоле.

Получение модифицированного полимера подтверждается данными ИК-спектроскопии. В области 1780 см$^{-1}$ и 1840 см$^{-1}$ появляются сигналы, соответствующие ангидридной группе. Интенсивность сигналов в области 1640 см$^{-1}$, соответствующих винильным группам, снижается, что может

свидетельствовать об уменьшении количества концевых двойных связей в результате модификации.

Таким образом, определены оптимальные условия для радикальной прививки малеинового ангидрида к 1,2-ПБ, позволяющие получить модифицированные полимеры со степенью функционализации до 12,3%: мольное отношение МА/ПБ=0.39, 90-93^{0}С, 1ч, [ПБ]=5 мас.%;

© Кинзибаев Д.Р, 2015

УДК 678.58.625.85

М.И. Абдуллин
д-р хим.наук, проф. БашГУ, г. Уфа
А.Б. Глазырин,
канд. хим. наук, доцент БашГУ, г.Уфа
Д.Р. Кинзибаев
аспирант БашГУ, г.Уфа
chimiker@mail.ru

ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Перспективным методом улучшения качества битумов и автодорожных покрытий, получаемых на их основе, является использование в составе битумных композиций полимерных модификаторов. Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), в отличие от обычных дорожных битумов, обеспечивают получение автодорожных покрытий с более высокими физико-механическими характеристиками и увеличивают сроком эксплуатации дорожного полотна.

Изучены свойства полимерно-битумных композиций, содержащих в своем составе в качестве модификаторов 1,2-полибутадиены, отличающиеся молекулярной массой и строением макромолекул, дивинил-стирольный термоэластопласт (ДСТ-30) и индустриальное масло И-40А.

Таблица 1

Физико-химические характеристики 1,2-полибутадиенов

№ п/п	Наименование показателя	СПБ*	НПБ**	ДСТ-30
1	Молекулярная масса, M_w	116000	16000	250000
2	M_w/M_n	2,22	1,98	-
3	Содержание звеньев 1,2-полимеризации, %	85	69,5	-

4	Температура плавления $T_{пл}$, ^0C	105	-	195
5	Температура каплепадения $T_к$, ^0C	-	54	-
6	Динамическая вязкость при 50^0С, *Па·с*	-	97	-

*-синдиотактический 1,2-полибутадиен,

**-низкомолекулярный 1,2-полибутадиен.

Установлено, что при введение в состав битума 1,2-полибутадиенов в количестве 1-5 масс. % приводит к улучшению его физико-механических свойств, таких как теплостойкость и морозостойкость.

При увеличении содержания 1,2-полибутадиена в составе битума закономерно возрастает значение температуры размягчения битумной композиции. Из исследованных полимеров более существенное влияние на изменение $T_р$ битума оказывает синдиотактический 1,2-полибутадиен (СПБ). Так при содержание СПБ в битумной композиции 5% масс. значение $T_р$ по сравнению с исходным битумом возрастает на 23^oС, в то время как при использовании низкомолекулярного полибутадиена (НПБ) только на 15^oС.

Использование полимеров в составе битумных композиций отражается на их морозостойкости, характеризуемой параметром «температура хрупкости» ($T_{хр}$). Установлено, что введение полимерных модификаторов способствует уменьшению температуры хрупкости битумной композиции. Более эффективным является использование в составе битумов НПБ. Введение НПБ в количестве 5% масс. уменьшает значение $T_{хр}$ битума на $5,3^o$С.

Дивинил-стирольный термоэластопласт (ДСТ-30) относится к числу полимеров, который получил широкое применение для модификации битума в дорожном строительстве.

Однако, использование данного полимера не всегда обеспечивает достижения требуемых параметров ПБВ, особенно это касается получения композиций с низкой $T_{хр}$. Экспериментальным путем установлено, что использовании ДСТ-30 для модификации битума ухудшает технологичность процесса, вызванное резким повышением вязкости системы. Оказалось, что использовании 1,2-полибутадеинов при приготовлении ПБВ повышают вязкость системы, но не более чем ДСТ-30, и характеризуются более высокой технологичностью.

Из литературы известно, что путем совместного использования различных полимеров можно достичь комплексного улучшения физико-

механических свойства ПБВ. Так, например, совместное использование СПБ и ДСТ в составе битума сопровождается увеличением $Т_р$ и $Т_{хр}$ ПБВ.

Совместное использование смеси СПБ и ДСТ в сочетании с пластификатором – индустриальное масла И-40А, позволяет в значительной степени снизить температуру хрупкости битума и расширить температурный интервал работоспособности полимерно-битумного вяжущего (интервал между температурами размягчения и хрупкости - $И_р$).

Установлено, что при содержание масла 6% масс. композиция содержащая смесь СПБ и ДСТ в соотношение 1:3 характеризуется наиболее высоким значением температуры размягчения ($Т_р$=76,6^{o}С), что на 29,7^{o}С выше чем у исходного битума. Это на 7^{o}С выше, чем ПБВ содержащий ДСТ и масло И-40А в соотношение 4:6. Полученные результаты следует связать с определенным синергическим эффектом, наблюдаемым при указанном соотношении полимеров. Следует отметить, что данная композиция характеризуется и наибольшим значением температурного интервала работоспособности (96,4^{o}С).

На основе экспериментальных результатов модифицированные битумные композиции, содержащие смесь СПБ и ДСТ и масла И-40А, рекомендованы для практического использования в составе асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве.

© Кинзибаев Д.Р., 2015

УДК 66.081.63

И.Ш. Абдуллин
д-р.техн.наук, проф. ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
abdullin_i@kstu.ru
Р.Г. Ибрагимов
канд.техн.наук, доц. ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
modif@inbox.ru
О.В. Вишневская
аспирант ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
olesya-zef@yandex.ru
В.В. Вишневский
студент ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
vitek122@mail.ru

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Сточные воды кожевенно-мехового производства представляют собой сложные гетерогенные многокомпонентные системы, относящиеся к группе высококонцентрированных и токсичных. Сточные воды имеют высокую концентрацию и большое количество ингредиентов различной природы: кусочки мездры, сырья и полуфабрикатов, шерсть, сгустки крови, грязь, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), консервирующие вещества, сульфиды, растворенные белки, жиры, соли хрома, алюминия, титана и др.

Особенностью сточных вод, образующихся в процессе переработки мехового сырья, является наличие шестивалентного хрома, а также окислительных красителей, обусловливающих высокую цветность. Их концентрация зависит от вида перерабатываемого сырья и принятой технологической схемы. Так, при производстве шубной овчины сточные воды не содержат соединения хрома (VI), а при выделке меха, выпускаемого в неокрашенном виде, в них отсутствуют и эти соединения, и красители. Специфическими загрязнениями стоков меховых предприятий являются: хром (III) и (VI), жиры и ПАВ, концентрация которых в среднем составляет 84; 25; 200 и 150 мг/дм^3 соответственно.

Производственные сточные воды кожевенно-меховых предприятий, как правило, относятся к третьей группе, так как в состав данных вод входят как минеральные, так и органические вещества. К минеральным веществам относятся соли (сульфаты, хлориды, сульфиды, соединения хрома, титана и др.), к органическим - синтетические и растительные дубители, продукты распада белков, поверхностно-активные вещества, жиры.

Вследствие значительного количества органических веществ сточные воды кожевенно-меховых предприятий подвержены загниванию.

Содержание загрязнений в сточных водах кожевенно-меховой промышленности столь велико, что в случае поступления последних в водный объект может вызвать необратимые процессы, включая полное разрушение сложившейся экосистемы. [1].

Для локальной очистки сточных вод на предприятиях легкой промышленности представляется перспективным использование компактных баромембранных аппаратов в сочетании с другими физико-химическими способами для обеспечения необходимой степени очистки при наименьших эксплуатационных затратах. В частности, проводятся исследования по совместному использованию адсорбции с нанофильтрацией или ультрафильтрацией [2-5].

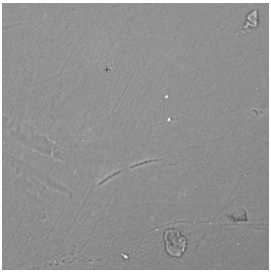
Целью данного исследования является изучение элементного анализа полимерных мембран до и после очистки сточных вод кожевенно-меховых

производств с помощью сканирующего электронного микроскопа PHENOM PRO X.

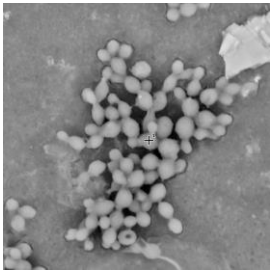
В качестве объектов исследования выбраны полиэфирсульфоновые (ПЭС) мембраны пористостью 100 кДа. Через полиэфирсульфоновую мембрану проливались сточные воды после крашения меховых изделий предприятия ОАО «Меховщик», г. Казань. До и после очистки сточных вод, ПЭС мембраны были проанализированы на микроскопе PHENOM PRO X.

На рисунке 1 представлены микрофотографии ПЭС мембран пористостью 100 кДа до и после очистки сточных вод кожевенно-меховых производств предприятия ОАО «Меховщик», г. Казань [6].

Как видно из рис. 1а, ПЭС мембрана отличается гладкой поверхностью. Концентрации элементов на поверхности мембраны, представлены в таблице 2.



а)

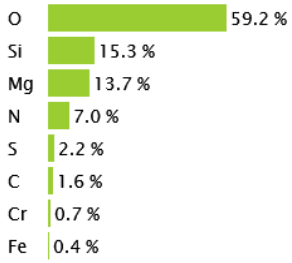


б)

Рис. 1 – Микрофотографии ПЭС мембран пористостью 100 кДа:
а) образец до очистки сточных вод х1900; б) образец после очистки сточных вод кожевенно-меховых производств х3200.

Таблица 2 – Концентрация элементов ПЭС мембраны пористостью 100 кДа до и после очистки сточных вод кожевенно-мехового производства.

Микрофотография	Элемент и его концентрация, %
Рис. 1 а	O 57.5 % Si 14.5 % C 12.9 % S 7.7 % N 7.4 %

Рис. 1 б	

Из табл. 2 можно сделать вывод о том, что на поверхности ПЭС мембраны присутствуют стандартные элементы, входящие в состав полиэфирсульфона. Однако, после очистки сточных вод, распределение элементов на поверхности мембраны изменилось. На рис. 1б, видно образование солевых кристаллов. Из табл. 2 видно, что после очистки сточных вод на поверхности ПЭС мембраны появились соединения хрома. Это связано с тем, что при выделке меховых шкурок этот способ в чистом виде применяется редко. Чаще всего им пользуются в виде дополнительной операции хромового додубливания шкурок после процесса обработки их пикелем, а иногда и после процесса жировки. Применяется такое додубливание главным образом для шкурок, которые в дальнейшем подвергаются крашению, так как шкурки, додубленные хромовыми солями, являются более устойчивыми к повышенным температурам, при которых производится крашение.

На рис. 1 б также был обнаружен артефакт. Из элементного состава (табл. 2) на поверхности ПЭС мембраны рис. 1б, можно сделать вывод о том, что на меховых предприятиях образуются загрязненные сточные воды, характерной особенностью которых является их интенсивная окраска. Интенсивность окраски стоков после крашения меховых шкурок и их промывок зависит от цвета применяемых красителей. В целом, объем окрашенных стоков составляет 15-20% от общего количества сточных вод.

Наряду с красителями, окрашенные сточные воды содержат синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), ароматические углеводороды, органические и минеральные кислоты, хлориды, сульфаты, ионы тяжелых металлов. Присутствие в красильной ванне разнообразных красителей и ионов металлов от протравных операций в меховом производстве приводит к образованию продуктов совместного окисления, представляющих собой комплексные соединения. Такое разнообразие содержащихся ингредиентов, которые в большинстве своем являются токсичными и биохимически трудно окисляемыми, обуславливают

чрезвычайную сложность обезвреживания данной категории промышленных сточных вод.

В результате элементного анализа ПЭС мембран пористостью 100 кДа до и после очистки сточных вод кожевенно-мехового производства, было выявлено, что основным загрязнителем мембран являются соединения хрома и различные вещества, которые входят в состав красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шалбуев Д.В.* Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях: Учебное пособие. – Улан Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. – 77 с.

2. *Абдуллин И.Ш.* Модификация композиционных сорбционно-мембранных материалов для очистки сточных вод кожевенных предприятий / И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин// Електроннийнауковий журнал «Технології та дизайн»: Киев. 2013. №3(8). С 1-10.

3. *Абдуллин И.Ш.* Использование неравновесной низкотемпературной плазмы для очистки мембран / / И.Ш. Абдуллин [и др.]// Сборник тезисов Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». -Уфа. РИЦ БашГУ.- 2013.- С.40-41.

4. *Абдуллин И.Ш.* Регенерация модифицированных композиционных мембран ВЧЕ-плазмой пониженного давления/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2013.- №3.-С.35-40.

5. *Абдуллин И.Ш.* Композиционные мембраны/ И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин// Вестник Казанского технологического университета. 2012. N 15.С. 67-75.

6. *Абдуллин И.Ш.* Исследование природы загрязнения полимерных мембран после очистки сточных вод мехового производства/ И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Вишневская, В.В. Вишневский, Н.В. Осипов// Вестник Казанского технологического университета. 2014. №18. С 155-160.

© Вишневская О.В., 2015

УДК 687.023:678.7

И.Ш. Абдуллин
д-р.техн.наук, проф. ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
abdullin_i@kstu.ru
Р.Г. Ибрагимов
канд.техн.наук, доц. ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань

modif@inbox.ru
О.В. Вишневская
аспирант ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
olesya-zef@yandex.ru
В.В. Вишневский
студент ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г. Казань
vitek122@mail.ru

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРОПРОНИЦАЕМОСТИ МАТЕРИАЛОВ С МЕМБРАННЫМ ПОКРЫТИЕМ С ПОМОЩЬЮ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Трудно представить зимнюю форму для военных и силовых структур, а также для занятий экстремальными видами спорта и активного отдыха на природе без изделий, выполненных из тканей с мембранным покрытием, которые защищают от неблагоприятных погодных факторов. Способность изделий, изготовленных из материалов с мембранным покрытием, не пропускать атмосферные осадки снаружи, и при этом транспортировать выделенную телом влагу во внешнюю среду, принципиально расширяет границы комфорта по сравнению с традиционной влагозащитной одеждой, выполненной из обычных тканей с водоотталкивающей пропиткой.

Несмотря на современное многообразие полимерных мембран, вариантов комбинирования мембранных материалов с тканями и множеством торговых марок, созданных как производителями тканей, так и производителями готовых изделий, основными показателями качества мембранного материала являются высокие параметры паропроницаемости. Эффективным способом повышения данного свойства тканей является их модификация. Известные методы химической и физической модификации материалов с мембранным покрытием требуют усложнения технологии получения материалов. Это приводит к увеличению времени технологических процессов, повышению расхода химических веществ, что, как правило, в условиях многотоннажных производств, приводит к сложным экологическим проблемам. В качестве альтернативы традиционным методам модификации материалов с мембранным покрытием особую значимость приобретают плазменные методы обработки, представляющие собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов. Они позволяют направленно изменять структуру мембраны и самого материала с целью изменения физико-механических, поверхностных и эксплуатационных свойств материала.

Целью работы является модификация тканей с мембранным покрытием путем обработки в неравновесной низкотемпературной плазме

(ННТП), позволяющей получать ткань с повышенными показателями паропроницаемости.

В качестве объекта исследования была выбрана ткань из 100% полиэстера (полиэтилентерефталат) «Алова» с мембранным покрытием в один слой [1-3].

Плазма высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда обладает следующими преимуществами: эффективно и устойчиво изменяет поверхностные свойства образца, не ухудшает объемных (в том числе физико-механических) характеристик, не нагревает материал до температуры, вызывающей его расплавление или деструкцию. Изменяя параметры разряда и вид плазмообразующего газа можно управлять составом химически активных частиц и, следовательно, характером воздействия ВЧЕ разряда на материал [4].

В связи с актуальностью данного направления авторами работы были проведены исследования по установлению влияния плазменной обработки на поверхностные свойства материалов с мембранным покрытием. Обработка образцов осуществлялась на экспериментальной ВЧЕ плазменной установке, описанной в работе [5].

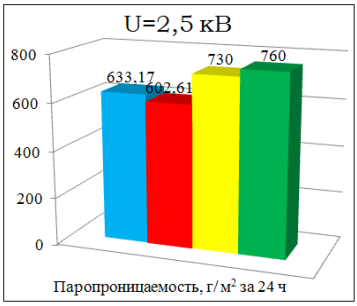
Эксперименты выполняются на установке ВЧЕ плазмы пониженного давления, функциональная схема, которой описывается в [6]. Установление конкретных зависимостей выходных характеристик ткани от характеристик плазменной установки производится варьированием значений: расхода газа (G) от 0 до 0,08г/с, напряжения (U) от 2,5 до 5,5 кВт, рабочего давления газа (Р) 24 Па и продолжительности обработки (ф) 3-7 минут при частоте генератора 13,56 МГц. В качестве плазмообразующего газа используется смесь газов аргона с пропаном-бутаном соотношении 70% и 30%.

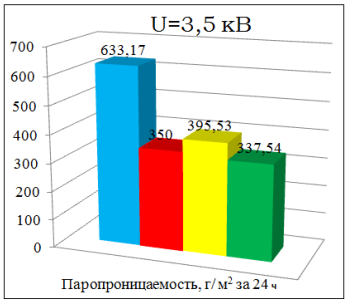
Для определения закономерностей влияния ННТП на паропроницаемость мембранной ткани, был проведен ряд лабораторных испытаний по ГОСТ 22900-78.

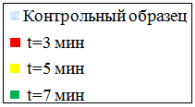
Исследование паропроницаемости показали (Рис. 1), что в целом говорить об общих закономерностях изменения паропроницаемости сложно, можно лишь констатировать, что изменение может быть как в лучшую, так и в худшую сторону. В связи с этим при подборе режимов обработки тканей необходимо учитывать возможность изменения паропроницаемости ткани с мембранным покрытием в худшую сторону.

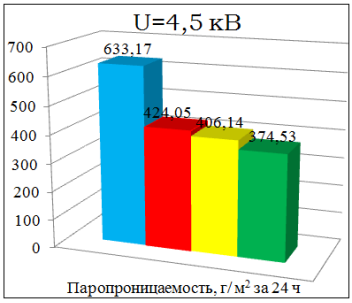
Повышение значения паропроницаемости ткани с мембранным покрытием (Рис. 1. U=2,5 кВ) связано с воздействием ННТП на материал. При обработке в ННТП образец ткани заряжается отрицательно относительно плазмы. Отрицательный заряд поверхности создает потенциальный барьер, препятствующий попаданию на поверхность

электронов, энергия которых меньше величины барьера. Вследствие этого возле поверхности образца, образуется слой положительного заряда, в котором нарушается условие квазинейтральности. Ионы, ускоряясь в электрическом поле слоя положительного заряда, приобретают дополнительную энергию. Происходит ионная бомбардировка поверхности материала, в результате энергия ионов, поступающая на поверхность, достаточна для разрыва связей в надмолекулярной структуре материала, что приводит к появлению свободной энергии и к конформационным изменениям молекул. Взаимодействие потоков заряженных частиц, поступающих на внешнюю поверхность из плазмы, а на внутреннюю – из объема пор и капилляров, в результате пробоя последних, приводит к конформационным изменениям в полимерных материалах, из которых изготовлены мембраны.









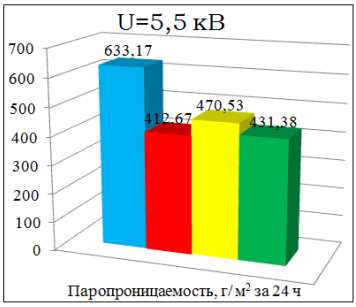


Рис. 1 – Диаграммы изменения паропроницаемости материала с мембранным покрытием «Алова» в различных режимах (а-г) до и после обработки ННТП.

Снижение значения паропроницаемости после обработки ННТП материала с мембранным покрытием (Рис. 1. U=3,5 кВ - U=5,5 кВ) вероятно связано с необратимыми изменениями и деструкцией материала.

После обработки ННТП значение паропроницаемости материала с мембранным покрытием максимально увеличилась на 20% в режиме: U=2,5 кВ, t=7 мин, газ: аргон-пропан-бутан.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллин И.Ш.* Модификация поверхности ткани с мембранным покрытием неравновесной низкотемпературной плазмой / И.Ш. Абдуллин [и др.]// Сборник тезисов Всероссийская конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2014. -Казань. Издательство КНИТУ.- 2014.- С.54-58.

2. *Абдуллин И.Ш.* Регулирование эксплуатационных свойств тканей с мембранным покрытием/ И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Вишневская, В.В. Вишневский, Н.В. Осипов// Вестник Казанского технологического университета. 2014. N 12.С. 34-36.

3. *Абдуллин И.Ш.* Ткани с мембранным покрытием / И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Вишневская, В.В. Вишневский, Н.В. Осипов// Дизайн. Материалы. Технология. 2014. №5 (35). С 25-29.

4. *Абдуллин И.Ш.* ВЧЕ-плазма в технологии изготовления трубчатых ультрафильтров/ И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин// // Вестник Казанского технологического университета. 2012. N 15. С. 63-66.

5. *Абдуллин И.Ш.* Композиционные мембраны/ И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин// Вестник Казанского технологического университета. 2012. N 15.С. 67-75.

6. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф.* Высокочастотная плазменно – струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд – во Казан. ун –та, 2000. – 348 с.

© Вишневская О.В., 2015

УДК 547.992:631.878

О.А. Аймаков,
.В. Кухар,
А. Шарипова,
А.Ш. Жанжаксина,
Р. Каипназаров,

Научно-исследовательская лаборатория «Физико-химические методы исследования биологически активныхвеществ»
КазАТУ им.С.Сейфуллина, г. Астана,
aimakov@rambler.ru

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КАЗАХСТАНСКОГО ТОРФА

В настоящее время возрастает интерес к использованию природных ресурсов, в частности, бурых углей, торфа и получения из них разнообразные экстрактивные вещества, обладающие биологически активными свойствами. Применение в аграрном секторе(животноводстве, растениеводстве, птицеводстве), медицине, ветеринарной медицине как высокоэффективные биопрепараты.

Торф содержит сложные комплексные вещества природного происхождения, таких, как гуминовые кислоты, различные макро- и микроэлементы, жизненно важные для организма аминокислоты.

Получаемые нами экстрактивные вещества из торфа, включающие в себя ряд биологически активных веществ, антибиотики, продукты метаболизма самих дождевых червей и почвенных микроорганизмов, живые почвенные микроорганизмы и применение их на практике создадут обогащение почвы азотом, фосфором и гуминовым удобрениям.

Нами в настоящее время целенаправленно проводятся научные поиски по созданию и применению гумусосодержащих препаратов нового поколения с целью влияния их на состав разных почв, улучшения плодородия почвы. Загрязнение металлами почв приводит к ухудшению их физико-химических состояний и поэтому применение в данной области новых гуминовых препаратов является актуальным.

Известно, что микроорганизмы широко применяются в современной биотехнологической практике и промышленности, поскольку являются продуцентами множества активных биологических веществ.

Целью исследований является выявление противомикробного действия в отношении бацилл, дрожжей, плесней и дерматомицетов - мицелиальных грибов, возбудителей дерматомикозов (руброфитии и трихофитии). В ходе проведения эксперимента по стандартной методике были приготовлены агар Сабуро (состав среды, глюкоза, пептон, хлорид натрия, агар), также мясо-пептонный агар(МПА) входящие в составе пептон ферментативный экстракт мясной, хлорид натрия и агар).

Проведен посев культур Trichophytoninterdigitale №5, Trichophytonrubrum №42, Phodotorullarubra №416, Penicilliumspp, Bacillusspp. №4321 методом синва. Сверху на питательные среды

укладывали бумажные диски, смоченные соответствующими БАВами: АО-47, Э-ГМ, АО-49, BAS НИМ.

Наблюдение за посевами микроорганизмов вели каждые сутки. Ввиду того, что колонии дерматомицетов обычно появляются на 3-10 сутки, а их формирование завершается к 15-25 суткам, наблюдение продолжали до 17 суток.

В результате анализа проведенные эксперименты показывают, что перечисленные выше биологически активные вещества при испытании на биологическую активность в отношении бацилл, дрожжей и дерматомицетов, а также в отношении культуры Bacillusspp., условно-патогенного штамма дрожжей Phodotorularubra №416 проявляли ярко выраженное противомикробное действие. При этом следует отметить факт проявления стойкого антибиотического действия против бацилл на протяжении 2,5 недель (период наблюдения). Это характеризует соответствующие БАВ, как стойкие препараты с выраженной биологической активностью. В то же время, фунгистатические и фунгицидные свойства в отношении дерматомицетов и банальной плесени Penicilliumspp. не установлены. Однако выявлено стимулирующее действие всех исследуемых препаратов БАВ на рост мицелиальных грибов и спорообразование у Penicilliumspp., что говорит о перспективности использования данных БАВ в микологической практике.

© Аймаков О.А., 2015

УДК 547:241.547.94:577.153

О.А.Аймаков
КазАТУ им.С.Сейфуллина, Республика Казахстан, Астана
Онысько П.П., Кальченко В.И.
Институт Органической Химии НАН Украины, Украина, Киев
aimakov@rambler.ru

ПОИСК И СОЗДАНИЕ БИОПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Известно, что производные аминофосфоновых кислот и их фосфорных аналогов проявляют чрезвычайно широкий спектр биологической активности и поэтому изучаются в последние годы особенно интенсивно.

Нами ранее были получены соли анабазина и амидоэфиры с фрагментом анабазина на основе производных эфиров кислот-, тиокислот фосфора [1-4] и изучены их биологические активности. Они проявляли антипаразитарные активности, как антигельминты, ларвициды и афициды.

В этой связи, модификация вышеназванных кислот на основе анабазина (получение соответствующих солей) является весьма перспективным направлением. Особенно перспективным является использование солей с производными фторсодержащих аминофосфоновых кислот и их фосфорных аналогов. Известно, что введение атома фтора в молекулу приводит, как правило, к существенному улучшению фармакодинамики. Это лежит в основе многих современных методов дизайна новых эффективных биопрепаратов.

В ходе исследовании нами будут затронуты синтетическим подходам к различным солям на основе анабазина и фторсодержащим аминокислотам, с целью получения ряд фосфорсодержащих производных анабазина и проявляющие широкими спектрами биологической активности.

Таким образом, в перспективе будет получен целый ряд высокоэффективных биопрепаратов на основе алкалоида анабазина.

ЛИТЕРАТУРА

1.*Аймаков О.А., Кереев Я.М.,* О возможности применения новых фосфорсодержащих алкалоидов в области ветеринарной медицины. Сборник научных трудов КазНИВИ. Алматы, том XLIX . 2000.

2.*Аймаков О.А., Мастрюкова Т.А.,* Гетерофункциональные виниловые эфиры и алкалоиды пиридинового ряда. Материалы Межд.конф. по химии фосфора, посвящ. 100-летию со дня рожд. Академика АН Украины А.В.Кирсанова, Киев, 2002.

3.*Аймаков О.А., Кереев Я.М., Сулейменов М.Ж., Ержанов К.Б.,* Испытания активности солей анабазина на протосколексах эхинококка. Сборник научных трудов КазНИВИ, Алматы, том 47, 1999.

4.*Аймаков О.А., Тойбаева К.А., Мастрюкова Т.А.,* Биологически активные аминные соли эфиров дитиокислот фосфора. Материалы Межд. Научного Семинара по химии фосфора, Кокшетау-Москва, 2000.

© Аймаков О.А., 2015

УДК 547.484

Р.М. Алиева
магистрант УГНТУ, г.Уфа
А.Ш. Сунагатуллина
канд. хим. наук, доц. УГНТУ, г.Уфа
Р.Н. Шахмаев
канд. хим. наук, доц. УГНТУ, г.Уфа
В.В. Зорин
д-р хим. наук, проф. УГНТУ, г.Уфа
biochem@rusoil.net

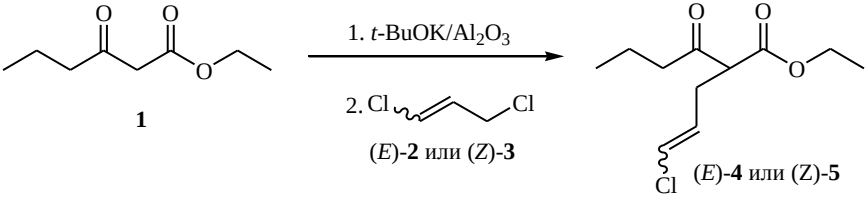
ТВЕРДОФАЗНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛ-3-ОКСОГЕКСАНОАТА ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ИЗОМЕРАМИ 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНА

Одним из наиболее эффективных методов стереонаправленного создания Csp^2- Csp^2 -связи являются реакции кросс-сочетания винилгалогенидов с металлоорганическими соединениями (реакции Сузуки, Стилле, Негиши, Кумада и др.), алкенами (реакция Мизороки-Хека) и алкинами (реакция Соногашира) [1-4]. В качестве электрофильных партнеров в органическом синтезе в подавляющем количестве случаев используются малодоступные и дорогостоящие винилиодиды и винилбромиды [5-7]. Использование винилхлоридов в реакциях кросс-сочетания ограничено их относительно низкой активностью в процессах окислительного сочетания и отсутствием надежных методов их синтеза с приемлемой изомерной чистотой. В связи с этим весьма актуальным является разработка новых методов синтеза стереохимически чистых винилхлоридов и создание эффективных методов активации Csp^2-Cl-связи в реакциях кросс-сочетания [8-12]. Ранее нами сообщалось об успешном синтезе хлорвинильных производных малонового и ацетоуксусного эфиров, используемых в синтезе биологически активных веществ[13]. В продолжение этой работы нами исследована возможность получения новых перспективных винилхлоридов на основе аллилирования этил-3-оксогексаноата индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена – крупнотоннажного побочного продукта хлорирования пропилена.

(*E*)- и (*Z*)-изомеры 1,3-дихлорпропена имеют значительную разницу в температурах кипения и эффективно разделяются ректификацией [14]. Индивидуальные стереоизомеры 1,3-дихлорпропена обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения с сильными СН-кислотами по аллильному положению в присутствии даже относительно слабых оснований [13].

При взаимодействии этил-3-оксогексаноата (**1**) с эквимолярным количеством (*E*)- или (*Z*)-изомера 1,3-дихлорпропена (**2** или **3**) в условиях межфазного катализа в присутствии K_2CO_3 образуются монозамещенные (*E*)- или (*Z*)-изомеры этил-2-бутирил-5-хлорпент-4-еноата(**4** или **5**) и в существенном количестве их дизамещенные производные (до 30-40 %). С целью повышения выхода целевых продуктов **4** и **5** нами были апробированы известные методы моноалкилирования β-дикарбонильных соединений применительно к исследуемым субстратам. Проведение аллилирования этил-3-оксогексаноата (**1**) в присутствии солей кобальта [15] и Bu_4NF [16] не привели к существенному повышению селективности реакции, однако при осуществлении реакции в твердой фазе [17] в отсутствие растворителя образование диаллилированных продуктов

практически не наблюдалось. Установлено, что взаимодействие этил-3-оксогексаноата (**1**) с (*E*)- или (*Z*)-изомерами 1,3-дихлорпропена (**2** или **3**) на поверхности Al_2O_3, импрегнированной *t*-BuOK, приводит к моноаллилированным продуктам **4** и **5** с выходами 81 и 79 % соответственно, при этом количество диаллилированных продуктов не превышает 3 %. Оптимальным является 12-кратный избыток Al_2O_3 (по массе) по отношению к субстрату. При снижении загрузки Al_2O_3 наблюдается резкое снижение селективности процесса. Использование в качестве основания EtONa или замена Al_2O_3 силикагелем приводит к некоторому падению выходов моноаллилированных продуктов **4** и **5**. Твердофазное аллилирование протекает с высокой стереоселективностью, изомерная чистота продуктов **4** и **5** превышает 99 %.



1

(*E*)-**2** или (*Z*)-**3**

(*E*)-**4** или (Z)-**5**

Структура, стереохимическая индивидуальность и конфигурация заместителей винильной группировки полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерной особенностью монозамещенных продуктов (**4**, **5**) является наличие в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C сигналов метиновой группы в области 3.5 и 57-58 м.д. соответственно. Надежным доказательством пространственной конфигурации заместителей при двойной связи служит КССВ винильных атомов водорода, равная 13.2 и 7.2 Гц для (*E*)-(**4**) и (*Z*)-(**5**) изомеров соответственно. Кроме того, в спектре ЯМР ^{13}C соединения (*E*)-(**4**) аллильному С-атому соответствует сигнал при δ29.16 м.д., тогда как в спектре его (*Z*)-аналога (**5**) он смещен на ~ 4 м.д. в более сильное поле (25.47 м.д.).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH, 2004. – 916 p.

2. *Jeffery T.* // Advances in Metal-Organic Chemistry. 1996. Vol. 5. P. 153.

3. *ШахмаевР.Н., ИшбаеваА.У., ЗоринВ.В.*Pd-катализируемыйсинтез 1-[(2E,4E)-додека-2,4-диеноил]пиперидина // Изв. высшихучебныхзаведений. Хим. и хим. технол. 2011. Т. 54, №10. С. 97.

4. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.*Fe-катализируемый синтез циннаризина // ЖОрХ. 2015. Т. 51, №1. С. 98.

5. *Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.*

Стереонаправленный синтез 1-[(2*E*, 4*E*)-дека-2,4-диеноил]пиперидина // БХЖ. 2010. Т. 17, №3. С. 53.
6. *Шахмаев Р.Н., Чанышева А.Р., Ишбаева А.У., Вершинин С.С., Зорин В.В.*Интенсификация реакций арилирования активированных олефинов 4-бромацетофеноном с использованием микроволнового излучения // ЖОрХ. 2010. Т. 46, №3.С. 459.
7. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscince, 2002. – 3424 p.
8. *ШахмаевР.Н., СунагатуллинаА.Ш., ЗоринВ.В.*Новыйподходксинтезуэтил-(4*E*)-алкеноатов // ЖОХ. 2013. Т. 83, №11. С. 1819.
9. *СунагатуллинаА.Ш., ШахмаевР.Н., ЗоринВ.В.* Pd-Cu-Катализируемыйсинтез N-(2*E*,4)- и N-(2*Z*,4)-ениновыхциклическихаминов // ЖОрХ. 2013. Т. 49, №5. С. 747.
10. *СунагатуллинаА.Ш., ШахмаевР.Н., ЗоринВ.В.*Синтезэтил-(4E)-тридец-4-ен-6-иноата // ЖОХ. 2013. Т. 83, №1. С. 156.
11. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Стереонаправленный синтез аллиламинов на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с реактивами Гриньяра. Синтез нафтифина // ЖОрХ. 2014. Т. 50, №3. С. 334.
12. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.*Fe-катализируемый синтез (4*E*)-тридец-4-ен-1-илацетата – полового феромона томатной моли (*Keiferialycopersicella*) // ЖОрХ. 2013. Т. 49, №5. С. 687.
13. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Филиппова Е.А., Зорин В.В.* Алкилирование ацетоуксусного эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа // БХЖ. 2013. Т. 20, №1. С. 45.
14. *Тахаутдинова А.У., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.* Реакции нуклеофильного замещения с участием (*E*)- и (*Z*)-1,3-дихлорпропена // БХЖ. 2010. Т. 17, №3. С. 39.
15.*Gonzalez A., Guell F., Marquet J., Moreno-Manas M.* Alkylation of β-diketones through their Co(II), Co(III) and Zn(II) complexes. 1-Bromoadamantane as alkylating agent // Tetrahedron Lett. 1985. Vol. 26. P. 3735.
16. *Clark J.H., Miller J.M.* Hydrogen bonding in organic synthesis. Part 6. *C*-Alkylation of β-dicarbonyl compounds using tetra-alkylammonium fluorides // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1977. P. 1743.
17. *Ranu B.C., Bhar S.* Surface-mediated solid-phase reaction. Part 2. Highly selective mono- and di-*C*-alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds on the surface of alumina // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1992. P. 365.

© Р.М. Алиева, 2015

УДК 574.4:1.1.

А.В.Апаева
магистрант БашГУ, г.Уфа
Э.Т.Ямансарова
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г.Уфа

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭКСТРАКЦИЮ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЗЕЛЕНОЙ МАССЫ ГРЕЧИХИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ЭКСТРАГЕНТОВ

Гречиха посевная является не только ценной пищевой культурой, но и служит сырьем в фармацевтической промышленности для извлечения из ее зеленой массы рутина.

В настоящее время реализуется способ экстракции рутина из этого сырья путем мацерации в 70%-ном водном этаноле. Перспективным направлением в этой области является двухфазная экстракция[1]. Она позволяет извлекать комплекс флавоноидов.

Целью нашей работы являлось исследование влияния ультразвука на процесс экстрагирования флавоноидов из надземной части гречихи в условиях двухфазной системы экстрагентов.

Генерирование ультразвука осуществляли на приборе «Ультразвуковой генератор И10-1.5» (рабочая частота 22 КГц, насадка – цилиндрический волновод). Экстракцию проводили в отсутствие и при облучении ультразвуком смесью взаимно нерастворимых растворителей разной полярности, где гидрофильной фазой являлся 70%-ный водный этанол. В качестве гидрофобных растворителей использовали хлороформ, бензол, гексан. Влияние ультразвукового облучения на полноту выделения флавоноидов из зеленой массы гречихи изучали при использовании двухфазной системы экстрагентов.

Содержание флавоноидов определяли фотоколориметрически по реакции образования комплекса с хлористым алюминием в пересчете на рутин, выход экстракта определяли гравиметрически.

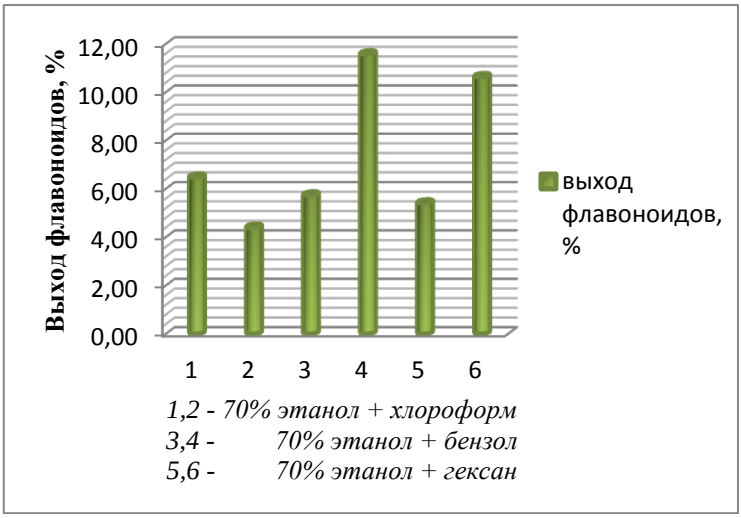


Рис.1. Зависимость выхода флавоноидов от природы гидрофобной фазы в условиях двухфазной системы экстрагентов и ультразвукового облучения.

Нами было показано, что проведение двухфазной экстракции без облучения ультразвуком позволяет извлекать флавоноиды с выходом 5.72%, 5.39% и 4.38% соответственно из зеленой массы гречихи при использовании смеси 70%-ного этанола и бензола, 70%-ного этанола и гексана, 70%-ного этанола и хлороформа в течение 180 минут.

При сравнении эффективности различных вариантов экстракции флавоноидов из травы гречихи выявлено, что облучение ультразвуком (время облучения составляло 2 минуты) повышает содержание флавоноидов в экстракте до 11% и в 100 раз позволяет сократить время обработки по сравнению с традиционным методом экстракции.

Однако выход экстракта уменьшается при облучении ультразвуком. Оказалось, что в этих условиях наибольший выход экстракта из зеленой массы гречихи наблюдается при использовании смеси 70% этанол – бензол (1:1) и составляет 14.5%.

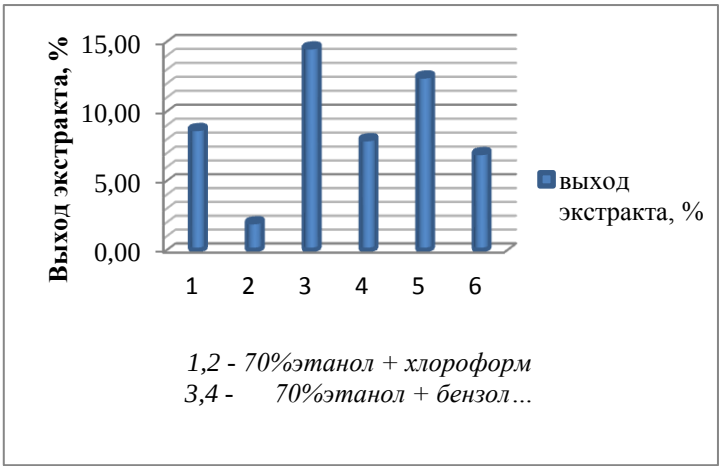


Рис.2. Зависимость выхода экстракта от природы гидрофобной фазы в условиях двухфазной системы экстрагентов и ультразвукового облучения.
*1, 3,5 – экстракция без ультразвукового облучения;
2, 4, 6 – экстракция в присутствии ультразвукового облучения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Каухова И.Е.* Теоретические и экспериментальные основы разработки эффективных ресурсосберегающих технологий лекарственных средств растительного происхождения: автореф. дис. д-ра фармац. наук. – СПб., 2007. – 48 с.

© Апаева А.В., 2015 г.

УДК 574.4:1.1.

А.В.Апаева
магистрант БашГУ, г.Уфа,
Э.Т.Ямансарова
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г.Уфа

ТРАВА ГРЕЧИХИ ПОСЕВНОЙ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА РУТИНА

В настоящее время особое место на фармацевтическом рынке занимают лекарственные препараты растительного происхождения, содержащие флавоноиды. Одним из важнейших свойств флавоноидов является способность повышать прочность стенок капилляров (Р -

витаминная активность) за счет антиоксидантного действия. Наиболее ярким представителем в данной группе веществ является рутин, относящийся к группе витамина Р. Важно также отметить, что рутин обладает не только выраженным капилляроукрепляющим, но и антиоксидантным, гепатопротекторным действием.

К перспективным источникам получения флавоноидных препаратов, в том числе рутина, можно отнести траву гречихи посевной (FagopyrumsagittatumGilib.), широко культивируемой в Российской Федерации.

Целью данной работы являлось исследование перспективности травы гречихи посевной в период бутонизации для извлечения флавоноидов, в том числе рутина.

Исходным сырьем служила зеленая масса гречихи без бутонов. Извлечение проводили с поомщью интенсивных методов экстракции – используя двухфазную систему экстрагентов при облучении ультразвуком. В результате проведенных исследований травы гречихи посевной установлено, что применение вышеуказанных условий выделения в сочетании с УЗО позволяет повысить содержание флавоноидов в экстракте в два раза (до 11 %).

По физическим характеристикам и хроматографической подвижности выделенное вещество соответствует ГСО рутина. Содержание его определяли путем дробной экстракции из сухого суммарного экстракта, которое составило 0.5% в пересчете на воздушно-сухое сырье.

Таким образом, данное сырье может быть использовано в качестве источника для получения импортозамещающих флавоноидных препаратов, так и в качестве отечественного источника рутина.

© Апаева А.В., 2015 г.

УДК 541.64:542.971.2

Э.Р. Атнабаева
аспирант БашГУ, г.Уфа
elen3007@yandex.ru
С.В. Бусалкина
магистрант БашГУ, г.Уфа
М.И. Абдуллин
д-р. хим. наук, проф., БашГУ, г. Уфа
А.Б. Глазырин
канд.техн. наук, доцент, БашГУ, г. Уфа
Р.М. Султанова
д-р. хим. наук, доцент, УфИХ, г. Уфа

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ГРУППЫ

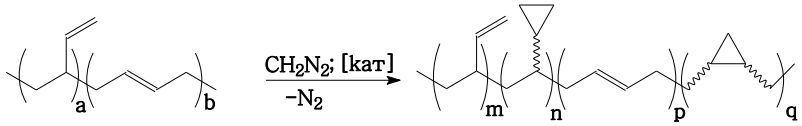
Одним из способов получения новых функционализированных полимерных продуктов на основе доступных промышленных полимеров является химическая модификация. Вариантом химической модификации полимеров является каталитическое циклопропанирование карбенами ненасыщенных полимеров. Это обуславливает возможность получения полимеров с высокими физико-механическими и адгезионными свойствами, которые могут найти применение в технике.

Перспективным объектом модификации является синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ), в составе макромолекул которого имеются боковые группировки с реакционноспособными С=С-связями.

Цель настоящей работы - синтез нового ряда полимерных продуктов, содержащих в макромолекулах незамещенные циклопропановые группы, каталитическим циклопропанированием синдиотактического 1,2-ПБ диазометаном, а также изучение некоторых физико-химических свойств модифицированных полимеров.

Для химической модификации использовали синдиотактический 1,2-ПБ марки JSRRB-830 со следующими характеристиками: M_n = 65Ч10^3, содержание звеньев 1,2-полимеризации 84% , остальное 1,4- звенья. В качестве катализаторов циклопропанирования использовали: трифлаты меди - $Cu(OTf)_2$ и $Cu(OTf)\cdot 0{,}5\ C_6H_6$, ацетат палладия $Pd(OAc)_2$ и ацетилацетонат палладия $Pd(acac)_2$.

Циклопропанирование 1,2-СПБдиазометаном проводили в хлористом метилене в присутствии металлокомплексного катализатора при температуре 0-5 єС при интенсивном перемешивании.



Структура полученных продуктов была установлена методами ЯМР^{13}С, а также двумерной корреляционной спектроскопии COSY (H-H), COSY (C-H).

Установлено, что при использовании соединений меди образуются полимеры, содержащие циклопропановые группы как в звеньях 1,2- , так и 1,4- полимеризации со степенью функционализации 11-14%., тогда как при использовании соединений палладия только в 1,2-звеньях полимеризации со степенью функционализации до 67%.

Методом ТГА показано, что все изученные полимерные продукты характеризуются относительно высокой термической стабильностью на

воздухе, хотя и уступают по этому показателю исходному 1,2-ПБ. Температура начала разложения $T_н$ циклопропанированного 1,2-ПБ (α =11%) на 30˚С ниже аналогичного показателя для немодифицированного 1,2-ПБ.

Термический распад модифицированных ПБ сопровождается экзотермическим эффектом, причем наличие в структуре макромолекул циклопропановых колец сильно влияет на характер процесса и величину теплового эффекта. Суммарная величина теплового эффекта ΔH, наблюдаемого при деструкции циклопропанированного ПБ в области температур от $T_н$ до 500˚С, возрастает с увеличением степени модификации полимера. Последнее свидетельствует о том, что модификация ПБ циклопропановыми группами позволяет превращать полидиен в полимерный продукт с существенно более высокой энергоемкостью, чем исходный полимер.

Повышенная энергонасыщенность циклопропанированного ПБ является характерной особенностью синтезированного ряда полимерных продуктов и представляет интерес с точки зрения создания энергоемких композиций, материалов и изделий на их основе.

© Атнабаева Э. Р., 2015

УДК 678.1; 544.7; 615.40:54

М.С. Бабаев
Ю.С. Чернышева
магистрант БашГУ, г. Уфа
b.marat.c@mail.ru

О ВОЗМОЖНОСТЯХ РЕГУЛИРОВАНИЯ РАЗМЕРОВ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИАЛЛИЛ- N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с ионогенными мономерами, какими как ненасыщенные карбоновые кислоты, приводит к образованию полиамфолитов (ПА), содержащих как катионные, так и анионные группы в полимерной цепи.

Цель работы заключается в установлении закономерностей формирования полимер-коллоидных комплексов на основе сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой (АМАХ-МК) и додецилсульфата натрия. Исследованы закономерности образования ПКК при изменении степени нейтрализации СООН групп в составе сополимера АМАХ-МК гидроксидом натрия. Показано, что

влияние нейтрализации COOH групп проявляется с одной стороны в уменьшении лиофилизирующей способности ПА и с другой стороны в ослаблении кооперативных взаимодействий ПАВ-ПА. Показана возможность регулирования фазовых переходов системы при взаимодействии ПАВ – ПА изменением ионной силы раствора и степени нейтрализации COOH групп в составе сополимера АМАХ-МК. Анализы (измерения, расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Республики Башкортостан молодым ученым и молодежным научным коллективам научных учреждений (договор с АН РБ № 4, 2015 г.).

© Бабаев М.С., 2015

УДК 574.64: 597.442

Р.Ф. Багаутдинов
магистрант 2 г.о. БашГУ, г. Уфа,
Н.Д. Рябцева
канд. биол. наук, доц. БашГУ, г. Уфа,
В.С. Никитина
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г. Уфа
bagautdinovramz@gmail.com

ПОИСК СОРБЕНТОВ И СПОСОБОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТЬ

Создание ассоциаций нефте- и углеводородоксляющих микроорганизмов, иммобилизованных на различных носителях, одно из необходимых направлений исследований, разрабатывающих биотехнологические приемы и способы повышения эффективности процессов деструкции нефтепродуктов в природных водоемах, а также загрязненных нефтью земель сельскохозяйственного использования.

Носитель микроорганизмов, способный к сорбции нефтяных углеводородов, сохраняет и поддерживает прикрепленные клетки в жизнеспособном состоянии в течение длительного времени и защищает их от неблагоприятных условий внешней среды, что увеличивает эффективность нефтедеструкции [1-3].

Известен биопрепарат [4] для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов, в котором субстратом-носителем является сферозола. (полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы). Иммобилизация испытана на аэробных нефтеокисляющих

микроорганизмах (*Bacillus cereus, B. subtilis, Actinomycesgriseus, Act. glaucus, Pseudomonas fluorescens, Ps. mesentericus, Ps. denitrificans, Arthrobacter globiformis*), использованы минеральный питательный субстрат и нормальные парафины от С12 до С18. Данный биопрепарат был испытан в модельных экспериментах по очистке нефтезагрязненной воды с концентрацией нефти 3% мас. Препарат вносили в концентрации 1,0 г/л. Биодеградация нефти за 30 суток в воде составила 90%. В результате исследований [5] процесса непрерывной очистки сточных вод с 1% нефти наиболее эффективными в качестве носителей оказались капроновые ершики с иммобилизованной ассоциацией *Rhodococcus erythropolis* AC-1339D и *Fusarium species* №56 по сравнению с пенопластом, керамзитом и ресорбом и степень очистки составляла 99,99% через 2 дня. Способность деградировать сырую нефть и различные нефтепродукты углеводородокисляющими родококками *Rhodococcus sp.* F92, иммобилизованными на полиуретановой пене была показана в работе [6]. В отношении предельных нефтяных углеводородов (0,5%) свободные и иммобилизованные клетки проявляли одинаковую активность и деградировали до 90% углеводорода в течение 1 недели. Авторы [7] в качестве носителя предлагают использовать смесь торфа, бентонита и альгината (2г/2,9г/0,1г). Торф благодаря большой площади поверхности является подходящим носителем для иммобилизации углеводородокисляющих бактерий. Бентонит необходим для снижения кислотности торфа (до pH=6,5) и поддержания жизнеспособности микроорганизмов. Альгинат натрия способствует увеличению сорбции нефтепродуктов и иммобилизации бактерий. В качестве нефтедеструкторов использовали культуры *Acinetobacter sp., Gordonia sp., Rhodococcus sp.* Степень биодеградации дизельного топлива (10 г/л) за 5 дней составила 51%.

Ряд исследований показал, что некоторые твердые носители, такие как глинистые минералы, способны стимулировать рост углеводородокисляющих бактерий и повышать биодеградацию органических соединений. Глинистые минералы встречаются повсеместно в окружающей среде, нетоксичны и экономически доступны для промышленности. В [8] степень биодеградации нефти (200мг/л) иммобилизованными на монтмориллоните углеводородокисляющими бактериями за 60 дней составила 72%. Иммобилизация дрожжей *Candida tropicalis* на пшеничные отруби и гравий способствовала биодеградации дизельного топлива. На 7 сутки эксперимента степень биодеградации составила 98%, в то время как степень биодеградации свободными клетками достигла лишь 80% [9]. В работе [10] исследован потенциал хлопьев хитина и хитозана, полученных из отходов креветок, в качестве

материала-носителя для нефтедеструкторов - штамм *Rhodococcus corynebacterioides* AY157677. Степень биодеградации за 15 суток составила 62% (концентрация нефти снизилась с 0,65 мг/л до 0,25 мг/л). Известен биопрепарат «Морской снег» [11], в котором впервые предложено использовать микромицеты *Fusarium u Trichoderma* в качестве носителя и подкормки для микроорганизмов, а также как сорбент нефти. Эффективность очистки морской воды от нефти (2%) в присутствии данного препарата составила 75% за 7 суток.

Важным является выбор матрицы для иммобилизации микроорганизмов-нефтедеструкторов, и определение метода иммобилизации. Имеющиеся в настоящий момент методы иммобилизации клеток подразделяются на механические (включение в гель, мембрану), физические (адсорбция, агрегирование), химические (связывание бифункциональными реагентами) [12].

Иммобилизацию клеток путем включения в различные гели, мембраны, волокна относят к механическим методам. Включение основано на неспецифическом осаждении (коллаген, агар, полистирол, хитозан, желатина, каррагинан), ионном образовании геля (A1- и Са-альгинаты), полимеризации (полиакриламид, фоточувствительные полимеры). Клетки, включенные в полиакриламидный, Са-альгинатный и каррагинановый гели, могут сохранять свою жизнеспособность и в присутствии питательной среды (инкубация в питательной среде), размножаться в приповерхностных слоях гелей [13]. Этот прием позволяет в значительной мере стабилизировать ферментативную активность иммобилизованных клеток и повысить активность иммобилизованной системы в целом.

Метод адсорбции на поверхности материала носителя является одним из наиболее простых и доступных способов иммобилизации микробных клеток. Адсорбция исключает применение токсичных для клеток соединений и позволяет сохранить или повысить жизнеспособность микроорганизмов. Адсорбция бактериальных или дрожжевых клеток зависит от химической природы поверхности клеточной стенки, которая имеет в своем составе пептиды, диаминопимелиновую кислоту, гексозамины, обеспечивающие ионное взаимодействие с используемым носителем.

Химический метод основан на образовании ковалентных связей с активированным носителем, на поперечной сшивке клеток за счет активных групп аминокислот и других соединений в клеточной стенке с бифункциональными реагентами [14].

Иммобилизованные культуры нефтедеструкторов являются весьма перспективными материалами для ликвидации аварийных нефтеразливов и очистки сточных вод нефтегазового комплекса. Поиск эффективных

материалов для сорбции и деградации нефти и нефтепродуктов является в настоящее время актуальным.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Жукова О.В., Морозов Н.В.* Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями – сорбентами при снятии локального нефтяного загрязнения // ВЕСТНИК ТГГПУ. - 2010. №3(21).

2. *Дядечко В.Н., Нестеров И.И., Толстокорова Л.Е. и др.* Способ очистки воды и почвы от нефтяных загрязнений. Патент 1428809 // Б.И. – 1988. – №37.

3. *Морозов Н.В., Хуснетдинова Л.З., Жукова О.В.* Использование иммобилизованных на органическом сорбенте нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти. Технические науки, 2011-578-579с.

4. Патент 2361686 Российская Федерация, МПК B09C1/10, C02F3/34, C12N1/26. Биопрепарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов / *Сваровская Л.И., Писарева С.И., Алтунина Л.К.,* заявитель и патентообладатель Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук - № 2007130911/13; заявл. 13.08.2007; опубл. 20.02.2009

5. *Филиппов В.Н., Хлесткин Р.Н., Зиновьев А.П.* Биологический блок установки комплексной очистки локальных стоков // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. - №2. – С.116-120.

6. *Eugene Quek, Yen-Peng Ting, Hai Meng Tan.* Rhodococcus sp. F92 immopbilized on polyurethane foam shows ability to degrade various petroleum products // Bioresource Technology. – 2006. – V.97. - №1. – P. 32-38.

7. *Young-Chul Leea, Hyun-Jae Shinb, Yeonghee Ahnc, Min-Chul Shind, Myungjin Leed,, Ji-Won Yanga.* Biodegradation of diesel by mixed bacteria 94 immobilized onto a hybrid support of peat moss and additives: A batch experiment //Journal of Hazardous Materials. – 2010. –V. 183. - P. 940–944.

8. *Preethy Chandran Nilanjana Das*. Degradation of diesel oil by immobilized Candida tropicalis and biofilm formed on gravels // Biodegradation. – 2011. V. 22. P. 1181–1189.

9. Патент 2327649 Российская Федерация, МПК C02F 3/34, C12N1/26, Способ получения биопрепарата для восстановления водоемов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами / *Скребняк Е.А., Ботвинко И.В., Винокуров В.А., Малахова Д.В.,* патентообладатель Скребняк Е.А. ООО «Океан Биосистема» - № 2006117416/13; заявл. 23.05.2006; опубл. 20.09.2006

10. *Скребняк Е. А., Терехова В.А., Федосеева Е.В., Ботвинко И.В., Винокуров В.А.* Биопрепарат «Морской снег» для восстановления акваторий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, и его экотоксическая

оценка // Экология и промышленность России. – 2008. – сентябрь. – С. 42-44.
11. Patent US20090258051 Microbes encapsulated within crosslinkable polymers/ *Chidambaram Devicharan; Liu Ying; Rafailovich Miriam H.,* Brookhaven Science Associates, LIc – US 12/420, 08; 08. 04.2009; 15.10.2009.
12. *Войшвилло, Н.Е.* Методы иммобилизации клеток // Иммобилизованные клетки микроорганизмов. -Пущино: Изд-во отдел научно-технической информации НЦБИ, 1978. -С. 36-46.
13. *Губницкий, Л.С.* Современные микробиологические способы получения некоторых органических кислот / Л.*С. Губницкий, В.И. Яковлева, А.К. Арен* // Прикладная биохимия и микробиология. 1981. - Т. 17. - С.797-805.
14. *Скрябин, Г.К.* Иммобилизованные клетки микроорганизмов / *Г.К. Скрябин, К.А. Кощеенко* // Биотехнология. М.: Наука, 1984. - С.70-72.

© Багаутдинов Р.Ф., 2015

УДК 615.36:547.454 012

Л.А. Бадыкова
канд.хим.наук, н.с. УфИХ РАН, г.Уфа
badykova@mail.ru
Р.Х. Мударисова
канд.хим.наук, с.н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
mudarisova@anrb.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

Создание новых лекарственных средств является одной из актуальных задач современной фармацевтической химии. Медицинские пленки на основе поливинилового спирта (ПВС), содержащие наряду с лекарственными препаратами, природные биоактивные молекулы, в этом отношении достаточно перспективны [1]. Такие терапевтические системы можно успешно использовать в офтальмологии как глазные лекарственные пленки (ГЛП) с дозированной и контролируемой подачей физиологически активных соединений в ткани глаза.

В качестве природного компонента был выбран флавоноид дигидрокверцетин (ДГК). Он является мощным антиоксидантом растительного происхождения, проявляющим Р-витаминную активность, также влияет на ферментные системы и проявляет сродство к фосфолипидным компонентам клеточных мембран. Применяется в клинической практике для лечения сердечных и легочных заболеваний,

оказывает капилляропротективное, радиопротекторное, дезинтоксикационное, противоотечное действия, входит в состав разнообразных лекарственных средств, биологически активных и пищевых добавок [2]. В связи с широким спектром своей биологической активности ДГК представляет большой интерес для медицинского применения.

Целью данной работы является разработка и изучение глазных лекарственных пленок на основе ДГК и ПВС с антибактериальным препаратом моксифлоксацином (МКФ). Моксифлоксацин – новый 8-метоксихинолон, представитель IV поколения фторхинолонов с широким спектром действия и значительной активностью в отношении грамположительной и грамотрицательной аэробной микрофлоры, анаэробов и внутриклеточных возбудителей.

Эксперименты показали, что при взаимодействии ДГК с ПВС и моксифлоксацина с ПВС происходит образование молекулярных комплексов. Спектрофотометрическими методами определен их состав, равный 1:1. Подсчитаны константы устойчивости продуктов реакции (табл. 1).

Таблица 1

Константы устойчивости комплексов в водной среде

Комплекс	$\beta_к \cdot 10^{-5}$, л /моль
ПВС-ДГК	3.8
ПВС-МКФ	0.8
ДГК-МКФ	4.0

Исследование кинетических закономерностей реакции комплексообразования в системе ПВС- флавоноид –МКФ показало, что по мере увеличения времени реакции вид кинетических кривых практически не меняется, что говорит об образовании стабильных комплексов. Образование комплексов подтверждается сравнением ИК спектров исходных веществ и полученных соединений. В спектре комплексов ПВС+флавоноид наблюдается смещение максимумов поглощения ОН-групп и эфирных связей С-О гликозида. Кроме того, происходит изменение контура и смещение максимума поглощения валентных колебаний ароматического кольца флавоноида. Это может говорить об образовании межмолекулярных водородных связей за счет кислородсодержащих групп компонентов комплекса.

При оптимизации условий получения ГЛП были исследованы пленки на основе ПВС и МКФ и пленки на основе ПВС и ДГК с МКФ. Оптимальное содержание ПВС составило 0.04 г на 1 $см^2$, ДГК – 0.008 г. Содержание МКФ в одной пленке 0,25 мг. Исследования на модельных

пленках показали, что ГЛП на основе ПВС с ДГК обладает более выраженным пролонгирующим эффектом (табл. 2).

Таблица 2

Высвобождение моксифлоксацина из модельных пленок

Время, ч	Выход МКФ, мг	
	ПВС	ПВС+ДГК
0.16	0.08	0.04
0.5	0.19	0.09
1.0	0.22	0.12
5.0	0.23	0.17
8.0	0.25	0.19

Таким образом, получены новые полимерные пленки для глазной хирургии на основе поливинилового спирта с дигидрокверцетином и моксифлоксацином. Проведенные испытания фармакологической активности показали, что данные ГЛП приводят к выраженному пролонгированию действия МКФ и в значительной степени увеличивают проникновение препарата в ткани и жидкости глаз, обеспечивая необходимую терапевтическую концентрацию во время лечения. Здесь полимерная основа является не только носителем лекарственного вещества, но и действующим агентом. Введение в клиническую практику данных пленок позволит повысить эффективность профилактики и лечения послеоперационного воспаления без побочного эффекта. Такие пленки полностью биодеградабельны и неаллергенны.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Мударисова, Р.Х., Бадыкова, Л.А., Азаматова, Г.А. и др.* Полимерные глазные пленки на основе поливинилового спирта и арабиногалактана с левофлоксацином. // ЖПХ. 2013. Т. 86. №4. С. 650.

2. *Рогожин, В.В., Перетолчин, Д.В., Рогожина, Т.В*. Исследование физико-химических свойств дигидрокверцетина. // Изв. ВУЗов. Прикл. химия и биотехнология. 2012. №1. С. 68.

© Мударисова Р.Х., 2015

УДК 544.7

В.Ж. Бикулова
канд. хим. наук, доцент БКИ
Ф.М. Латыпова
канд. хим. наук, доцент УГУЭС
Л.Р.Мухаметдинова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Актуальной задачей с точки зрения охраны окружающей среды является очистка сточных вод от ряда специфических загрязнителей. К числу таких загрязнителей относятся тяжелые металлы (железо, цинк, кадмий и др.), токсичность которых обусловлена кумулятивными свойствами – способностью накапливаться в организме животных и человека, что негативно отражается на жизнедеятельности. Среди методов очистки сточных вод от тяжелых металлов важнейшими являются адсорбционные процессы, широко используемые в промышленности и связанные с использованием эффективных адсорбционных материалов, среди которых следует выделить сорбенты на основе природного сырья, как наиболее доступные и дешевые. Для исследований была взята глина Куганакского месторождения и отходы Учалинского горно-обогатительного комбината.

С целью определения физико-химических свойств сорбентов проводили исследования химического состава фотометрическим методом. Наряду с химическим составом определяли структурно-сорбционные характеристики: удельную поверхность, общий объем пор, сорбционную емкость. Экспериментально был установлен состав и условия получения оптимального модифицированного сорбента, проведены микроскопические исследования оптимального образцасорбента, прокаленного при 900°С с соотношением глина модификат (1:1) до и после очистки модельного раствора.

Результаты исследования показывают, что структура неотработанной породы обломочная, неравномерно-зернистая, состоит из обломков различной размерности (от 0,01 до 0,2 мм) среди которых преобладают обломки сегрегационные срастания рудного минерала (магнетит). Чаще всего форма индивидов округлая, иногда встречается слобо-ограненные обломки кубического габитуса, вероятнее всего представленные пиритом. Здесь же присутствуют ксеноморфные округлые обломки кварца близкой размерности и обломки, сложенные чешуйчатым агрегатом, которые вероятнее всего являются перекристаллизованным материалом, первично представляющим собой глинисто-гидрослюдистое вещество.

Для исследования сорбционных характеристик модифицированного сорбента по извлечению ионов Fe^{3+},Zn^{2+}, Cd^{2+} готовили модельные растворы.Важной состовляющей адсорбционных процессов является сорбционная емкость, которая влияет на расход используемых сорбентов и связанные с ней кинетические характеристики, среди которых мы рассматривали энергию сорбционного взаимодействия.

Энергию сорбционного взаимодействия определяли графическим методом с помощью построения изотерм адсорбции в координатах:

$$\ln C_p = f(1/T).$$

Для этого вначале были построены изотермы адсорбции металлов при трех разных температураха)Fe^{3+} б) Zn^{2+} в)Cd^{2+}

В точках пересечения изотермы адсорбции с горизонтальной линией на уровне Е = 0,07 моль/г для Fe^{3+}Е = 0,04 моль/г для Zn^{2+}Е = 0,006 моль/г для Cd^{2+}опустили перпендикуляр на ось О-Х, затем определили значение C_p в точках пересечение перпендикуляра с осью О-Х и вычислили значение $\ln C_p$в данной точке. Результаты вычислений представлены в таблице.

	Fe^{3+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}		
№ точки	C_p	$\ln C_p$	1/T	C_p	$\ln C_p$	1/T	C_p	$\ln C_p$	1/T
C_1	0,05	-2,995	3	0,05	-2,995	3	0,08	-2,526	3
C_2	0,1	-2,303	3,2	0,09	-2,408	3,2	0,21	-1,561	3,2
C_3	0,25	-1,386	3,4	0,15	-1,90	3,4	0,48	-0,734	3,4

После вычисления значений $\ln C_p$ и 1/T построен график зависимости $\ln C_p = f(1/T)$. По графикамнаходим tgα:

Для ионов Fe^{3+}:tgα = - 0,004
Расчетные значения энергии адсорбции
Q = tgα • R = -33,44кДж/моль

Для ионов Zn^{2+}:tgα =- 0,0027
Расчетные значения энергии адсорбции

$Q = tg\alpha \cdot R = -0{,}0027 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 = -22{,}45$кДж/моль

Для ионов Cd^{2+}:tgα = 0,0045
Расчетные значения энергии адсорбции
Q = tgα • R= -37,25кДж/моль

Расчетные значения энергии адсорбции составляют -33,44 кДж/моль для ионов Fe^{3+}, -22,45 кДж/моль для ионов Zn^{2+}, и -37,25 кДж/моль для ионов Cd^{2+}, при этом следует отметить, что наилучшие адсорбционные свойства сорбент проявляет в отношении ионов железа и кадмия, у которых

энергия сорбции имеет меньшее значение. Увеличение значений энергии адсорбции в ряду ионов кадмия, железа и цинка сопостовимо с изменением значений их электродных потенциалов (-0,40В для ионов кадмия; -0,44В для ионов железа; -0,76В для ионов цинка). Полученные данные характеризуют специфический характер процесса сорбции тяжелых металов модифицированным сорбентом.

© Бикулова В.Ж., 2015

УДК 544.7: 547.917

Р.Р.Билялова
Магистрант БашГУ, г. Уфа
Э.Т.Ямансарова
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г. Уфа

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИСАХАРИДОВ

Полисахариды к их производные нашли широкое применение в биотехнологии, пищевой, косметической и других отраслях промышленности и все большее значение приобретают в медицине и фармации. Введение в их молекулы карбонильных, карбоксильных, сульфатных, фосфатных и других функциональных групп и низкомолекулярных фрагментов приводит к созданию ценнейших лекарственных препаратов (например, лакрисин, полифер, поликапран, терридеказа, стрептодеказа и другие). Поэтому модификация биологически активных веществ полисахаридами, например, химическая фиксация лекарственных субстанций на полисахаридной матрице, позволяет создавать пролекарства, новые препараты пролонгированного действия с низкой токсичностью и необходимым балансом липофильно-гидрофильных свойств.

Природный полимер крахмал имеет уникальные свойства, а его производные во многих областях применения могут конкурировать с производными целлюлозы, особенно, если учесть, что крахмал получают из ежегодно возобновляемого сырья(картофель, кукуруза, рожь) в отличии от целлюлозы, выделяемой из древесины, минимальный срок созревания которой даже для быстрорастущей древесины составляет 18–20 лет.

Путем химической модификации крахмала получено большое число простых и сложных эфиров крахмала, а также привитых сополимеров крахмала, обладающих практически ценными, а в отдельных случаях и уникальными свойствами.

Даже беглый обзор публикаций и патентов по синтезу и применению производных крахмала свидетельствуют о значительном интересе исследователей и крупнейших фирм к производным крахмала, многие из которых производят значительный ассортимент модифицированных крахмалов для различных областей применения.

Наряду с модификацией гидроксильных групп глюкозного цикла в макромолекуле крахмала путем нуклеофильного замещения атома водорода существует целый ряд методов изменения углеродного скелета полимера. В первую очередь – это окислительные превращения по 2,3 – диольным группам в пиранозном цикле.

Окисленные крахмалы вырабатывают с применением перманганата, гипохлорита, перекисей, йодной кислоты. Крахмал окисляют в водных суспензиях и полусухой. Окисленные крахмалы, по сравнению с исходным, способны давать менее вязкие, но более прозрачные и стабильные клейстеры. Диальдегидный крахмал, полученный под действием йодной кислоты (со степенью окисления до 2%), используют в хлебопечении, он оказывает укрепляющее действие на клейковину муки.

Производные целлюлозыи целлюлоза, регенерированная из ее соединений, являются ценными промышленными продуктами, используемыми для производства пластиков, текстильных изделий, упаковки, пленки, лаков, взрывчатых веществ, губки, тесьмы, изолирующих прокладок, лент, крышек, искусственной соломы, конского волоса и целого ряда других продуктов. В последнее время научились получать растворяющиеся в воде или разбавленных щелочах производные целлюлозы, которые находят все большее применение при отделке и проклейке текстильных изделий.

Таким образом, исходя из литературных данных, можно сделать выод об актуальности и практической значимости исследований в области поиска путей модификации природных полисахаридов растительного и животного происхождения

© Билялова Р.Р., 2015

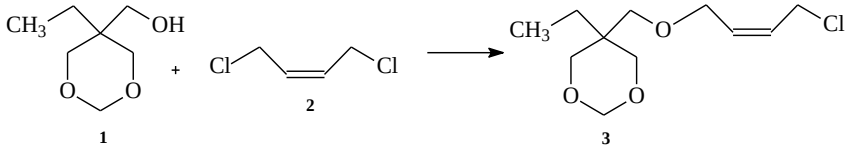
УДК 547.464.7

Ю.Г. Борисова
аспирант УГНТУ г. Уфа
М.Д. Андреева
магистр УГНТУ г. Уфа
Г.З. Раскильдина
к.х.н., УГНТУ г. Уфа

АЛКИЛИРОВАНИЕ 5-ЭТИЛ-5-ОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА *ЦИС*-1,4-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2

Химия циклических ацеталей и кеталей занимает одно из центральных мест в синтетической органической химии. Это связано с тем, что соединения и материалы, получаемые на их основе, находят широкое применение в качестве пластификаторов, добавок к полимерам, растворителей, а также применяются в синтезе других практически ценных веществ [1,2].

В условиях межфазного катализа было осуществлено алкилирование 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксана **1** *цис*-1,4-дихлорбутеном-2 **2** в соотношении 1 к 5 в пользу хлоралкена. Экспериментально установлено что 5-([(2Z)-4-хлорбут-ен-1-ил]-оксиметил)-5-этил-1,3-диоксан **3** образуется за 8 часов при T=40°C с выходом = 70%.



1 **2** **3**

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

Исследования выполнены при поддержке Президента РФ (стипендия Президента РФ молодым учёным и аспирантам СП-1960.2015,4 на 2015-2017 гг.)

ЛИТЕРАТУРА:

1. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Казакова А.Н., Злотский С.С./Синтез гем-дихлорциклопропилмалонатов// Журнал общей химии. - 2015.Т.85.Вып.1.С.156-157.

2. Аминова Э.К. //Синтез и превращения полихлор-,бром-циклопропанов. Дисс…, Уфа, 2013 г.

© Борисова Ю.Г., 2015

УДК 544.473:549.67; 66.095.261.4: 547.313.5;

С.В. Бубеннов
канд.хим.наук, ИНК РАН, г.Уфа
bubennov@list.ru
А.Р. Гатаулин
студент УГНТУ, г.Уфа
Р.М. Гизатуллин
студент БашГУ, г.Уфа
Н.Г. Григорьева
д-р хим.наук, доц. ИНК РАН, г.Уфа
ngg-ink@mail.ru

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ Y В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ОЛЕФИНОВ C_5

Олигомеры «легких» олефинов C_3-C_5 применяются в качестве высокооктановых компонентов бензинов или фракций дизельных топлив [1]. Для получения указанных продуктов используют процесс олигомеризации олефинов С3-С5 в присутствии кислотных катализаторов, среди которых наибольшее распространение получили фосфорнокислотные [2]. Разработан также процесс олигомеризации «легких» олефинов под действием цеолитных катализаторов [3]. К недостаткам цеолитного катализа относится быстрая дезактивация катализатора, связанная с пространственными ограничениями, создаваемыми для реагентов и продуктов реакции микрокристаллической цеолитной решеткой.

Целью данной работы была разработка гетерогенно-каталитического способа олигомеризации фракции олефинов C_5 под действием новых каталитических систем на основе модифицированных цеолитов с комбинированной микро-мезопористой структурой.

В работе использовали фракцию углеводородов C_5 производства ОАО ”Синтез-каучук” (г. Стерлитамак). Образцы катализаторов, полученные на основе цеолита H-Y с микро-мезо-макропористой структурой (HY-МММ), имеют различную степень обмена ионов Na^+ на H^+(0,62;0,81;0,88;0,97).

Образцы катализаторов охарактеризованы при помощи рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, термопрограммируемой десорбции аммиака, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии.

Олигомеризацию фракции амиленов осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах в интервале температур 60-200°С в присутствии растворителя (додекан). Массовое содержание катализатора составляло 10-30% от массы исходной фракции олефинов. Количественный анализ реакционной массы осуществляли методом газожидкостной хроматографии, для идентификации продуктов использовали методы хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ^{1}H и ^{13}C-ЯМР –спектроскопии.

Установлено, что под действием исследованных цеолитных катализаторов с микро-мезо-макропористой структурой амиленовая фракция превращается в олигомеры с числом мономерных звеньев n=2-4.

Активность цеолитов HY-МММ возрастает с повышением степени декатионирования и достигает максимального значения (98-99%) на образце 0,97HY-МММ. Аналогичным образом изменяется и кислотность полученных цеолитных катализаторов.

Сравнение каталитического действия цеолитов HY-МММ и цеолита с микропористой кристаллической решеткой HY показывает, что по

активности последний уступает микро-мезо-макропористым образцам. Высокая активность цеолитов HY-MMM обусловлена наличием в них развитой системы мезопор, обеспечивающей эффективный транспорт молекул реагентов к каталитически активным центрам и обратную диффузию продуктов реакции. Кроме того, степень олигомеризации n продуктов, полученных на цеолитах HY-MMM, значительно выше (n = 2-4), чем на микропористых катализаторах, которые способствуют, в основном, получению димеров пентенов.

В результате исследования влияния реакционных условий (температура, количество катализатора, давление) на конверсию углеводородов C_5 и состав олигомеров было установлено, что степень превращения амиленов увеличивается с 45,6 до 90,5% с повышением температуры от 60ºС до 200ºС и концентрации катализатора от 10 до 30%. При росте давления с 2 до 10 атм конверсия амиленов возрастает на 10-15%. Показано, что при 60°С основными продуктами были димеры пентенов, с повышением температуры до 200°С в составе олигомеров преобладают три- и тетрамеры. Такие же зависимости наблюдали при повышении количества катализатора и давления.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P.* The applications of zeolite catalysts: production and uses of light olefins// Industrial Studies in Surface Science and Catalysis.- 2005.- Vol. 158.- pp.1201-1212.

2. *Ipatieff V.N.* Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid I. Propylene // Industrial and Engineering Chemistry. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1067–1069.

3. *O'Connor C.T., Kojima M.* Alkene oligomerization. // Catalysis today. – 1990. – V. 6. – № 4. – P. 329–349.

© Бубеннов С.В., 2015

УДК 547.525

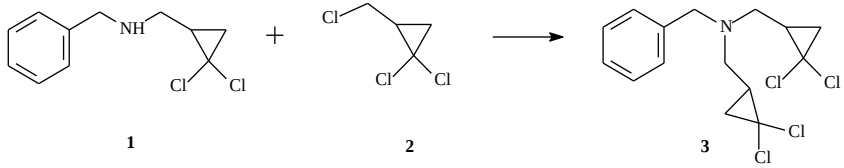
В.Ф. Валиев,
аспирант УГНТУ, г.Уфа
Р.Р. Мавлеткулова,
магистрант УГНТУ, г.Уфа
Г.З. Раскильдина
канд.хим.наук, доц. УГНТУ, г.Уфа
vadimvaliev@mail.ru

СИНТЕЗ N,N–БИС[(2,2-ДИХЛОРОЦИКЛОПРОПИЛ)МЕТИЛ](ФЕНИЛ)МЕТАНАМИНА

Амины, содержащие гем-дихлорциклопропановый фрагмент, широко используются в органическом синтезе и находят применение в различных

областях науки и техники. Оказалось, что подобные соединения, содержащие аминоалкильные группы, имеют ряд преимуществ при использовании в качестве ингибиторов, ПАВ и флотореагентов [1, 2].

Нами предложен синтез N,N–бис[(2,2-дихлороциклопропил)метил](фенил)метанамина**3**, основанный на *N*-алкилировании N-бензил-1-(2,2-дихлороциклопропил)-метиламина**1** 2–хлорметил–гем–дихлорциклопропаном **2**



1 **2** **3**

Исходные реагенты **1** и **2** были получены по ранее известным методикам [3, 4].

В результате проведенного исследования установлено, что N-бензил-1-(2,2-дихлороциклопропил)-метиламин**1***N*-алкилируется 2–хлорметил–гем-дихлорциклопропаном **2** в среде ДМСО при температуре 75°С.. Синтез проводился в течение 6 часов. Выход целевого продукта **3** составил более 60%. Выделение проводили колоночной хроматографией (элюент – бензол : изопропиловый спирт = 9 : 1)

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

Исследования выполнены при поддержке Президента РФ (стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1960.2015.4 на 2015-2017 гг., приказ от 10 марта 2015 г. № 184).

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Insaf S.S., Witiak D.T.* Facile non-racemizing route for the *N*-alkylation of hindered secondary amines // Synthesis. – 1999. – № 3. – P. 435-440.

2. *Костиков Р.Р., Варакин Г.С., Молчанов А.П., Оглоблин К.А.* Термическое превращение *гем*-дигалогенциклопропанов: алкилирование ароматических соединений и взаимодействие с нуклеофильными реагентами // Журнал органической химии. – 1996. – Т.32. – №.3. – С. 367-371.

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

4. *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 / "Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии". – 2000. – Уфа: ГИНТЛ «Реактив» - С. 159-167.

© Валиев В.Ф., 2015

УДК 547.995.15’491.6.057

Р.Р. Вильданова
аспирант УфИХ РАН, г. Уфа
gip@anrb.ru
Н.Н. Сигаева
д-р хим. наук, проф., УфИХ РАН, г. Уфа
О.С. Куковинец
д-р хим. наук, проф., БашГУ, г. Уфа
С.В. Колесов
д-р хим. наук, проф., УфИХ РАН, г. Уфа

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ ГЕЛЬ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЦИТОСТАТИКА МИТОМИЦИНА С

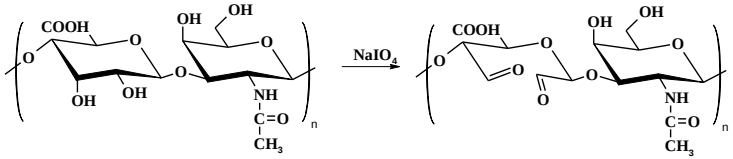
Создание биосовместимых, биодеградируемых гидрогелей для адресной доставки с контролируемым высвобождением лекарственного препарата является актуальной задачей для медицины, в том числе и офтальмологии. Подобные гидрогели характеризуются уникальными механическими свойствами, близкими к свойствам живых тканей. Непрерывная сетка геля обладает прочностью и в то же время обеспечивает свободную диффузию биологических жидкостей.

Особый интерес для решения этой проблемы представляет получение химически сшитых гидрогелей на основе полисахаридов, гиалуроновой кислоты (ГК) и хитозана (ХТЗ), обладающих широким спектром биологической активности – противовоспалительными, антимикробными, противоопухолевыми, имунностимулирующими и др. свойствами.

При сливании водных растворов ГК и ХТЗ в физиологическом растворе (pH = 6.5) формируется полиэлектролитный комплекс в виде осадка, образование которого обусловлено электростатическими взаимодействиями между аминогруппами ХТЗ и карбоксильными группами ГК. Замена растворителя на фосфатный буфер (pH = 7.4) вызывает некоторое уменьшение взаимодействия между полимерами, в результате формируется золь. Варьирование условий приготовления растворов ГК и ХТЗ при их смешении приводит к образованию гидрогеля. Поэтому для получения композитных гидрогелей на основе ГК и ХТЗ необходимо было провести модификацию полимеров с целью введения

функциональных групп, способных взаимодействовать с образованием сшивок.

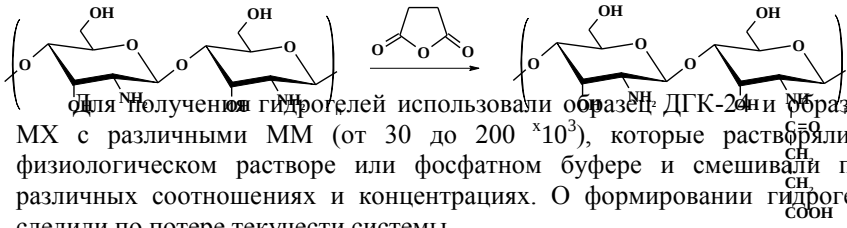
Один из известных методов получения гидрогелей без использования токсичных кросс-линкеров основан на взаимодействии аминогрупп полимера, например, ХТЗ, с альдегидными группами другого полимера с образованием связей в виде основания Шиффа –C=N–. В связи с этим проводили окисление ГК периодатом натрия по известной методике [1] в течение 24 часов (ДГК).



Образование диальдегидных групп в макромолекулах ГК подтверждено методами УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии. Степень модификации продукта составила 30% (ДГК). При этом наблюдается значительное падение ММ с $1600^{x}10^{3}$ (исходная ГК) до $14^{x}10^{3}$(ДГК), что связано с разрывом β-гликозидных связей в процессе реакции.

При смешении растворов ХТЗ и ДГК также образовывался полиэлектролитный комплекс в виде осадка, а не гидрогеля. Для усиления гидрофильных свойств хитозана и получения высокомолекулярных водорастворимых производных была проведена его модификация янтарным ангидридом [2].

Введение сукцинатных групп в макромолекулы подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопией. Степень модификации продукта (МХ) составила 70-73%.



Для получения гидрогелей использовали образец ДГК-24 и образцы МХ с различными ММ (от 30 до 200 $^{x}10^{3}$), которые растворяли в физиологическом растворе или фосфатном буфере и смешивали при различных соотношениях и концентрациях. О формировании гидрогеля следили по потере текучести системы.

Исследования реологических характеристик гидрогелей показали, чтотечение данных систем является пластическим, подчиняющимся закону Бингама. На зависимости напряжения от градиента скоростиимеется предел текучести. С ростом ММ и концентрации МХ в гидрогелях все в большей и большей степени проявляется их способность к большим

обратимым деформациям, т. е. увеличиваются высокоэластические свойства гелей. На основании кинетической теории высокоэластичности [3] рассчитаны значения плотности сшивок (от 4 до 665 $^{x}10^{21}$ м$^{-3}$) и размера ячеек сеток (от 1 до 6.4 мкм), которые отличались в зависимости от условий приготовления гидрогелей.

Для оценки гидродинамических свойств полученных гелей исследовали кинетику набухания их лиофилизированных образцов в дистиллированной воде. Из рис. 1 видно, что с ростом молекулярной массы МХ величина равновесного набухания уменьшается.

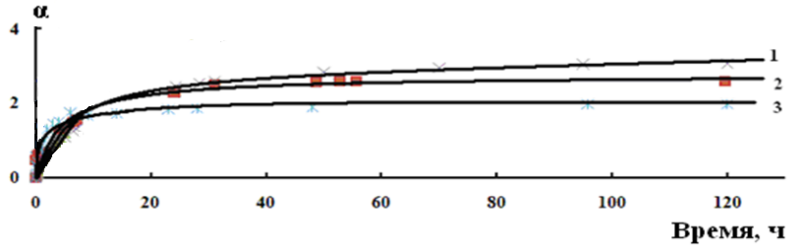


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции воды гелями. Условия образования гелей: смешение одинаковых объемов 1% раствора ДГК и 4% раствора МХ, $ММ_{МХ}{}^{x}10^{-3}$: 70 (1), 120 (2), 200 (3). Температура 25 °С

Известно, что если процесс переноса воды лимитируется диффузией, которая подчиняется закону Фика, то показатель n в уравнении $m_t/m_\infty = kt^n$ должен быть близок к 0.5 [4]. Обработка полученных данных показала, что чем больше $ММ_{МХ,}$ тем в большей степени наблюдается отклонение от закона Фика. Вероятно, отклонения связаны с увеличением частоты пространственной сетки при росте $ММ_{МХ}$. Гидратация макромолекул МХ и ДГК приводит к деформированию пространственной сетки. С ростом частоты поперечных связей перестройка структуры гелей при проникновении молекул воды в свободное пространство между сшивками происходит все с большим и большим трудом.

Введение лекарственного препарата митомицина С (ММС) в гели также приводило к уменьшению степени набухания (рис. 2) в тем большей степени, чем больше концентрация ММС.

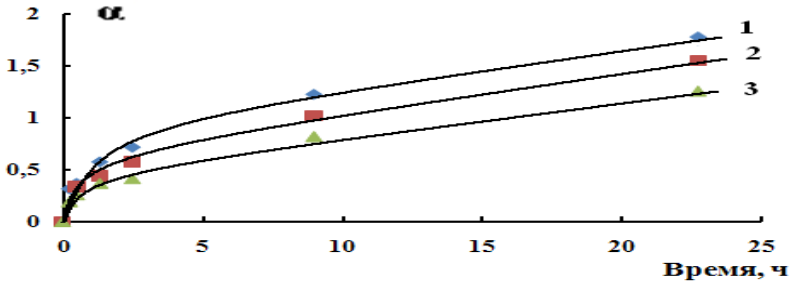


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции воды гелем, образованным при смешении одинаковых объемов 1% раствора ДГК-24 и 4% раствора МХ, $ММ_{МХ}$ = $70^{x}10^{3}$: $[ММС]^{x}10^{4}$ г/мл: 0.0 (1), 1.9 (2), 5.6 (3). Температура 25 °С

При разработке лекарственной формы важным показателем является скорость выделения лекарственного препарата из геля, что моделируется его диффузией в водную среду. Показано, что на кинетику выделения ММС оказывает влияние начальная концентрация ММС в гидрогеле (рис. 3): чем больше ММС в геле, тем медленнее происходит процесс набухания гидрогеля и, соответственно, диффузии ММС. Кроме того, вероятно, с ростом концентрации ММС увеличивается доля его молекул, вступающих во взаимодействие и образующих комплекс со звеньями цепи макромолекул ДГК и МХ. Это и приводит к замедлению выделения ММС из геля.

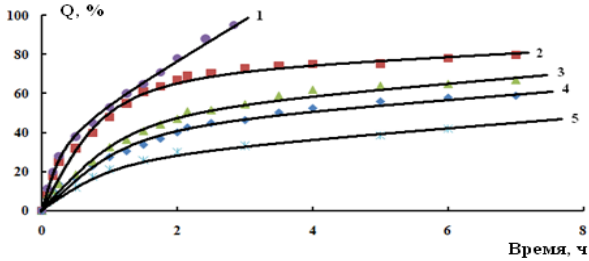


Рис. 3. Кинетические кривые диффузии ММС в физиологический раствор из гидрогелей, приготовленных при смешивании одинаковых объемов 1% раствора ДГК-24 и 4% раствора МХ, $ММ_{МХ} = 40^{x}10^{3}$. $[ММС]_{нач}{}^{x}10^{4}$ мг/мл гидрогеля: 0,2 (1); 1,7 (2); 2,9 (3); 3,8 (4); 5,4 (5). Температура 25 °С

Таким образом, в результате проведенных исследований получены гидрогели на основе диальдегида гиалуроновой кислоты и модифицированного янтарным ангидридом хитозана. Гидрогели отличаются своими реологическими и транспортными свойствами, что

позволяет использовать их в различных ситуациях, в соответствии с предъявляемыми требованиями.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Patenaude, M. Hoare, T.* Injectable, Mixed Natural-Synthetic Polymer Hydrogels with Modular Properties. // Biomacromolecules. 2012. № 2. P.369.

2. *Sun, S., Wang, A.* Adsorption properties of N-succinyl-chitosan and cross-linked N-succinyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions. // Sep Purif Technol. 2006. Vol. 51. P.409.

3. *Dealy, J.M., Larson, R.G.* Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again. New York: Hanser Verlag, 2006. −158 p.

4. *Ritger, P.L., Peppas, N.A.*A Simple Equation for Description of Solute Release I Fickian and Non-Fickian Release from Non-Swellable Devices in the form of Slabs, Spheres, Cylinders or Discs. // J. Controlled Release. 1987. № 1. P.23.

© Сигаева Н.Н., Вильданова Р.Р., Куковинец О.С., Колесов С.В., 2015

УДК 547.743.1; 547.897

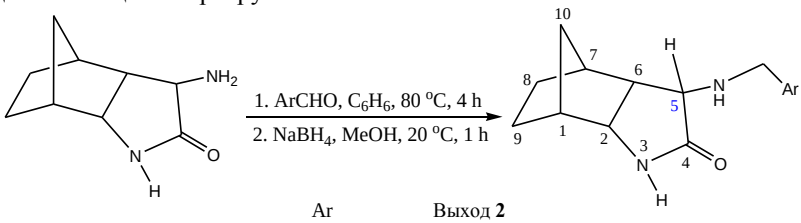
Л.И. Власова
канд.хим.наук, УфИХ РАН, г. Уфа
С.С. Файзуллина
магистрант БашГУ, г.Уфа
fansum12@mail.ru
О.С. Куковинец
д-р.хим.наук, проф. БашГУ, г. Уфа

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5-БЕНЗИЛАМИНО-*ЭКЗО*-3-АЗАТРИЦИКЛО[5.2.1.0^{2,6}]ДЕКАН-4-ОНОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НООТРОПНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Известно, что при наличии азотосодержащих заместителей норборнаны обладают широким спектром биологической активности (анальгетическая, противосудорожная, противовоспалительная), апирролидин-2-оновый фрагмент является фармакофорной группой ряда ноотропных фармацевтических препаратов (пирацетам, фенотропил и т.д.). Так, полициклический аминамид **1**, структура которого включает в себя какнорборнановый, так и 3-аминопирролидин-2-оновый циклы, и полученный путем каталитического гидрирования аддукта метилдиазоацетата с норборненом в присутствии Ni-Ренея, показал высокую антиаритмическую, ноотропную и противовоспалительную активности [1, 2]. В тоже время, благодаря наличию реакционноспособных

функциональных групп, он может служить платформой для построения новых фармакологически значимых молекул.

В настоящей работе представлен однореакторный метод синтеза биологически активных соединений с потенциальной ноотропной активностью ряда 5-бензиламино-*экзо*-3-азатрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декан-4-она, который заключается в вовлечении аминофункции гетероцикла **1**, анилированного с норборнановым фрагментом, в реакцию с ароматическими альдегидами в присутствии восстанавливающего агента без промежуточного выделения азометинов. В результате кипячения соединения **1** с бензальдегидом или 4-гидроксибензальдегидом в присутствии $NaBH_4$ в среде метанола образуются бензиламины **2a** и **2b** с выходом 80% и 70% соответственно. В аналогичных условиях конденсация гетероцикла **1** с 4-нитробензальдегидом в присутствии $NaBH_4$ приводит к получению *анти*-5-(4-нитробензил)амино-*экзо*-3-азатрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]-декан-4-она**2c** с выходом 65%. В этом случае при выбранных условиях не наблюдается восстановление группы NO_2. Это подтверждается тем, что в ИК-спектре присутствуют характерные полосы при ν: 1519.97 и 1345.41 $см^{-1}$, а в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C - сигналы при δ_H 7.55 и δ_C 147 м.д.отвечающие нитрогруппе.



1 **2 a-c**

	Ar	Выход **2** (%)
a	Ph	80
b	4-C_6H_4OH	70
c	4-$C_6H_4NO_2$	65

Несмотря на то, что выход целевых соединений на 10-15% ниже, чем в предлагаемом ранее [3] двухстадийном методе (через стадию выделения азометинов), исключение дополнительного выделения промежуточного продукта приводит к экономии времени и растворителей, что делает его привлекательным с технологической точки зрения.

Таким образом, предложен однореакторный метод синтеза 5-бензиламино-*экзо*-3-азатрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декан-4-онов конденсацией полициклического аминамида, содержащего норборнановый и 3-аминопирролидин-2-оновый циклы в структуре, с ароматическими альдегидами в присутствии$NaBH_4$ и представляющих интерес в качестве перспективных ноотропных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА:
1.5-Амино-*экзо*-3-азатрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декан-4-он, проявляющий антиаритмическую, противовоспалительную, анальгетическую и ноотропную активность: Патент РФ 2281938 /Петров, Д.В., Горпинченко, В.А., Шафикова, Е.А, Зарудий, Ф.С., Басченко, Н.Ж., Хисамутдинова, Р.Ю., Макара, Н.С., Вахитов, В.А., Вахитова Ю.В., Чжан, Вейму, Алимбеков, Р.И., Докичев, В.А., Томилов, Ю.В., Нефедов, О.М. - № 2005100153/04;заявл.11.01.2005; опубл. 20.08.2006. Бюл. № 23.
2. *Горпинченко В.А., Яцынич Е.А, Карачурина Л.Т., Хисамутдинова Р.Ю., Басченко Н.Ж., Докичев В.А., Томилов Ю.В., Юнусов М.С., Нефедов О.М.*Синтез и антиаритмическая активность 5-амино-*экзо*-3-азатрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декан-4-она. //Хим. фарм. журн. 2005. Т.39. С.89.
3. *Власова Л.И., Файзуллина С.С., Куковинец О.С.* Синтез N-замещенных производных 5-амино-*экзо*-3-азатрицикло[5.2.1.0.^{2,6}]декан-4-она // Тез. докл. всерос. молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа: Изд-во Башкирский ГУ, 2015. – С.119-120.
Спектральная часть исследования выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН.

© Власова Л.И., 2015

УДК 630.181:581.15

Ю.Р. Газимова
студентБашГУ, г.Уфа
В.С. Никитина
канд.хим.наук, доц., БашГУ, г.Уфа
nikvalent@mail.ru

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВЕ НА УРОВЕНЬ НАКОПЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ У РАСТЕНИЙ

В настоящее время на территориях мегаполиса для выявления причинно-следственных связей между состоянием здоровья и средой обитания населения особое значение имеет исследование почвы как фактора окружающей среды, в наибольшей степени аккумулирующего техногенное химическое загрязнение. Состояние окружающей среды, наряду с природными факторами, определяется величиной техногенной нагрузки на неё, состоянием геологической среды, почвенного покрова, подземных и поверхностных вод, атмосферного воздуха, лесных ресурсов и т.д. [1].

Органическое вещество почвы представлено живой биомассой (почвенная биота и живые корни растений), органическими остатками растений, животных, микроорганизмов, продуктами разной степени их

разложения, специфически новообразованными гумусовыми веществами и техногенными загрязнениями [2].

Изучение влияния органического вещества почвы на биохимическую продуктивность растений актуальным вопросом.

Цель данной работы - изучение влияния количественного содержания органических соединений в почве на уровень накопления флавоноидов у растений.Отбор образцов исследуемых почв проводили одновременно на следующих участках: I участок - территория поселка Новоалександровка; II - территория очистных сооружений Уфимского нефтеперерабатывающего завода с северной стороны III - территория очистных сооружений Уфимского НПЗ с восточной стороны. Контрольные образцы почв отбирались на сравнительно удаленном от нефтеперерабатывающего завода участке (дер. Щепное Республика Башкортостан) [3].

Анализ проводили гравиметрическим методом путем отбора воздушно – сухой пробы почвы, которую экстрагировали хлороформом, затем выпаривали. Полученные данные представлены в таблице 1.

© Газимова Ю.Р., 2015

УДК 541.64:536.7

М.Р. Гарифуллина
магистрант БашГУ, г. Уфа
milia_garifullina@mail.ru

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Одним из наиболее перспективных и быстроразвивающимся направлением в современной медицине является разработка систем с контролируемой доставкой лекарственных средств. Полимер природного происхождения хитозан (ХТЗ) является перспективным материалом для медицины, например, в виде защитного пленочного покрытия для открытых ран и ожогов. Включение в пленку на основе ХТЗ лекарственных средств, например, антибиотиков, в значительной мере способствует подавлению развития инфекции. Однако их добавление, например, антибиотика амикацина (АМС), к раствору ХТЗ может принципиальным образом сказаться на скорости ферментативной деструкции полимера. В данной работе была изучена кинетика ферментативного гидролиза ХТЗ в присутствии АМС в растворе 1% уксусной кислоты под действием ферментного препарата «Лидаза», фермента присутствующего на раневой поверхности и обуславливающего ферментативное расщепление полимера в условиях медицинского

применения. Концентрация ХТЗ в растворе, подвергаемому действию фермента, варьировалась от 0,5 до 5 г/дл. Концентрация ферментного препарата составляла 0,3 г/дл. Мольное соотношении ХТЗ:АМС составляло 1:0.05. Начальная скорость ферментативного гидролиза ХТЗ V_0 оценивалась на линейном участке по падению его характеристической вязкости [η] и рассчитывалась по формуле: $V_0=C_{ХТЗ}K^{1/\alpha}([\eta]^{-1/\alpha} - [\eta]_0^{-1/\alpha})/t$, где $C_{ХТЗ}$ – концентрация хитозана в растворе, подвергаемом ферментативной деструкции, г/дл; t – время расщепления, мин; К ($2,28*10^{-4}$) и α (0,86) – константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка $[\eta]=KM^{\alpha}$; М (110 кДа) – молекулярная масса ХТЗ. [η] ХТЗ в растворе уксусной кислоты определяли по тангенсу угла наклона на начальном участке кривой зависимости $\ln\eta_{отн}/c$. В ходе выполнения работы было установлено, что для всех изучаемых растворов ХТЗ при небольших временах расщепления кривые уменьшения [η] носят линейный характер. Именно на этом участке было определено значение начальной скорости ферментативного расщепления V_0, служащей мерой ферментативной активности фермента по отношению к ХТЗ. Как показали проведенные исследования, наблюдаемые зависимости начальной скорости ферментативного расщепления от концентрации субстрата могут быть описаны в рамках схемы Михаэлиса-Мэнтен. В результате выполненной работы были определены константы в уравнении Михаэлиса-Мэнтен.

© Гарифуллина М.Р., 2015

УДК 541.48-123

А.Р. Гатауллина
аспирант УГНТУ, г.Уфа
gataullin@anrb.ru

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

На основе расплавов солей получен новый класс жидких при комнатной температуре веществ - ионные жидкости, которые имеют широкий спектр применения. В каждом случае их использования они имеют свои достоинства и недостатки. Такие жидкости существенно отличаются от молекулярных жидкостей по своей летучести, вязкости, температуры воспламеняемости, взрывоопасности, негорючести, безвредности для окружающей среды.

Первая ионная жидкость – азотнокислый этиламмоний - была получена в 1914 году российским учёным Паулем Вальденом. С тех пор синтезированы более тысячи соединений со свойствами ионных жидкостей. В том числе на основе гуанидина, пиперидина, пиррола, пирролидина, морфолина, холина, пиперазина, тиазола и др. производных

гетероциклических соединений. Они могут быть получены и на основе полициклических гетероциклов с мостиковыми структурами, встречаются биядерные или полиядерные, цвиттер-ионные, гидрофобные (фторированные), хиральные.

Наиболее существенными преимуществами ионных жидкостей перед обычными растворителями являются широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния ($\Delta t \approx$ 300-400°С), негорючесть, низкая токсичность, удобство при применении. Ряд ионных жидкостей могут выступать как суперкислоты, как кислоты Бренстеда, Льюиса. При этом имеют низкое давление насыщенных паров, проявляют высокую термоустойчивость (до 450°С).

Синтезируют ионные жидкости несколькими способами. Наиболее широко известны их получение реакцией обмена между солью серебра с необходимым анионом и галогенидом катионного ядра ионной жидкости, кватернизации четвертичной аммонийной соли металлгалогенидами, ионного обмена на катионитах (анионитах) или глинах. Достаточно часто используется способ их применения insitu (синтез в реакторе, где будет проводиться реакция в ионной жидкости).

Ионные жидкости обладают сильными поляризующими и сольватирующими свойствами, поэтому во многих реакциях проявляют каталитические эффекты. Слабоизученность ионных жидкостей можно относить к их недостаткам. Ряд таких нежелательных качеств могут быть обнаружены в ходе их дальнейшего исследования.

© Гатауллина А.Р., 2015

УДК 547.8

Н.Н. Гибадуллина
аспирант УфИХ РАН, г. Уфа
natalja.pyatkowa@yandex.ru
Д.Р. Латыпова
канд.хим.наук., с.н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
hetcom@anrb.ru

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА НА ОСНОВЕ 1,1,1,5,5,5-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА

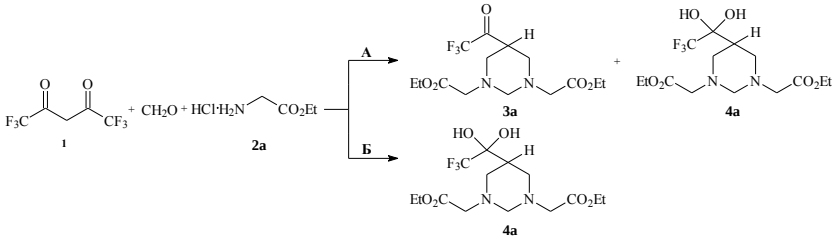
Уникальные свойства трифторметильной группы, такие как сильные электрон-акцепторныесвойства, липофильность и метаболическая стабильность часто используются в дизайне новых препаратов для фармацевтической, агрохимической промышленности и материаловедения [1]. Соединения, содержащие в своей структуре трифторметильные

группы, присутствуют во многих коммерчески доступных препаратах и широко используются в медицинской практике.

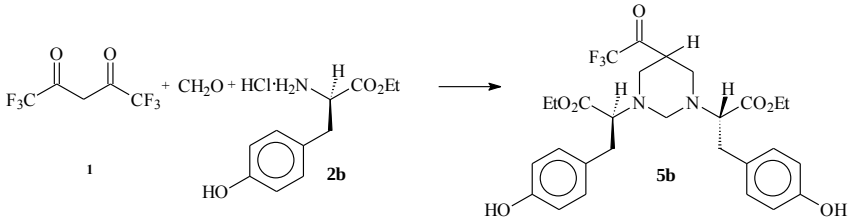
Производные гексагидропиримидина являются биологически активными соединениями, обладающие противоопухолевой, цитотоксической, антибактериальной, противосудорожной, антиаритмической и противовирусной (гепатит С) активностью. Гексагидропиримидины, содержащие трифторметильные группы, проявляют цитотоксические [2] и антибактериальные свойства [3].

В данной работе описан синтез фторсодержащих гексагидропиримидинов, содержащих аминокислотный фрагмент, основанный на взаимодействии 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетона с формальдегидом и гидрохлоридами эфиров природных *L*-аминокислот в условиях реакции Манниха. В качестве аминной компоненты были использованы гидрохлориды эфиров*L*-глицина и *L*-тирозина.

При взаимодействии 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетона (**1)** с 33%-ным водным раствором формальдегида и гидрохлоридом этилового эфира *L*-глицина (**2a**) в присутствии $AcONa \cdot 3H_2O$ при мольном соотношении СН-кислота : формальдегид : амин :$AcONa \cdot 3H_2O$ = 1 : 15 : 2 : 2 (условия **А**) были получены два производных гексагидропиримидина 1,3-бис(этоксикарбонилметил)-5-трифторацетилгексагидропиримидин (**3a**) и 1,3-бис(этоксикарбонилметил)-5-(2,2,2-трифтор-1,1-гидроксиэтил)гекса-гидропиримидин (**4a**) с выходами 14% и 12% соответственно. Интересно, что при проведении реакции в тех же условиях, но изменив мольное соотношение СН-кислота : формальдегид : амин : $AcONa \cdot 3H_2O$ с 1 : 15 : 2 : 2 на 1 : 4 : 2 : 2 (условия **Б**) наблюдается образование одного продукта 1,3-бис(этоксикарбонилметил)-5-(2,2,2-трифтор-1,1-гидроксиэтил)гексагидропиримидин (**4a**) с выходом 18%.



В случае использования *L*-тирозина (**2b**) в условиях 15-кратного избытка формальдегида (условия **А**) реакция не идет. При уменьшении доли формальдегида до 4 моль (СН-кислота : формальдегид : амин : $AcONa \cdot 3H_2O$ = 1 : 4 : 2 : 2) селективно получается один из возможных продуктов реакции – 1,3-бис(2-этокси-1-(4-гидроксибензил)-2-оксоэтил)-5-трифторацетилгексагидропиримидин (**5b**) с выходом 45%.



Таким образом, нами получены новые производные 1,3-гексагидропиримидина на основе гексафторацетилацетона в условиях реакции Манниха, перспективные в качестве биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Buscemi, S., Pace, A., Piccionello, A., Macaluso, G., Vivona, N.*The synthesis of fluorinated heteroaromatic compounds. Part 1. Five-membered rings with more than two heteroatoms. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 3288.

2.Agbaje, O.C., Fadeyi, O.O., Fadeyi, S. A., Myles, L.E., Okoro, C.O. Synthesis and in vitro cytotoxicity evaluation of some fluorinated hexahydropyrimidine derivatives. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2011. Vol. 21. P. 989.

3. *Zohdi, H.F., Rateb, N.M., Elnagdy, S.M.* Green synthesis and antimicrobial evaluation of some new trifluoromethyl-substituted hexahydropyrimidines by grinding. // Eur. J. Med. Chem. 2011. Vol. 46. P. 5636.

© ГибадуллинаН.Н., 2015

УДК 541.64.11

Э.Р. Гиззатова
канд.ф.-м..н., доц. СФ БашГУ, г.Стерлитамак
makella@rambler.ru
П.С.Смирнов
магистр 1-го года обучения, СФ БашГУ, г.Стерлитамак
mini_tv@mail.ru

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ CHEMICAL_DIF_SOLUTION ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ РЕАКЦИЙ

Модернизация производства синтетического каучука невозможна без разработки и применения методов математического моделирования, поскольку именно они позволяют перейти от химических процессов к

математическому описанию и, в дальнейшем, к решению прямой и обратной кинетических задач.

В связи с этим, возникает задача создания собственного программного обеспечения, автоматизирующего переход от схем сложный реакций к математическим выражениям.

Для составления математических моделей полимерных процессов в работе составлены кинетические уравнения для многостадийных процессов полимеризации, разработан алгоритм ограничения длины растущей цепи при фиксации времени для решения прямой кинетической задачи, создано программного обеспечения на основе построенного алгоритма решения прямой кинетической задачи.

Переходя от кинетической модели процесса полимеризации к математическому описанию, необходимо выявить все возможные законы, которым подчиняются реагенты, присутствующие в каталитической системе. Эти законы, представляющие собой набор элементарных стадий, есть кинетическая схема процесса.

Полимеризацию диенов на катализаторах Циглера-Натта можно описать в три элементарных стадии: 1 - рост цепи, 2 - передача цепи на мономер, 3 - передача цепи на алюминийорганическое соединение [1]. Зная кинетическую схему процесса можно поставить прямую кинетическую задачу, заключающуюся в расчете молекулярных характеристик полимера по известным значениям констант скоростей элементарных стадий процесса.

Поскольку химический смысл процесса полимеризации заключается в образовании глобул полимера бесконечной длины цепи, то естественно полагать, что в математической модели необходимо учитывать максимально возможные при заданных начальных условиях длины образующихся цепей полимера. Следовательно, становится необходимым определить численное решение системы дифференциальных уравнений[1]. Данная система дифференциальных уравнений представляет собой обыкновенную систему дифференциальных уравнений, которая к тому же является еще и автономной.Программное обеспечение ChemicalDifSolution предназначено для проведения вычислительных экспериментов по решению прямой кинетической задач процессов ионно-координационной полимеризации вещественных, однако оно также может быть использовано не только для рассмотренного процесса, но и для произвольных процессов, проходящих в изотермическом режиме, в том числе процессов обрывной, радикальной полимеризации, а также процессов сополимеризации мономеров.

Программное обеспечение представляет собой независимый выполняемый файл ChemicalDifSolution.exe. Режим активного диалога с

пользователем обеспечивается удобным меню, справочной информацией, возможностью считывания файла исходных данных, сохранения результатов расчетов на внешних носителях и их графической демонстрацией. При замене реакций программное обеспечение может быть адаптировано к большому классу практических значимых полимеризационных процессов и других прямых задач химической кинетики.

В работе был создан алгоритм и программное обеспечение, решающее задачу определения концентраций полимерных цепей с большим числом звеньев. При этом количество уравнений в системе, описывающей процесс, ограничивается лишь доступной оперативной памятью. Результатами вычислительного эксперимента являются концентрации всех участвующих в процессе реагентов, распределенные по времени.

Таким образом, предложенный в работе способ ограничения длины растущей цепи позволяет решить задачу нахождения концентраций полимерных цепей. Разработанное программное обеспечение может быть использовано не только для рассмотренного процесса, но и для произвольных процессов, проходящих в изотермическом режиме, в том числе процессов обрывной, радикальной полимеризации, а также процессов сополимеризации мономеров.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Смирнов П.С.* Алгоритм ограничения длины цепи в процессах безобрывной полимеризации // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см.

УДК 678

И.В. Григорьев
аспирант, СФ БашГУ, г. Стерлитамак
grigoryevigor@mail.ru
С.А. Мустафина
д-р физ.-мат.наук, проф., СФ БашГУ, г. Стерлитамак

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ

Сополимер стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль) является важным коммерческим продуктом и используется в различных отраслях промышленности: в нефтяной – входит в состав буровых растворов, в лакокрасочной – в качестве пленкообразователя, в роли стабилизатора при

производстве полимеров, в качестве флокулянта при очистке промышленных и сточных води т.д.

В работе построена математическая модель процесса синтеза полимера с низким молекулярным весом на основе стирола (винилбензол) и малеинового ангидрида (ангидрид малеиновой кислоты, ангидрид *цис*-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты, 2,5-фурандион). Процесс полимеризации проводился в гомогенной среде неароматического растворителя с использованием инициатора.

В качестве растворителя использовался ацетон. Соотношение исходных продуктов (моль):

Стирол – Малеиновый ангидрид 1:1,

Мономеры – Растворитель 1:4.

В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (динитрил азобисизомасляной кислоты, ДАК) с концентрацией в растворе от 0,0125% до 0,1 % (мас.)

При составлении математической модели процесса сополимеризации использовался кинетический метод. Данный метод моделирования полимеризационных процессов заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентрации всех типов частиц, участвующих в процессе (молекул, свободных радикалов, макромолекул, макромолекулярных свободных радикалов) [1]-[2].

Кинетическая схема сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом включает следующие элементарные стадии:

1) Инициирование свободных радикалов

$$I \xrightarrow{k_i} 2R,$$

2) Рост цепи

$$R + M \xrightarrow{k_{i1}} P_1,$$

3) Продолжение цепи

$$P_1 + M \xrightarrow{k_p} P_2,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1},$$

4) Обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом

$$P_n + R \xrightarrow{k_r} Q_n,$$

5) Рекомбинация активных цепей

$$P_n + P_m \xrightarrow{k_{rec}} Q_{n+m},$$

6) Диспропорционирование активных цепей

$$P_n + P_m \xrightarrow{k_{dis}} Q_n + Q_m,$$

где M – мономер, R – свободный радикал, I – инициатор, P_n, Q_n – активные («растущие») и неактивные («мертвые») цепи сополимера длиной n, соответственно, содержащие n звеньев M мономера, $k_i, k_{i1}, k_p, k_r, k_{rec}, k_{dis}$ – константы элементарных стадий инициирования, роста и стадий обрыва цепи соответственно [3]-[4].

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор-столбец скоростей реакции, получим бесконечную систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую процесс сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом. Далее используя метод моментов[5], бесконечную систему дифференциальных уравнений сведем к конечной системе относительно моментов распределения. Система дифференциальных уравнений относительно моментов ММР сополимера примет вид:

$$\begin{aligned}
&\frac{d[I]}{dt} = -k_i[I],\\
&\frac{d[R]}{dt} = 2k_i[I] - k_{i1}[M][R] - k_r[P_1][R],\\
&\frac{d[M]}{dt} = -[M]k_p\mu_0 - [M]k_{i1}[R],\\
&\frac{d[P_1]}{dt} = k_{i1}[M][R] - k_p[M][P_1] - k_r[R][P_1] -\\
&-(k_{rec} + k_{dis})[P_1]^2\mu_0,\\
&\frac{d[Q_1]}{dt} = k_r[R][P_1] + \frac{1}{2}k_{rec}[P_1][R] + k_{dis}[P_1]^2\mu_0,\\
&\frac{d\mu_0}{dt} = k_p[M][P_1] - k_r[R]\mu_0 - (k_{rec} + k_{dis})[P_1]\mu_0^2,\\
&\frac{d\mu_1}{dt} = k_p[M][P_1] + k_p[M][P_1]\mu_0 - k_r[R]\mu_1 -\\
&-(k_{rec} + k_{dis})[P_1]\mu_1\mu_0,
\end{aligned} \qquad (1)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_p[M][P_1]\mu_2 + 2k_p[M][P_1]\mu_1 + k_p[M][P_1]\mu_0 -$$
$$- k_p[M]\mu_2 - k_r[R]\mu_2 - (k_{rec} + k_{dis})[P_1]\mu_2\mu_0,$$
$$\frac{d\eta_0}{dt} = k_r[R]\mu_0 + k_{rec}[P_1]^2\mu_0^2 + k_{dis}[P_1]\mu_0^2,$$
$$\frac{d\eta_1}{dt} = k_r[R]\mu_1 + k_{rec}[P_1]^2\mu_1\mu_0 + k_{dis}[P_1]\mu_1\mu_0,$$
$$\frac{d\eta_2}{dt} = k_r[R]\mu_2 + k_{rec}[P_1]^2(\mu_2\mu_0 + \mu_1^2) + k_{dis}[P_1]\mu_2\mu_0.$$

где $[\ldots]$ – концентрации соответствующих веществ ($[M]$ – мономера, $[R]$ – свободного радикала, $[I]$ – инициатора, $[P_n], [Q_n]$ – активных («растущих») и неактивных («мертвых») цепей сополимера длиной n, соответственно, содержащие n звеньев M мономера).

Начальные условия для системы (1) имеют вид:

$$[I^{(0)}] = [I(0)], [M^{(0)}] = [M(0)],$$
$$[R^{(0)}] = 0, [P_1^{(0)}] = 0, [Q_1^{(0)}] = 0, \qquad (2)$$
$$\mu_k(0) = 0, \eta_k(0) = 0, k = 0,1,2.$$

Найденные значения моментов используются для нахождения средних молекулярных масс M_n, M_ω.

Величина M_n определяет среднюю длину макромолекул полимера и называется среднечисленной молекулярной массой. Она рассчитывается по следующей формуле:

$$M_n(t) = m\frac{\mu_1(t) + \eta_1(t)}{\mu_0(t) + \eta_0(t)}, \qquad (3)$$

где m - молекулярная масса мономера.

Если параметр M_ω характеризует, как правило, низкомолекулярную часть ММР, то параметр M_ω определяет среднюю часть распределения молекулярной массы и рассчитывается по формуле:

$$M_w(t) = m\frac{\mu_2(t)+\eta_2(t)}{\mu_1(t)+\eta_1(t)}, \quad (4)$$

Таким образом, в работе описан процесс получения сополимера стирола и малеинового ангидрида в среде неароматического растворителя с применением азоинициатора. Подобраны условия полимеризации.На основе математической модели построены следующие зависимости: значений концентраций инициатора, значений концентраций мономера от времени полимеризации, а также получены значения среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Григорьев И.В., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.* Математическое моделирование процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом // Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №15. С. 211-217.

2. *Михайлова Т.А., Григорьев И.В., Мустафина С.А.* Исследование синтеза бутадиен-стирольного сополимера на основе метода Монте-Карло с учетом распределения по времени пребывания // Фундаментальные исследования. 2015. № 5-3. С. 517-520.

3. *Григорьев И.В., Мустафина С.А.* Математическое моделирование и оптимизация процессов полимеризации // В сборнике трудов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Математическое моделирование процессов и систем». 2014. С. 27-30.

4. *Григорьев И.В., Михайлова Т.А., Мустафина С.А.* О численном алгоритме метода вариаций в пространстве управлений // Фундаментальные исследования. 2015. № 5-2. С. 279-283.

© Григорьев И.В., Мустафина С.А., 2015

УДК 537.533.35:544.72.023:546.74/82

И.Г. Григоров
канд.хим.наук., в.н.с. ИХТТУрОРАН, г. Екатеринбург,
А.Г. Широкова
канд.хим.наук., ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург,
Е.А. Богданова
канд.хим.наук., ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург,
В.М. Скачков
канд.хим.наук., ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург,
С.В. Борисов
канд.хим.наук., ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург,
Н.А. Сабирзянов

д-р техн.наук, ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург,
sabirzyanov@ihim.uran.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ

Стоящая на повестке дня современной медицины проблема создания прочных активных биоматериалов для изготовления имплантатов, стимулирующих остеогенез костных тканей, не может быть решена без знания архитектуры пористого металлического каркаса, являющегося основой предлагаемой конструкции. Такой металлический каркас, отвечающий за прочностные характеристики имплантата, обычно покрывается слоем биоактивного материала во избежание контакта металла с организмом и для усиления остеоинтеграции с костной тканью.

Композиционные материалы данного назначения обладают развитой системой сквозных взаимосвязанных пор, обеспечивающих прохождение биологических жидкостей, тем самым подключая имплантат к общей метаболической системе организма, способствуя его вживлению. Для прогнозирования этого процесса необходимо установить морфологию и топографию имплантируемых биоматериалов.

Компьютерные 3D-микроскопия и микротомография – неразрушающие методы визуализации трехмерной, в том числе и внутренней, микроструктуры объектов с использованием растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии (SEM и SPM), а также рентгеновского (характеристического) излучения могут быть весьма полезны для этой цели. По сравнению с медицинской томографией они обладают значительно более высоким пространственным разрешением. Кроме того, эти методы сохраняют образец для других исследований. Анализ состояния поверхности образца методом 3D-микроскопии позволяет регистрировать и обрабатывать изображения в цифровой форме. Комплексные SEM и SPM устройства создают возможность использовать преимущества первого – высокую глубину резкости, и второго – высокую разрешающую способность по трем пространственным координатам. Использование электронного зонда SEM для генерации X-ray расширяет возможности первой от наблюдения поверхности объекта до неразрушающей реконструкции трехмерной внутренней структуры.

В качестве каркасной структуры для имплантатов авторами был выбран пористый никель со средним размером пор ~200 мкм (рис. 1.1). Для получения никелида титана (рис. 1.2), который по сравнению с никелем обладает высокой биосовместимостью, последний покрывали слоем титана методом ионно-плазменного напыления [1].

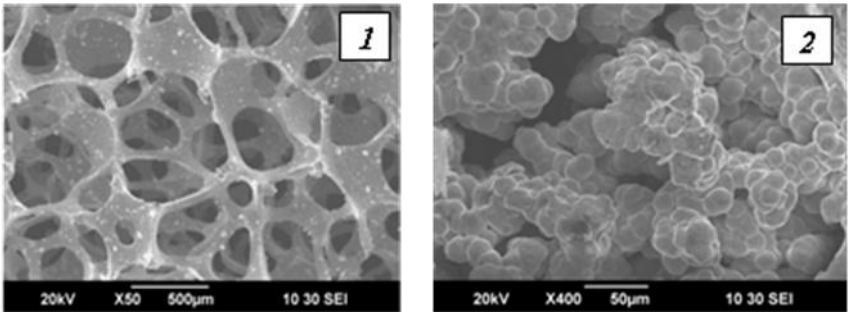


Рис. 1. SEM-изображения ВПЯМ из Ni***(1)*** и Ni, покрытого Ti***(2)***

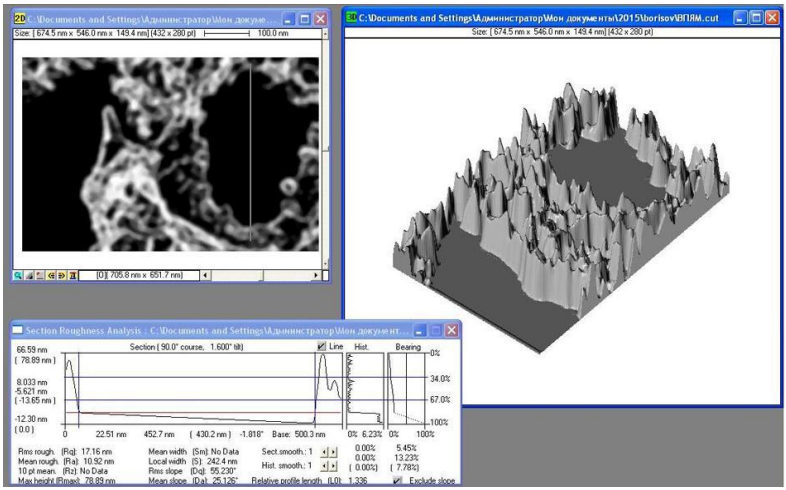


Рис. 2. Трехмерное изображение пор ВПЯМ из Ni

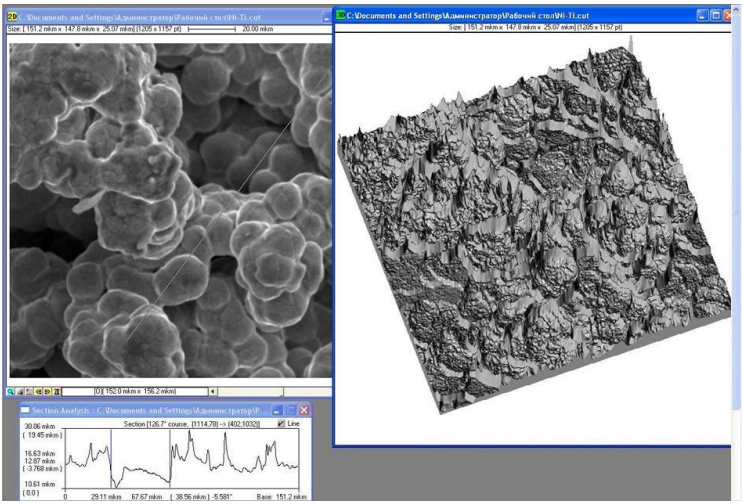


Рис. 3. Трехмерное изображение пор ВПЯМ из Ni, покрытого Ti

С помощью электронной растровой микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов было установлено, что титан в условиях эксперимента полностью покрывает поверхность трехмерной структуры из никеля (рис. 2) с последующей диффузией титана по всей толщине никелевой матрицы с образованием в приповерхностных слоях биметаллического соединения никеля и титана (рис. 3). Предложенный нами новый способ исследования был запатентован [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-04868).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Способ получения покрытия на биоспице для остеосинтеза: патент РФ / Борисов С.В., Шепатковский О.П., Тарасов В.В. и др. – № 2465018; заявл. 12.07.11; опубл. 27.10.12. Бюл. № 30. – 6 с.

2. Способ формирования изображения топографии поверхности и устройство для его осуществления: патент РФ / Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. – № 2419089; заявл. 11.08.09; опубл. 20.05.11. Бюл. № 14. – 10 с.

3. Способ формирования изображения топографии поверхности объекта: патент РФ / Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. – № 2329490; заявл. 13.10.06; опубл. 20.07.08. Бюл. № 20. – 15 с.

© Григоров И.Г., Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А, 2015.

УДК544.7: 547.917

Н.В. Громыко
магистрант БашГУ, г.Уфа
Э.Т. Ямансарова
канд.хим.наук.., доцент. БашГУ, г.Уфа

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

В настоящее время в связи с интенсивным развитием нефтяной и нефтехимической промышленности происходит необратимое загрязнение окружающей среды.

Поступление нефтепродуктов в озера, реки, моря вызывают гибель большинства их обитателей. Проблема очистки воды от нефтяных загрязнений является актуальной в народном хозяйстве страны, для многих отраслей промышленности: химической, металлургической, машиностроительной. Сорбционный метод – один из наиболее эффективных и рациональных методов, широко применяется для ликвидации разливов нефти. Он позволяет эффективно и быстро извлекать из воды различной природы загрязнения независимо от их химической устойчивости до остаточной концентрации, в несколько раз меньшей ПДК [1]. Известно, что весьма активные адсорбенты можно получать из растительного сырья. В частности, известны образцы на основе люцерны, фасоли, рисовой и гречневой шелухи, древесных опилок, кокосового и грецкого орехов. Каждый регион в зависимости от климатических условий имеет свой набор сырья для производства сорбентов. В Республике Башкортостан развита масличная и сельскохозяйственная промышленности и огромные отходы подсолнечной лузги и шелухи гречихи либо выбрасываются, либо сжигаются, что экологически и экономически нерационально.

Целью данной работы было изучение сорбционной способности материалов на основе лузги подсолнечника и шелухи гречихи по отношению к легким фракциям нефтепродуктов.

Нами был предложен способ получения эффективных сорбционных материалов на основе данных отходов [2]. Их получение заключалось в промывании сырья водным раствором этанола (1:1) и горячей дистиллированной водой, после чего проводилось замачивание в концентрированной соляной кислоте с последующей обработкой концентрированным раствором гидроксида натрия (кислотно-щелочной сорбент), либо кипячением в 4-% растворе гидроксида натрия, после чего материал замораживали и выдерживали при -20 С с последующей обработкой паром (низкотемпературный сорбент). Полученные препараты впоследствии промывали дистиллированной водой, высушивали в

сушильном шкафу при температуре + 100 С до постоянной массы. Для изучения сорбции нефтепродуктов (бензин) готовили стандартные растворы загрязнителя. Для определения концентраций нефтепродуктов применяли фотоколориметрический метод, основанный на окислении углеводородов концентрированной серной кислотой. Был построен калибровочный график по бензину.

Сорбцию нефтепродуктов проводили в статических условиях путем настаивания раствора (50 мл) с сорбентом (1.0 г). В качестве образцов сравнения были взяты уголь активированный медицинский марки «БАУ» и товарный нефтяной сорбционный материал «Сорбонафт», производимый на основе торфа. Содержание нефтепродуктов в растворе анализировали до и после сорбции,так как эмульсии нефтепродуктов в воде неустойчивы в статических условиях. На основании полученных результатов рассчитывали величину статической емкости сорбентов (СОЕ), степень извлечения нефтепродукта из воды (эффективность сорбции – Е,%) и коэффициент распределения (К) (Табл. 1).

Таблица 1

Характеристики сорбции бензина образцами полученных материалов и товарными сорбентами

Величина сорбции	Лузга подсолнечника		Шелуха гречихи		Уголь акт. «БАУ»	Сорбонафт
	Кисл.–щелоч. обработка	Низ.-темп. обработка	Кисл.–щелоч. обработка	Низ.-темп. обработка		
Е, %	51.4	67.6	77.5	57.1	23.4	71.5
СОЕ, мг/г	5.7	7.5	9.3	6.6	2.6	8.4
К	0.106	0.208	0.342	0.147	0.031	0.292

Изотермы сорбции позволяют оценить сорбционную способность материала и величину предельной адсорбции, а кроме того характер сорбции, суммарный объем пор по исследуемому загрязнителю.

Изотермы сорбции эмульгированных нефтепродуктов (рисунок 1) имеют форму изотермы Ленгмюра и характеризуются монотонным приближением адсорбции к некоторому предельному значению, соответствующему заполненному монослою нефтепродуктов на поверхности сорбентов.

На основании изучения кинетики сорбциинефтепродуктов в статических условияхустановлено, что наибольшей сорбционнойемкостью обладает сорбент, полученный на основе шелухи гречихи, подвергнутой

кислотно - щелочной обработке, который превосходит по сорбции нефтепродуктов промышленный торфяной сорбционный материал «Сорбонафт» в среднем на 10 %.При этом нами был сделан вывод, что на процесссорбции влияют вид исходного сырья и структура пор сорбента, котораяопределяется, главным образом, условиями модификации.

Таблица 2

Кинетические характеристики сорбции бензина

Величина сорбции	Лузга подсолнечника		Шелуха гречихи		Уголь акт. «БАУ»	Сорбонафт
	Кисл.–щелоч. обработка	Низ.-темп. обработка	Кисл.–щелоч. обработка	Низ.-темп. обработка		
A, г/г	0.73	1.18	2.68	2.06	0.22	2.35
V, см^3/г	1.41	1.89	2.37	1.93	1.62	1.97

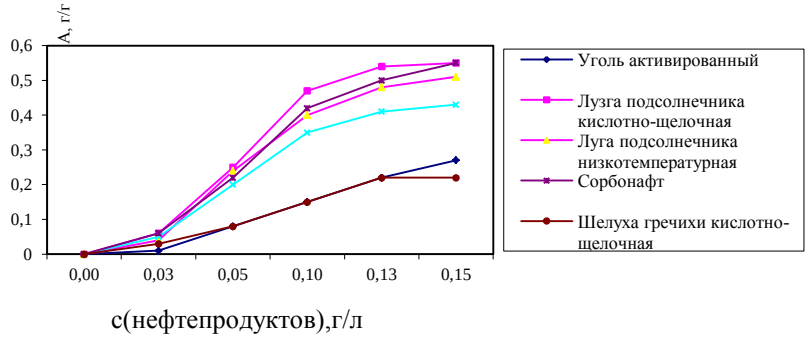


Рис. 1. Изотермы сорбции нефтепродуктов

Нефтепродукты содержат гидрофобные неполярные группы, в результате чего их поглощение материалами обусловлено Ван-дер-Ваальсовыми силами и физической адсорбцией.

ЛИТЕРАТУРА**:**

1. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов - Л.: Недра, 1983.
2. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Хасанова Д.Н., Абдуллин М.И. Перспектива применения сорбционных материалов для улучшения экологического состояния водных ресурсов//Научный журнал НИУ ИТМО Экономика и экологический менеджмент, №1,2015.

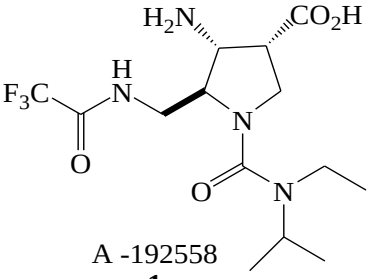
© Громыко Н.В., 2015

УДК 547.7

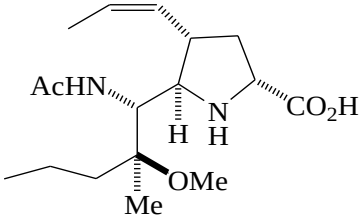
В.А. Егоров
канд.хим.наук, УфИХ РАН, Уфа
amonnika@mail.ru
А.М.Галеева
студент БашГУ, г. Уфа
Л.С. Хасанова
канд.хим.наук, УфИХ РАН, г. Уфа
Ф.А.Гималова
д-р хим. наук, УфИХ РАН, г. Уфа

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ

В связи с ростом вирусных заболеваний в мире возникает острая необходимость поиска новых высокоэффективных антивирусных средств. Современным направлением в создании антивирусных средств является дизайн и синтез ингибиторов нейраминидазы - фермента, расположенного на поверхности вирусной частицы и ответственного за расщепление терминальных сиаловых кислот гликопротеинов, промотирование выделения созревших вирусных частиц от зараженной клетки и дальнейшего распространения инфекции. До недавнего времени эффективными ингбиторами нейраминидазы считались озельтамивир и занамивир, успешно применяемые для лечения гриппа. Учеными из лаборатории Abbott сравнительно недавно был обнаружен новый ингибитор нейраминидазы пирролидиновой структуры **1** [1,2]. Авторами [3] был успешно реализован многостадийный синтез нового ингибитора нейраминидазы А-315675 **(2**) аналогичного строения, проходящего последние стадии биоиспытаний.



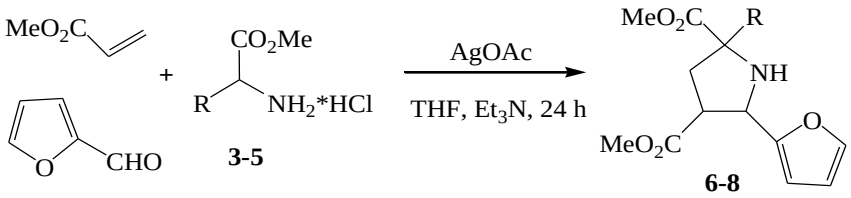
A -192558
1



A-315675
2

В данной работе с целью синтеза блоков для А-315675 и родственных соединений нами на основе доступных аминокислот (метионина, лейцина,

глицина) **3-5**, метилакрилата и фурфурола методом [C+NC+CC]-сочетания получены аддукты **6-8** с умеренными выходами. Реакцию проводили в безводном ТГФ в присутствии AgOAc.



3-5 **6-8**

R = CH_2CH_2SMe (**3,6**), CH_2CMe_2 (**4,7**), H (**5,8**)

Таким образом нами в одну стадию были получены фармакологически перспективные аналоги А-315675 **6-8**.

ЛИТЕРАТУРА:

1) *Wang G.T., Chen Y., Wang S., Gentles R., Sowin T., Kati W., Muchmore S., Giranda V., Stewart K., Sham H., Kempf D.I., Laver W.G.*Design, synthesis and structural analysis of influenza neuraminidase inhibitors containing pyrrolidine cores // J. Med. Chem. 2001. V.44. P.1192-1201.

2) *Stoll V., Stewart K.D., Maring C.J., Muchmore S., Giranda V., Gu Y.Y., Wang G., Chen Y., Sun M., Zhao C., Kennedy A.L., Madigan D.L., Xu Y., Saldivar A., Kati W., Laver G., Sowin T., Sham H.L., Greer J., Kemp D*. Influenza Neuraminidase Inhibitors: Structure-Based Design of a Novel Inhibitor Series // Biochemistry**.** 2003. V.42. P.718-727.

3*) DeGoey D.A., Chen H.-J., Flosi W.J., Grampovnik D.J., Yeung C.M., Klein L.L., Kempf D.J.* Enantioselective Synthesis of Antiinfluenza Compound A-315675 // J. Org. Chem. 2002. V.67. P.5445-5453.

© ЕгоровВ.А., 2015

УДК 547.269:547.452:66.095.32:66.094.2

Р.Р. Еникеева
магистрантБашГУ, г.Уфа
Л.А. Баева
канд.хим.наук, доц. УфИХ РАН, г.Уфа
sulfur@anrb.ru

СИНТЕЗ γ-КЕТОСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАНТИОЛАТА НАТРИЯ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Рациональное использование тиолов и сероводорода углеводородного сырья (нефть, газоконденсанты) предполагает поиск реакций, удобных для реализации в промышленности и позволяющих получать из исходных соединений менее токсичные вещества с широким спектром прикладных свойств. С этой точки зрения, в теоретическом и практическом планах интересна реакция алкилтиометилирования кетонов. Осуществление данной реакции с помощью тиолатов и сульфида натрия, присутствующих в неутилизируемых сульфидно-щелочных растворах (СЩР) газо- и нефтеперерабатывающих предприятий, позволяет получить перспективные практически полезные γ-кетосульфиды и одновременно регенерировать гидроксид натрия.

В настоящей работе найдены оптимальные условия и разработаны препаративные методы получения новых γ-кетосульфидов путем конденсации кетонов (с числом углеродных атомов ≥ 4) с формальдегидом и метантиолатом натрия, присутствующим в СЩР Оренбургского ГПЗ.

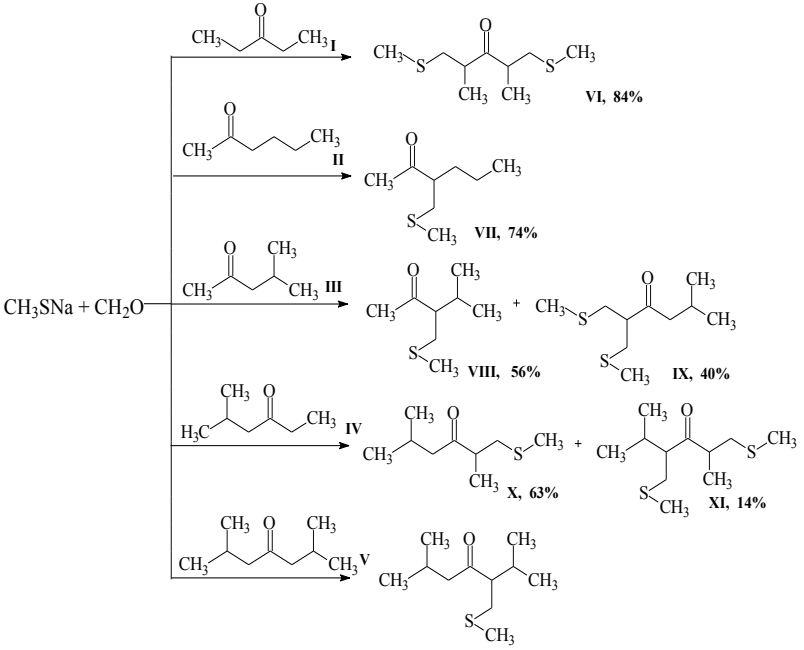
Конденсация пентан-3-она, гексан-2-она, 4-метилпентан-2-она, 5-метилгексан-3-она и 2,6-диметилгептан-2-она (I-V) с формальдегидом и метантиолатом натрия при мольном соотношении реагетов 1 : 2 : 1 протекает при комнатной температуре в течение 3–7 ч и приводит к соответствующим моно- и/или *бис*[(метилсульфанил)метил]замещенным кетонам (VI–XII) с выходом 14–84%.

Состав продуктов алкилтиометилирования зависит от строения исходного кетона. Так, несимметричные гексан-2-он, 4-метилпентан-2-он и 5-метилгексан-2-он (II-IV) вступают в реакцию с участием метиленовой группы при карбониле и преимущественным образованием моно[(метилсульфанил)метил]замещенных кетонов VII, VIII и X с выходом 74, 56 и 63% соответственно. При использовании кетонов III и IV наряду с моно- образуются дизамещенные продукты IX и XI с выходом 40 и 14% соответственно.

При алкилтиометилировании симметричного гексан-2-она (II) получен 2,4-диметил-1,5-*бис*(метилсульфанил)пентан-3-он (VI) с выходом 84%. В отличие от гексан-2-она в случае 2,6-диметилгептан-2-она (V)

образуется только моно[(метилсульфанил)метил]замещенный продукт (XII) с выходом 18%.

Строение выделенных перегонкой соединений VI–XII подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров и элементного анализа. В ИК спектрах соединений VI–XII присутствуют полосы поглощения карбонильной группы в области 1708–1712 см$^{-1}$. Количество (метилсульфанил)метильных фрагментов в молекуле γ-кетосульфидов определено по величине интегральной интенсивности синглетных сигналов протонов тиометильных групп в области 2.06–2.11 м.д. в спектрах ЯМР ^{1}H.



Таким образом, синтез моно- и *бис*[(метилсульфанил)метил]замещен-ных кетонов можно осуществить, используя в качестве серусодержащих реагентов неутилизируемые сульфидно-щелочные растворы газоперерабатывающих предприятий. Вовлечение метантиолата натрия СЩР в реакцию алкилтиометилирования кетонов позволяет получить ценные вещества и подойти к решению проблемы рационального использования доступных соединений серы, содержащихся в природном углеводородном сырье.

© Баева Л.А., 2015

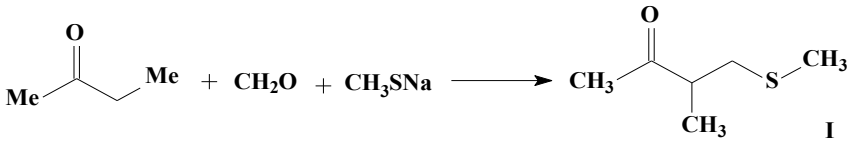
УДК 547.269:547.452:66.095.32:66.094.2

Р.Р. Еникеева
магистрант. БашГУ, г.Уфа
Л.А. Баева
канд.хим.наук, доц. УфИХ РАН, г.Уфа
sulfur@anrb.ru

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕТИЛ-5-ТИАГЕКСАН-2-ОНА

Полифункциональные γ-кетосульфиды проявляют свойства экстрагентов благородных металлов, флотореагентов сульфидных медно-цинковых и золотосодержащих руд, ингибиторов коррозии, росторегуляторов растений [1]. В последнее время широко используются в стереоселективном синтезе [2], а также для получения новых серосодержащих гетероциклов, полимеров и фармакологически активных веществ [3].

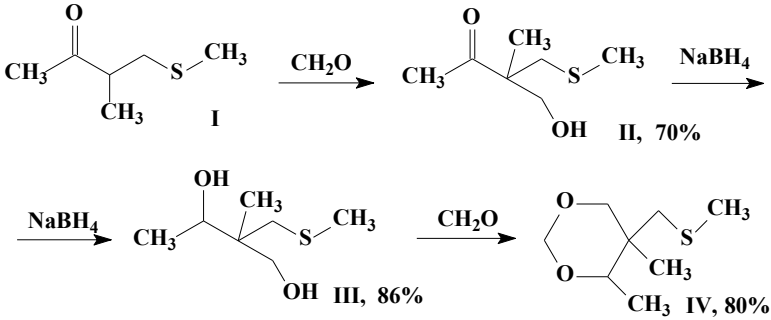
Целью данной работы является получение ранее неизвестных (метилсульфанилметил)замещенных спиртов и диоксанов на основе γ-кетосульфидов**.** В качестве исходного г-кетосульфида использован 3-метил-5-тиагексан-2-он (I) – продукт алкилтиометилирования бутанона смесью формальдегида и метантиолата натрия сернисто-щелочного раствора Оренбурского ГПЗ (выход 63%).



I

Альдольной конденсацией 3-метил-5-тиагексан-2-она (I) с формальдегидом в присутствии эквимольного количества гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 1 ч синтезирован 4-гидрокси-3-метил-3-(метилсульфанилметил)бутан-2-он (II) с выходом 70%. Восстановление б-гидроксиметилкетона (II) под действием борогидрида натрия в водном этаноле (50 єС, 3 ч) приводит к 2-метил-2-(метилтиометил)бутан-1,3-диолу (III с 86% выходом). Взаимодействие 1,3-диола (III) с 1.5 экв. формальдегида в бензоле в присутствии соляной кислоты (50 єС, 3 ч) позволяет получить 4,5-диметил-5-(метилсульфанилметил)-1,3-диоксан (IV) с выходом 80%.

Строение соединений I-IV подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров и элементного анализа.



Наличие гидроксиметиленовой группы в молекуле кетосульфида II подтверждается присутствием в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{1}H соответственно сигналов углеродного атома C^4 ($д_C$ 66.66 м.д) и протонов ($д_H$ 3.62 и 3.74 м.д) метиленовой группы, связанной с гидроксилом. В спектре ЯМР ^{1}H соединения (II)наблюдается уширенный синглет гидроксильной группы при $д_H$ 2.63 м.д. В отличие от б-гидроксиметилкетосульфида, в ЯМР ^{13}C спектре диола исчезает сигнал атома углерода карбонильной группы. В спектрах ЯМР ^{13}C и ^{1}H этого соединения наблюдаются сигналы углеродного атома C^2 ($д_C$ 67.63 и 69.14 м.д) и протонов ($д_H$ 3.81-3.95 м.д) метиновой группы, связанной с гидроксилом. В ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектрах соедения III наблюдается удвоение всех сигналов, что, вероятно, связано с появлением второго асимметрического атома углерода C^2 и образованием диастереомерной пары (в соотношении 1:0.9).

В ИК спектре 1,3-диоксана IV колебаниям связей С–О–С–О–С соответствует группа полос поглощения в области 1186–1039 $см^{-1}$. Спектр ЯМР ^{13}C включает слабопольные сигналы углеродных атомов 1,3-диоксанового цикла при δ 94.27 (93.61) (О–C^2–О), 80.97 (78.42) (C^4) и 73.62 (75.64) (C^6) м.д. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C диоксан IV образуется в виде смеси *цис*- и *транс*-4,5-диметил-изомеров в соотношении 1.2:1.

Таким образом, на основе доступного 3-метил-5-тиагексан-2-она получены новые метилсульфанилметилзамещенные α-гидроксиметил-кетон, 1,3-диол и 1,3-диоксан.

ЛИТЕРАТУРА:

1.*Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Баева Л.А.* Меркаптаны нефти и газаконденсатов. Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2014г. – С. 120.

2.YanagihiraK., UmezawaS., MiyajiK. // Pat. 86442786 US. 04.02.2014.

3.Mori I., Bartlett P.A., Heathcock C.H. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 5966.

© БаеваЛ.А., 2015

УДК 547.8

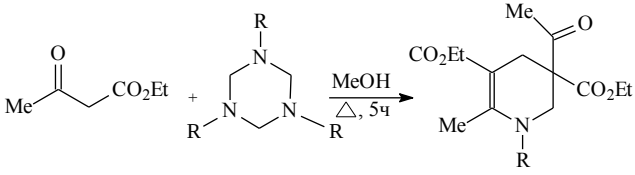
Г. Б. Ибрагимова
магистрант 2 г.о. БашГУ, г. Уфа
hellsangelok@yandex.ru
А. Г. Бадамшин
м.н.с. УфИХ РАН, г.Уфа
alexander.badamshin@gmail.com

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА

Пиридиновые системы, привлекают внимание своим высоким потенциалом биологической активности. Пиридиновый цикл является структурным фрагментом ряда алкалоидов кониин, лобелия, ареколин рицинин, никотин, и другие [1]. Природные и синтетические представители данного класса гетероциклических соединений обладают высокой физиологической активностью широкого спектра действия и используются в медицинской практике в качестве анестезирующих, антиаритмических, противоопухолевых и других медицинских препаратов, что предопределяет разработку новых методов получения соединений данного ряда [2].

В данной работе предложен подход к синтезу новых производных пиридина, перспективных в качестве биологически активных соединений.

При взаимодействии ацетоуксуного эфира **(1)** с производными 1,3,5-гексагидротриазина **(2a,b)** в MeOH при мольном соотношении 1:1 были получены производные пиридина диэтил-3-ацетил-1-бутил-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат **(3a)** и диэтил-3-ацетил-1-(2-гидроксиэтил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат **(3b)** с выходами 60% и 50% соответственно.



1 **2a,b** **3a,b**

R = Bu **(a)**, CH_2CH_2OH **(b)**

Полученные соединения переданы на биологические испытания цитотоксической активности в ИБГ УНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Садыков А. С.* Химия алкалоидов Anabasis aphylla. Ташкент: Изд-во АН УзССР. 1956. 222 с.
2. *Bisceglia, J.A., Diaz, J.E., Torres, R.A., and Orelli, L.R.*, Tetrahedron Lett., 2011, vol. 52, no. 41, p. 5238.

© Ибрагимова Г.Б., 2015

УДК 66(091)

Г. Р. Исмагилова
магистрант 1 г.о. БашГУ, г. Уфа
gulfiya_ism@mail.ru
В. С. Никитина
канд.хим.наук, доц. БашГУ, г. Уфа

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В связи с загрязнением окружающей среды промышленными и бытовыми отходами полимерных материалов все большее внимание уделяется разработке методов получения и изучения путей использования биоразлагаемых полимеров [1]. Биоразлагаемые (биодеградируемые) полимеры – это такие полимеры, которые способны разрушаться под действием присутствующих в окружающей среде микроорганизмов (бактерий, грибов и водорослей) на углекислый газ, метан, воду и неорганические составляющие [2].

В отличие от традиционных аналогов, полученных из нефтехимического сырья, основным достоинством биополимеров является их способность к биологическому разложению в течение весьма непродолжительного времени [3].

Биоразлагаемые полимеры способны разлагаться под влиянием химических, биологических или физических воздействий. Биоразлагаемость – это способность материала подвергаться разложению на углекислый газ, метан, воду, неорганические компаунды или биомассы, при котором преобладающим механизмом является энзимное действие микроорганизмов [4].

Все производимые и изучаемые технологии биоразлагаемых пластиков делятся на четыре группы. Первая – это полимеры, выделенные из биомассы, и природные полимеры: крахмал, целлюлоза, белки. Вторая – полимеры, производимые микроорганизмами в ходе своей жизнедеятельности (полигидроксиалканоаты, бактериальная целлюлоза). Третья – полимеры, искусственно синтезированные из природных мономеров (например, полилактиды). И последняя группа – традиционные синтетические пластики с введенными в них биоразрушающими добавками [5].

Материалы на основе природных полимеров могут быть изготовлены как из природных полимеров в сочетании с другими природными или синтетическими полимерами, так и например, из модифицированного крахмала [6].

Крахмал, получаемый из естественных растительных источников, обычно используют в качестве наполнителя для биоразлагаемых полимеров. Однако, если молекулы крахмала модифицировать с помощью химической обработки, то его можно использовать как биоразлагаемый полимер. Множество содержащихся в обычном крахмале гидроксильных групп притягивают воду, из-за этого происходит преждевременное разложение крахмала. Но если часть этих гидроксильных групп заменить другими, такими, как эфирные или сложноэфирные, то воде будет не так легко воздействовать на полимер. Химическая обработка крахмала позволяет создать в процессе полимеризации дополнительные связи между различными частями полимера крахмала с целью увеличения его теплостойкости и устойчивости к воздействию кислот. В результате такой обработки образуется модифицированный крахмал, который разлагается в окружающей среде, но обладает свойствами коммерчески полезного термопласта [7].

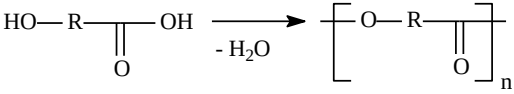
Полигидроксиалканоаты (ПГА) представляют собой алифатические полиэфиры. К настоящему времени известны более 100 видов бактерий, способных к синтезу в виде запасного вещества клеток ПГА. Синтез и накопление этих биоразлагаемых полимеров бактериями происходит при недостатке азота, фосфора, калия, магния и других микроэлементов при одновременном избытке углерода.

Наиболее распространенный представитель ПГА – поли-3-гидроксибутират (ПГБ), высококристаллический полимер, синтезируемый с помощью микроорганизмов *Ralstonia eutropha, Alcaligenes eutrophus, Azotobacter chroococcum, Methylobacterium extroquens* и др.

В число применений ПГА входят биоразлагаемые упаковочные материалы, пленки и волокна, связывающие вещества и покрытия, нетканные материалы. Благодаря способности к деструкции in vivo ПГА применяется в медицине в качестве раневых покрытий, в качестве таких имплантируемых изделий, как пародонтологические и противоспаечные мембраны, а также для нанесения биодеградируемых покрытий на другие медицинские изделия: сетчатые эндопротеазы, кардиостимуляторы, стенты, сосудистые протеазы [8-12].

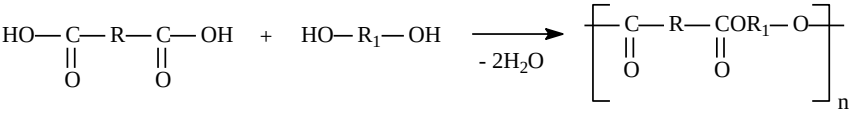
Выделены бактерии родов *Variovorax, Stenotrophomonas, Acinetobacter, Pseudomonas, Bacillus* и *Xanthomonas* и микромицеты – *Penicillim, Acremonium, Verticillium* и *Zygosporium,* способные к деструкции ПГА [13].

Биоразлагаемые полимеры на основе гидроксикарбоновых кислот получают гомополиконденсацией оксикарбоновых кислот в массе в присутствии катализаторов (соединения Ti, Zn, Mn, Sb, Zr, Hf и других металлов, n-толуолсульфокислота):



R = -CH_2- , -$CH(CH_3)$- ...

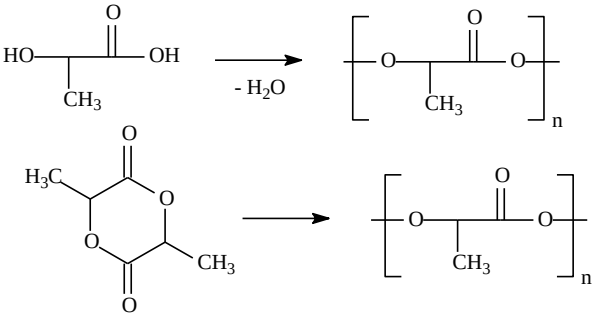
и гетерополиконденсацией дикарбоновых кислот с гликолями:



R = R_1 = -CH_2-CH_2- , -$(CH_2)_4$-

При гомополиконденсации в реакциях синтеза биоразлагаемых полиэфиров в качестве исходного мономера используют в основном молочную и гликолевую кислоты или их смеси, при гетерополиконденсации - алифатические дикарбоновые кислоты (янтарную, азелаиновую, себациновую, винную) и различные гликоли. Суть этого процесса заключается в синтезировании бактериями из доступных сахаров мономеров, из которых в дальнейшем получают биоразрушаемые полимеры [6, 14].

Одними из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот являются алифатические полиэфиры молочной кислоты – полилактиды (ПЛА, PLA), получаемые поликонденсацией молочной кислоты или полимеризацией лактида:



Молочную кислоту, необходимую для поликонденсации, получают путем ферментации глюкозы с использованием в качестве микробных

продуцентов различных штаммов бактерий, дрожжей или мицелиальных грибов рода *Rhizopus* [1,3].

Один из наиболее широко применяемых способов создания биоразлагаемых полимеров – придание биологической разрушаемости синтетическим полимерам за счет введения в полимерную композицию различных наполнителей. При этом приоритетное значение имеет соотношение компонентов, обеспечивающих биоразлагаемость системы. В биоразлагаемых композициях, состоящих из синтетических и природных полимеров, в качестве последнего обычно применяют крахмал, а в последние годы и хитозан, продукт щелочного гидролиза природного азотсодержащего полисахарида – хитина. При этом синтетический полимер определяет эксплуатационные свойства материала, а природный полимер – способность этого материала к биоразложению. Обычно при создании биоразлагаемых композиций в качестве модификатора или наполнителя вводят 20-30 мас. % природного полимера [14].

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Гоготов И. Н.* Биоразлагаемые полимеры: свойства, практическое использование, утилизация // Экология и промышленность России. –2007. – № 10. – с. 16-19.

2. *Тертышная Ю. В., Шибряева Л. С.* Биоразлагаемые полимеры: перспективы масштабного применения в промышленности России // Экология и промышленность России. – 2015. – № 8. – с. 20-25.

3. *Вильданов Ф. Ш., Латыпова Ф. Н., Красуцкий П. А.* Биоразлагаемые полимеры – современное состояние и перспективы использования // Башкирский химический журнал. – 2012. – № 1. – с. 135-139.

4. Бахаева А. Н. Оксо-биоразлагаемые полимеры как материал для создания современной упаковки // Молодой ученый. – 2015. – №5. – с. 122-124

5. Васильева Н. Г. Биоразлагаемые полимеры // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – № 22. – с. 156-157.

6. Готлиб Е.М., Голованова К.В., Селехова А.А. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе паластифицированных диацетатов целлюлозы. Казань: КНИТУ, 2011.

7. Тасекеев М. С., Еремеева Л. М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК. Алматы: НЦ НТИ, 2009. – 200 с.

8. Волова Т. Н., Севастьянов В. И., Шишацкая Е. И. Полиоксиалканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины. Красноярск: Группа компаний «Платина», 2006.

9. *Гоготов И. Н., Герасин В. А., Князев Я. В.* Композиционные биодеградабельные материалы на основе полигидроксиалканоата // Прикладная биохимия и микробиология. – 2010. – № 6. – с. 659-665.

10. *Мышкина В. Л., Иванов Е. А., Николаева Д. А.* Биосинтез сополимера поли-3-гидроксибутирата-3-гидроксивалериата штаммом Azotobacter chroococcum 7Б // Прикладная биохимия и микробиология. – 2010. – № 3. – с. 315-323.

11. *Бонарцев А. П., Бонарцева Г. А., Махина Т. К.* Новые полимерные системы для контролируемого высвобождения дипиридамола и индометацина на основе поли-3-гидроксибутирата // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – № 6. – с. 710-715.

12. *Кильдеева Н. Р., Вихорева Г. А., Гальбрайх Л. С.* Получение биодеградируемых пористых пленок для использования в качестве раневых покрытий // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – № 6. – с. 716-720.

13. *Бояндин А. Н., Прудникова С. В., Филипенко М. Л.* Биодеградация полигидроксиалканоатов почвенными микробиоценазами различной структуры и выявление микроорганизмов-деструкторов // Прикладная биохимия и микробиология. – 2012. – № 1. – с. 35-44.

14. *Азизов А. Г., Ибрагимова М. Д., Алиева Л. И.* Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – №4. – с. 385-393.

© Исмагилова Г. Р., 2015

УДК 579.22:579.6.

А.А. Кадиров
магистрант 2 г.о. БашГУ, г. Уфа,
В.С. Никитина
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г. Уфа
Н.Д. Рябцева
канд. биол. наук, доц. БашГУ, г. Уфа,
М.И. Абдуллин
док. хим. наук, проф. БашГУ, г. Уфа
ainur92@bk.ru

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ РОСТА ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ И БИОПРЕПАРАТА «БАЙКАЛ ЭМ-1» УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Постоянный рост добычи и объемов транспортировки нефти сопровождается растущим загрязнением окружающей среды нефтью и

нефтепродуктами.Применение технологий, основанных на деструкции органических соединений биопрепаратами, является перспективным способом ликвидации техногенных загрязнений [1,2].

Целью данной работы было исследование активности микроорганизмов, выделенных из Ишимбайской почвы и биопрепарата «Байкал ЭМ-1».

Из образцов нефтезагрязненной почвы г. Ишимбай на агаризованных средах с добавлением дизельного топлива в качестве источника углерода были выделены штаммы углеводородокисляющих бактерий. На основании микроскопических, культуральных, тинкториальных и биохимических характеристик они отнесены к родам *Pseudomonas sp* и *Rhodococcus sp*.Данные монокультуры проявили высокую биодеструктивную активность по отношению к бензолу и дизельному топливу в диапазоне концентраций 1-20 %. Культивирование осуществляли на аэрируемых жидких питательных средах при температуре 25°С. Рост контролировали в течение 21 суток, результаты показаны в виде графика на рис. 1. Динамика образования биомассы при использовании в качестве единственного источника питания дизельного топлива была более продуктивна по сравнению с использованием в качестве единственного источника питания бензола.

Кроме того, в качестве источника штаммов углеводородокисляющих бактерий, был использован биопрепарат «Байкал ЭМ-1». В состав биопрепарата «Байкал ЭМ-1» входят молочнокислые, фотосинтезирующие, азотфиксирующие бактерии, дрожжи, продукты жизнедеятельности микроорганизмов [3].

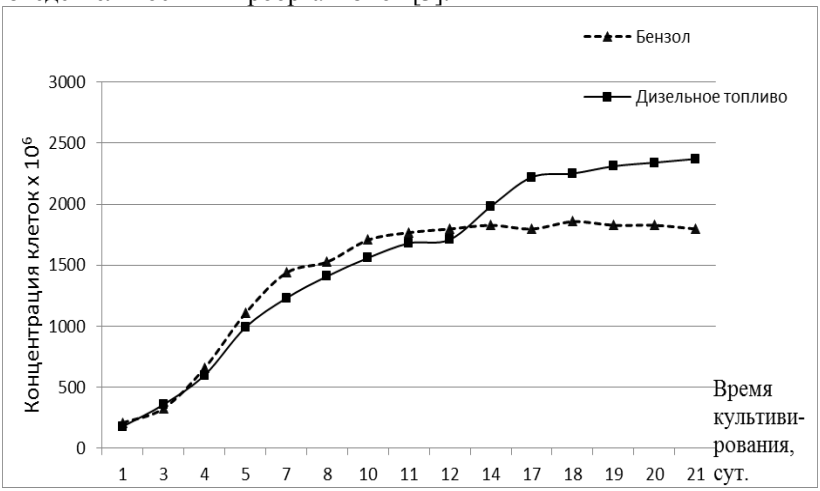


Рис. 1. Рост штаммов бактерий, выделенных из нефтезагрязненной почвы г. Ишимбай, при использовании в качестве источника углерода дизельного топлива или бензола

Активные штаммы относительно углеводородов выделены при культивировании препарата «Байкал ЭМ-1» на агаризованных субстратах с добавлением дизельного топлива и бензола. В качестве питательной среды использовали раствор следующего состава (г/л): агар-агар – 10,0; KNO_3 – 2,1; $MgSO_4$ – 2,1; KH_2PO_4 – 2,1. Приготовленную питательную среду разливали по чашкам Петри из расчета по 20 мл среды на каждый субстрат. Затем добавляли по 1 мл приготовленного рабочего раствора «Байкал ЭМ-1». По истечении шести дней интенсивно растущие колонии селективно отбирались.

Методом световой микроскопии были проведены исследования выделенных колоний по морфологическим признакам: форме клеток (кокки, палочка и т.д.), характеру взаимного расположения клеток, размерам клеток, наличию спор, а также изучение плодовых тел. На основе морфологических и тинкториальных признаков, были выявлены две группы колоний, которые по всем признакам, перечисленным выше, относятся к двум родам: *Pseudomonas sp*. и *Mycococcus sp*.

С целью проверки активности выделенных из биопрепарата «Байкал ЭМ-1» штаммов микроорганизмов, проводилось жидкофазное культивирование их на солевом питательном растворе с добавлением в качестве источника углерода дизельного топлива и бензола. На рис. 2 представлена динамика роста микроорганизмов.

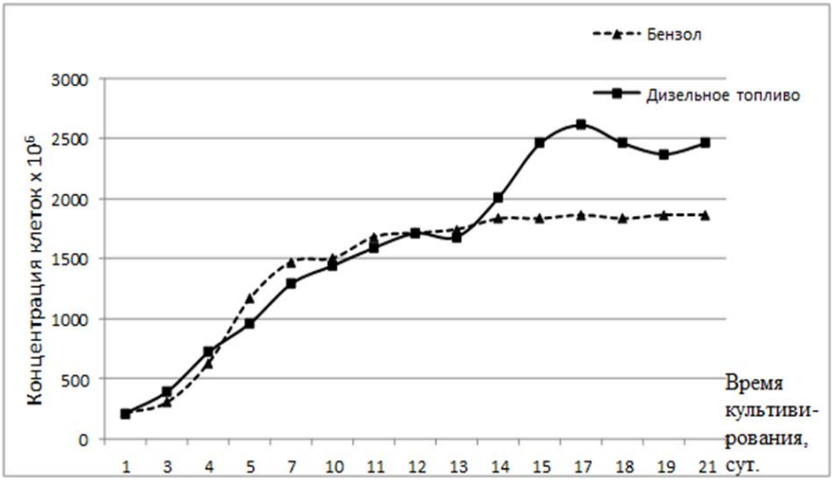


Рис. 2. Рост штаммов бактерий, выделенных из консорциума «Байкал ЭМ-1», при использовании в качестве источника углерода дизельного топлива и бензола

Сравнивая полученные ассоциации штаммов из Ишимбайской почвы и ассоциации штаммов из биопрепарата «Байкал ЭМ-1» можно сделать вывод, что они по динамике роста на дизельном топливе и бензоле аналогичны. Это обуславливает перспективу использования исследуемых ассоциаций для создания консорциума, который может быть использован для биоремедиации нефтезагрязненной почвы и сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пырченкова И.А., Гафаров А.Б., Пунтус И.Ф. и др. Выбор и характеристика активных психрофильных микроорганизмов-деструкторов нефти // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42. - №3. – С. 298-305.

2. Олейникова А.А., Суржко Л.Ф., Гарабаджиу А.В. Биотехнологические методы очистки почв от ПАУ // Вестник ДВО РАН, 2008, №1, с. 85-90.

3. Сидорова З.Н. Цветоводство и ЭМ-технология. // Надежда планеты. – 2001. – №2. – 14 с.

© Кадиров А.А., 2015

УДК 541.64

А.В. Комарова
магистрант БашГУ, г Уфа
shur04ka13@gmail.com
А.Б. Глазырин
канд тех. наук, доц, БашГУ, г. Уфа
Р.Р. Кинзябулатов
канд.хим. наук, ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
М.И. Абдуллин
д-р хим.наук, проф. БашГУ, г. Уфа

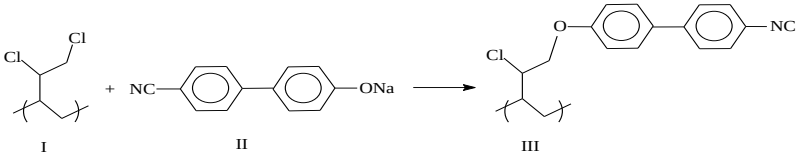
СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННОГО СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

Изучение ЖК-полимеров имеет не только фундаментальное значение, но и представляет практический интерес с точки зрения использования таких материалов в оптике, оптоэлектронике, фотонике, дисплейных технологиях для записи и хранения информации. Один из метотов синтеза ЖК-полимеров базируются на использовании полимераналогичных

превращений, основанных на присоединении мезогенных фрагментов к основной полимерной цепи. В этом случае необходимо, чтобы вступающие в реакцию компоненты - как полимер, так и мезогенные фрагменты, содержали функциональные группы, способные к взаимодействию. В качестве полимерного объекта для осуществления модификации использовался хлорированный синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ), содержащий активные атомы хлора в боковой цепи макромолекул (содержание хлора 51%).

Была изучена возможность модификации хлорированного 1,2-СПБ путем присоединения мезогенных фрагментов (натриевой соли 4'-гидроксибифинил-4-карбонитрила) непосредственно к макроцепи без введения гибкоцепных алифатических развязок.

Установлено, что взаимодействие хлорированного 1,2-СПБ (I) и соли (II) приводит к образованию полимерного продукта (III).



I II III

Структура полученного полимера доказана с помощью ЯМР-спектроскопии. Так в спектре ЯМР ^{1}H присутствуют полосы ароматических колец (6,9 – 7,7 м.д.) и простого эфира (4,2 м.д.). Спектр ЯМР ^{13}C также подтверждает наличие ароматической части (109,4 – 161,5 м.д.) в структуре полученного полимера.

Таким образом данный метод может быть использован для синтеза полимеров, содержащих мезогенные группы в боковой цепи.

© Комарова А.В.., 2015

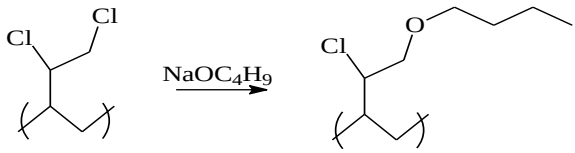
УДК 541.64

А.В. Комарова
магистрант БашГУ, г Уфа
shur04ka13@gmail.com
А.Б. Глазырин
канд тех. наук, доц, БашГУ, г. Уфа
И. С. Гайсин
студент БашГУ, г. Уфа
М.И. Абдуллин
д-р хим.наук, проф. БашГУ, г. Уфа

МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРИРОВАННОГО СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА АЛКОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Одним из методов синтеза ЖК полимеров является химическая модификация, основанная на присоединении мезогенных фрагментов к основной полимерной цепи. В этом случае необходимо, чтобы вступающие в реакцию компоненты - как полимер, так и мезогенные молекулы, содержали реакционноспособные функциональные группы, а длинные алифатические развязки присутствовали в составе хотя бы одного из компонентов этой реакции.

Изучена возможность прививки гибкоцепных алифатических фрагментов к макромолекулам хлорированного 1,2-СПБ по боковым группам полимера с целью последующего введения мезогенных групп. Полимерным объектом выступил модифицированный синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ), с содержанием хлора – 51,4%, что соответствует степени функционализации двойных С=С связей в полимере ~ 90%. В качестве гибкоцепных фрагментов были использованы алкоголяты натрия, полученные на основе алифатических спиртов нормального строения (C_4 – C_8). Установлено, что взаимодействие хлорированного 1,2-СПБ и алкоголята натрия в толуольном растворе при 70°С приводит к образованию простого эфира. Реакция осуществляется по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Наличие эфирных групп в составе полимера подтверждено результатами ЯМР-спектроскопии.

Данный метод введения в полимерную цепь гибкоцепных алифатических фрагментов с последующем присоединением мезогенных групп будет использован для синтеза ЖК полимеров.

© Комарова А.В., 2015

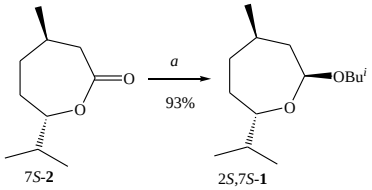
УДК547.256.2+547.473.41-314

А.А. Кравченко
аспирант УфИХ РАН, г. Уфа
Р.Р. Салахутдинов

студент БашГУ, г. Уфа
Р.Р. Саяхов
студент БашГУ, г. Уфа
В.А.Выдрина
канд. хим. наук., н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
М.П. Яковлева
д-р хим. наук., доц. с.н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
Г.Ю.Ишмуратов
д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией УфИХ РАН, г. Уфа
insect@anrb.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ (-)-МЕНТОЛАКТОНА ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОМ В CH_2Cl_2

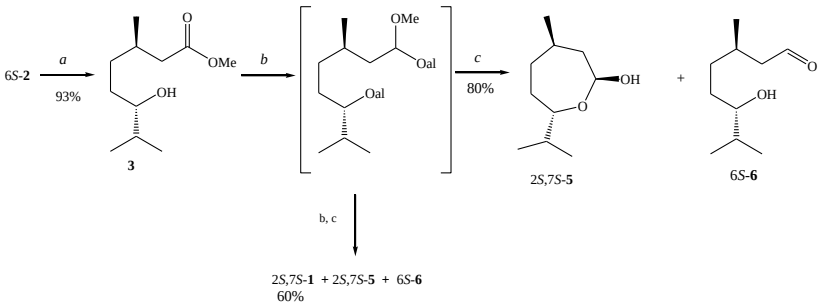
Ранее нами сообщалось о синтезе О-изобутильного производного ментолактола 2*S*,7*S*-**1** при низкотемпературной (-70°С) обработке двукратным мольным количеством диизобутилалюминийгидрида (-)-ментолактона 7*S*-**2** в хлористом метилене и предлагалась вероятная схема его образования [1].



a. 2 eq. *i*-Bu_2AlH, CH_2Cl_2, –70°С.

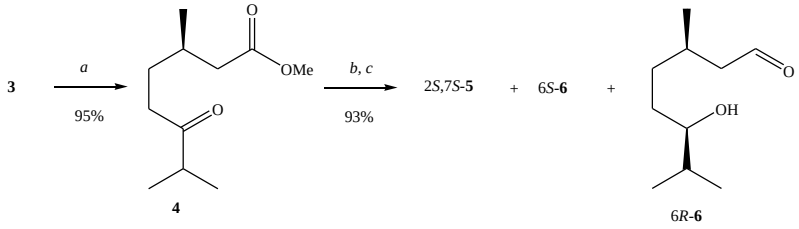
С целью изучения поведения в условиях образования изобутиловых ацеталей ациклических производных семичленных лактонов, в эту реакцию вовлекали доступный из (-)-ментолактона 7*S*-**2** [2] гидроксиэфир **3** и продукт его окисления – кетоэфир **4**.

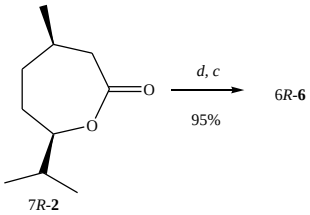
При действии 2 экв. ДИБАГ на оксиэфир **3** реакция протекала с образованием смеси (1:1, по данным ЯМР ^{1}Н) лактола 2*S*,7*S*-**5** и его раскрытой формы 6*S*-**6**. Использование 4 экв. ДИБАГ позволяло получить преимущественно (60%) изобутиловый ацеталь в виде единственного (2*S*,4*R*,7*S*)-эпимера, как и в случае (-)-ментолактона 7*S*-**2**, наряду с лактолом 2*S*,7*S*-**5** и его раскрытой формой 6*S*-**6**. Таким образом, гидроксиэфир **3** в этой реакции ведет себя подобно его циклическому предшественнику 7*S*-**2**.



a) H_2SO_4, MeOH [2]; b) 2 экв. *i*-Bu_2AlH, CH_2Cl_2, -70°C; c) H_2O.

Низкотемпературное восстановление 2 экв. ДИБАГ кетоэфира **4** приводило к смеси (1.4:1.0, по данным капиллярной ГЖХ) двух диастереомерных гидроксиальдегидов 6*S*- и 6*R*-**6**. Первый из них, по данным ЯМР ^1H и ^{13}C, существует в равновесии с циклической формой 2*S*,7*S*-**5**. Отсутствие сигналов лактольной формы (6*R*)-гидроксиальдегида 6*R*-**6** объяснено нами полным смещением равновесия в его сторону, что подтверждено низкотемпературным восстановлением изоментолактона 7*R*-**2** [3, 4] 1 экв. ДИБАГ только в гидроксиальдегид 6*R*-**6**.

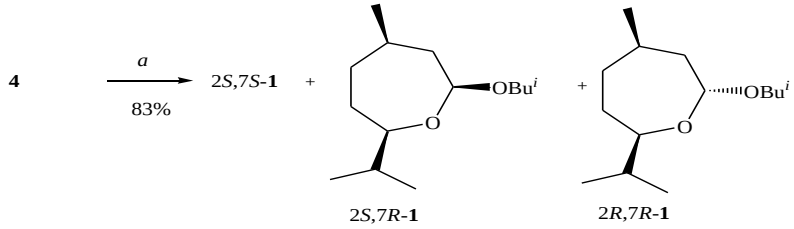




a) PCC, CH_2Cl_2; b) 2 экв. *i*-Bu_2AlH, CH_2Cl_2, -70°C; c) H_2O; d) 1 экв. *i*-Bu_2AlH, CH_2Cl_2, -70°C.

Обработка 4 экв. ДИБАГ кетоэфира **4** в хлористом метилене и выдерживание смеси в течение 3 ч при -70°C приводили к смеси

(3.2:1.3:1.0, по данным капиллярной ГЖХ) изобутиловых ацеталей 2*S*,7*S*-**1**,2*S*,7*R*-**1** и2*R*,7*R*-**1**, соответственно.

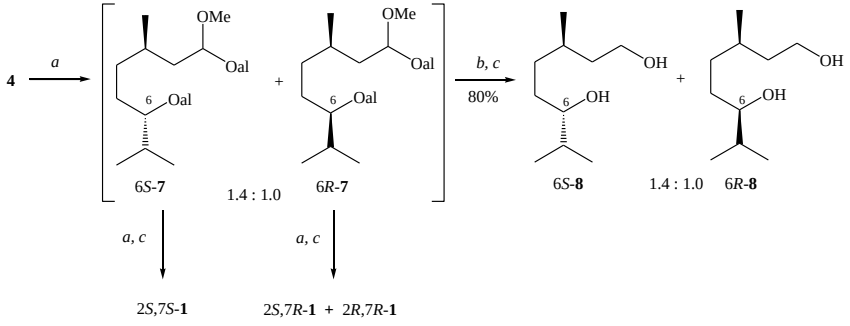


3.2 : 1.3 : 1.0

а) 4 экв. *i*-Bu_2AlH, CH_2Cl_2, -70°C; b) H_2O

Из полученных данных можно предположить, что при восстановление эфира **4**, вначале образуются два диастереомерных алюминийорганических соединения [5] по центру с изопропильным заместителем 6*S*-**7** и 6*R*-**7** в соотношении 1.4:1.0, что доказано превращением их в соответствующие диолы 6*S*-**8** и 6*R*-**8** нагреванием реакционной массы до комнатной и последующим гидролизом.

Дальнейшая обработка 2 экв. ДИБАГ 6*S*-изомера АОС 6*S*-**7** ведет к образованию ацеталя 2*S*,7*S*-**1**,а 6*R*-изомер 6*R*-**6** в этих условиях превращается в диастереомерную пару2*S*,7*R*-**1** и2*R*,7*R*-**1** в соотношении 1.3:1.0. Таким образом, кетоэфир **4** ведет себя в реакции низкотемпературного восстановления двояко: как (-)-ментолактон 7*S*-**2** и изоментолактон 7*R*-**2** [6].



2*S*,7*S*-**1** : (2*S*,7*R*-**1** + 2*R*,7*R*-**1**) = 1.4 : 1.0 2*S*,7*R*-**1** : 2*R*,7*R*-**1** = 1.3 : 1.0

а) 2 экв. *i*-Bu_2AlH, CH_2Cl_2, -70°C; b) H_2O.

Таким образом, нами показано, что новая реакция в химии алюминийорганических соединений – образование О-изобутильных производных семичленных лактолов в процессе низкотемпературной обработки избытком диизобутилалюминийгидрида в хлористом метилене – присуща и ациклическим производным (-)-ментолактона, причем метил 6-гидрокси-3,7-диметилоктаноат ведет себя подобно (-)-ментолактону, а его 6-оксо-аналог – двояко: как (-)-ментолактон и изоментолактон.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НШ 2625.2014.3 «Синтетические трансформации веществ, получаемых из отечественного растительного сырья, как базовый принцип разработки лекарственных препаратов высокой социальной значимости»

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Ишмуратов, Г.Ю.* Новая реакция в химии алюминийорганических соединений / Г.Ю.Ишмуратов, М.П.Яковлева, В.А.Выдрина, Э.Ф.Валеева, Р.Р.Муслухов, Г.А.Толстиков // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, № 3. С. 471-472.

2. *Miller D., Bilodeau F., Burnell R.H.* Stereoselective syntheses of isomers of 3,7-dimethylnonadecane, a sex pheromone of the alfalfa blotch leafminer (*Agromyza frontella*) // Can. J. Chem. 1991, V. 69 , № 7. P. 1100.

3. *Выдрина В.А., Галкина Ю.А., Муслухов Р.Р., Кравченко А.А., Ишмуратов Г.Ю.* Окисление надмуравьиной кислотой терпеноидов с циклогексаноновым фрагментом // Химия природ. соедин. 2014. № 4. С. 665.

4. *Marell D.J., Emond S.J., Kulsherstha A., Thomas R.*Analysis of seven-membered lactones by computational NMR methods: proton NMR chemical shift data are more discriminating than carbon // J. Org. Chem. 2014. V.79, № 2. P. 752.

5. *Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А.* Изучение подходов к синтезу перспективного хирального синтона – изопропил-4*R*-метил-6-иодгексаноата – из *L*-(-)-ментола // Химия природ. соедин. 2005. № 1. С. 33.

© КравченкоА.А., 2015

УДК 544.7: 547.917

О.С. Куковинец
д-р хим. наук, проф., БашГУ, г. Уфа
Э.Т. Ямансарова
канд.хим. наук, БашГУ, г. Уфа

О.Б. Зворыгина
канд.хим. наук, УГНТУ, г. Уфа

ПОЛИСАХАРИДЫ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ЭНДО- И ЭКЗОТОКСИНОВ

Пищевая значимость водорастворимых полисахаридов определяется характером их воздействия на процесс пищеварения в желудочно-кишечном тракте, степенью усвоения, безвредностью. Клиническими испытаниями установлено, что пектиновые вещества и гемицеллюлозы влияют на липидный обмен, снижают концентрацию ионов тяжелых металлов, сорбируют продукты белкового метаболизма, патогенную микрофлору, в то же время, являясь питательной средой для кишечных микроорганизмов – продуцентов витаминов группы В. Доказано влияние содержания пектина и гемицеллюлоз в пище на подверженность опухолевым заболеваниям. Источником растворимых полисахаридов для обогащения ими продуктов питания могут стать отходы переработки пищевых растений. Например, при обрушивании зерна гречихи и овса шелуха составляет до 25% сырья, а лузга подсолнечника – до 1/3 массы семян.

Важным свойством таких полисахаридов является их способность удерживать и выводить из организма экзо- и эндотоксины, как неорганической, так и органической природы. Энтеросорбенты на основе природных пищевых волокон являются биодоступными, биодеградируемыми, у них отсутствует собственная токсичность и кумулятивный эффект.

В данной работе были изучены полисахариды, выделенные из отходов переработки зерновых культур (гречихи, овса) и побочных продуктов получения подсолнечного, тыквенного и облепихового масла с целью дальнейшего исследования их сорбционной способности.

Для этого сырье предварительно обезжиривали спиртовой экстракцией для удаления пигментов. Далее остаток обрабатывали 10%-ным раствором КОН в соотношении сырье – экстрагент 1:20. Далее щелочной экстракт обрабатывали разбавленным раствором уксусной кислоты до pH 5 и центрифугированием отделяли осадок, содержащий суммарные фракции гемицеллюлоз *А* (ГМЦ *А*) и гемицеллюлоз *Б* (ГМЦ *Б*). Их разделяли растворением осадка в 6%-ном растворе КОН и последующим осаждением ГМЦ *А* уксусной кислотой при pH 5.5 и ГМЦ *Б* – этанолом из фильтрата.

Таблица

Результаты определения содержания гемицеллюлоз в зависимости от вида сырья

Вид отхода	Содержание гемицеллюлоз, %		
	ГМЦ А	ГМЦ Б	Глюкуро но-ксилан
Плодовые оболочки гречихи	**13.0**	**11.0**	**0.5**
Плодовые оболочки овса	**7.8**	**13.2**	**2.2**
Лузга подсолнечника	**4.8**	**1.6**	**15.8**
Лузга тыквенных семян	11.7	1.6	0.2
Шрот облепихи	46.2	6.6	0.2

Из надосадочной жидкости после центрифугирования последовательным действием реактива Феллинга, 20%-ным раствором соляной кислоты и 70%-ным этанолом выделена фракция глюкуроноксилана.

Установлено, что в шелухе гречихи преобладают гемицеллюлозы ГМЦ *А*, а в шелухе овса гемицеллюлозы ГМЦ *Б*. Количество глюкуроноксилана незначительно в обоих случаях. Лузга подсолнечника содержит наибольшее количество глюкуроноксилана, при этом содержание ГМЦ А и ГМЦ Б не превышает 5%. Наибольшее количество ГМЦ А содержится в шроте облепихи. Глюкуроноксилан присутствует в значительном количестве только в лузге подсолнечника, а сравнимое с ним количество низкомолекулярных гемицеллюлоз наблюдалось в шелухе гречихи и овса. В исследованных отходах также содержаться пектиновые вещества, хотя в гораздо меньшем количестве, чем гемицеллюлозы. Однако лузга тыквенных семян и шрот облепихи могут рассматриваться как альтернативные источники высоко- и низкоэтерифицированных пектинов.

© Ямансарова Э.Т., 2015.

УДК 541.64.665.622.4

А.Э.Курбанбаева
канд.хим.наук, с.н.с. ИОНХ АН РУз, г. Ташкент
kurbanbaeva1@rambler.ru
У.К.Ахмедов
д-р хим.наук.,проф. ИОНХ АН РУз, г. Ташкент
У.Т. Асатов
канд.хим.наук, доц. ТашХТИ, г. Ташкент

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

В последнее время остро стоит проблема разрушения устойчивых нефтяных эмульсий. Одним из направлений в решении этой задачи является создание эффективных композиционных деэмульгаторов, которые широко применяются в промысловой подготовке нефти. Такие композиции, как правило, наряду со свойствами присущими отдельным компонентам, входящим в их состав обладают комплексом свойств, являющихся результатом их совместного действия. Этот путь позволяет усилить наиболее важные характеристики реагентов и расширить их функциональное действие.

Целью наших исследований является получение высокоэффективного наномодифицированного деэмульгатора методом компаундирования поверхностно-активных веществ различного строения с использованием отходов масложирового производства – госсиполовой смолы. В данной работе приведены результаты исследования кинетики процесса омыления жирных кислот (ЖК), которые содержаться в госсиполовой смоле, так как знание теоретических основ протекания данной реакции необходимо при разработке технологии синтеза нового деэмульгатора.

Массовую долю ЖК в госсиполовой смоле определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Инфракрасные спектры полосы поглощения госсиполовая смола регистрировали на спектрометре UR-20 (ГДР).

В процессе работы использовали госсиполовая смола АОО «Ургенч масло-жир комбинат», отобранная из верхнего слоя сливной ямы в октябре 2014 года. Полученные пробы тщательно перемешивали, сокращали до 1,0 кг и помещали в чистые стеклянные банки для контроля качества госсиполовой смолы и изучения её свойств (таблица 1).

Исследования образцов госсиполовой смолы показывают, что состав ее сложно, высокие значения эфирных чисел свидетельствуют о наличии в госсиполовой смоле ЖК в виде лактанов, а наличие азотосодержащих соединений - о возможности присутствия продуктов конденсации госсипола с белковыми веществами. Высокие значения молекулярной массы госсиполовой смолы связаны с наличием в них продуктов полимеризации. В связи с высокой вязкостью госсиполовой смолы, перекачивать её по трубам можно только при высокой температуре или растворением в растворителях, например, уайт-спирит, что усложняет технологию работы с ней. Из-за этого нами были предприняты попытки выделить из госсиполовой смолы фракции,

содержащие, в основном, ЖК. Госсиполовую смолу разделяли на отдельные фракции методом обработки её последовательно спиртом, щелочью, бензином, а также методом термообработки. В результате в первом случае было получено четыре фракций, обладающих различными свойствами, а во втором – три. Однако, как показал спектральный анализ, ЖК содержатся в каждую из этих фракций, что свидетельствует о нецелесообразности такой операции разделения. Нам известно, что введение растворителей является простым и быстрым способом понижения вязкости смолы, но в отличие от теплового способа, свойства смолы при этом меняются. Из полученных данных нами сделан вывод, что повышение содержания бензина в системе «смола - бензин» снижает вязкость, однако при содержании бензина выше 10% выход деэмульгатора снижается вследствие перехода части ЖК в бензин и невозможности их последующего выделения. Поэтому в дальнейшем для нейтрализации во всех опытах использовали госсиполовую смолу, разбавленную 10% об. бензина. Экспериментально установлено, что снижение кислотного числа примерно одинаково при нейтрализации ЖК всеми нейтрализующими агентами. Наибольшая степень омыления наблюдается при нейтрализации ЖК растворами едкого натра. Однако в случае применения растворов триэтаноламины, моноэтаноламины и диэтаноламины наблюдается некоторая тенденция к более высокому остаточному кислотному числу. Учитывая эти, в качестве омыляющего агента была выбрана щелочь (10% -ный едкий натр) (таблица 2).

Таблица 1

Характеристики госсиполовой смолы АОО «Ургенч масло-жир комбинат»

Показатель, %	Значение параметра
1. Неомыляемая часть	23.5
2. Жирнокислотная часть	62.5
3.Фенольная часть	18.8
Содержание, %	
4. Органических веществ	97.5
5. Неорганических веществ	1.2
6. Бензинорастворимых веществ	96.5
7. Эфирорастворимых веществ	98.0
8. Водорастворимых веществ	1.5
9. Ацетонорастворимых веществ	90.8
10. Азотосодержащих соединений	13.5
11. Жирных кислот, пригодных для омыления, в том числе	67.0

ненасыщенные кислоты:	
12. линолевая 13. линоленовой 14. олеиновая	25.0 15.0 28.5
насыщенные кислоты:	
15. пальмитиновая 16. стеариновой 17. миристиновая	23.0 2.50 1.00
18. Фосфора в пересчете на P_2O_5	0.18
19. Кальция в кальциевых солях	9.50
20. Продукты превращения госсипола	35.80
21. Не идентифицированных смол	4.30
22. Кислотное число, мг КОН	79.80
23. Йодное число	96.00
24. Число омыления, мг КОН	200.00
25. Эфирное число, мг КОН	120.00
26. Гидроксильное число	88.50
27. Плотность, г/см^3	0.90-0.95
28. Кинематическая вязкость при 60°С, сСт	4318
29. Молекулярная масса	665

Нейтрализация ЖК проводили при постоянном перемешивании в течение 1.0 – 1.5ч. 10-25% водными растворами различными аминсоединениями (моно-, ди-,триэтаноламин). Синтез новых ПАВ протекает при относительно мягких условиях ($T^0C = 50\text{-}70^0C$).

Полученный продукт реакции представляет собой вязкое вещество, темного цвета, со своеобразным запахом, хорошо растворимое в тёплой воде, этиловом спирте и ацетоне, не растворимое в гексане, бензоле.

Таким образом, на основании полученных данных можно сказать что, определяющих эффективность процесса омыления госсиполовой смолы с целью наиболее полного извлечения ЖК, необходимых для синтеза деэмульгатора.

На основе отечественного сырья – отхода местного производства нами получено новое поверхностно-активное вещество с условным названием АГС и по принципу композиционности определённых базовых компонентов с названием ПАМЭ (сополимер акриловой кислоты с N-маленилэтаноламином) [1] и СБК (дециловый эфир сульфобензойной кислоты) [2], БСП (биосурфактант - пептидолипид) [4] не уступающие по эффективности зарубежным реагентам марок Диссалван-4411 и Дипроксамин.

Таблица 2

Влияние природы омыляющих агентов на процесс нейтрализации жирныхкислот госсиполовой смолы

Омыляющий агент	Показатели процесса нейтрализации			
	Степень омыления, %	Степень уноса ЖК, %	Остаточное кислотное число, КОН мг/г	Скорость разделения фаз, мин
Едкий натр	95.0	3.5	0.5	14.0
моноэтаноламин	85.0	5.0	0.8	19.0
диэтаноламин	80.0	6.8	0.7	21.0
триэтаноламин	77.0	7.0	0.8	23.0

При этом последовательно решались такие задачи, как синтез активной основы деэмульгатора и выявление высокоэффективного и наиболее универсального композиционного состава на конкретной водонефтяной эмульсии на основе высоковязкой Гаримстанской нефти. Основным показателем эффективности применения деэмульгатора является деэмульгирующая способность или полнота удаления воды в процессе обезвоживания.

Нами исследованы следующие факторы, влияющие на эффективность применения в качестве деэмульгаторов композиционных составов АГС, ПАМЭ, СБК, БСП (биосурфактант - пептидолипид).

1. Температуру приготовления эмульсии и процентное содержание воды и солей;
2. Интенсивность перемешивания эмульсии с реагентом перед термоотстоем;
3. Время до разделения эмульсии и стартовую возможность деэмульгаторов;
4. Расход базовых компонентов композиционных составов;
5. Устойчивость композиционных составов во времени.

Эффективность деэмульгатора определяли эмпирическим способом – термохимическим методом [3]. Деэмульгирующая активность композиционных составов определяли в 10 и 20%-ных модельных водонефтяных эмульсиях деминерализованной воды, приготовленных по общепринятой методике (при 60^0C) Деэмульсация проводили методом бутылочной пробы. Методика оценка деэмулгирующего действия предполагает введение деэмульгатора в эмульсию в виде 1%-ного раствора. При обезвоживании и обессоливании этой нефти установлено, что наиболее глубокое обезвоживание и обессоливании происходит при содержании реагентов в АГС, равном 25% об. Из данных табл.3 видно, что при соотношении АГС: реагент, равном 75:25 основная часть воды (78,5-

90,6) выделяется за первые 30 минут. При этом содержание остаточных солей также минимальное (18,0-30,0мг/л). Установлено, что полученных композиционных составов устойчивое во времени.

Таким образом, составляющие компоненты в композиционных составах будут иметь преимущественно разное действие. Следовательно, можно ожидать неаддитивный характер их совместного применения.

Все композиции, содержащие в своем составе АГС в различных соотношениях с реагентами, за 50 минут отделяют большую часть воды, причем за 120 минут процесс приближается к равновесному состоянию, и дальнейшее отделение воды практически незначительно.

Таблица 3

Экспериментальные данные по обезвоживанию и обессоливанию искусственной эмульсии высоковязкой нефти Гармистанскогоместорождения УДП «Шуртаннефтегаз» (обводненность 25% , плотность при 20^0C d=925кг/м^3, хлористых солей 76000мг/л,вязкость кинематическая при 20^0C 115,5мм^2/сек. и расход реагента 100 г/т)

Состав композиционных деэмульгаторов, % масс.		Количество выделившейся воды (% об.) течение времени отстоя (минут)				Остаточное содержание воды в нефти, % масс.	Остаточное содержание солей в нефти, мг/л
АГС	Реагенты	30	50	120	180		
0 25 50 75	100 ПАМЭ	0	4.5	10.0	21.5	17.8	
	75 ПАМЭ	78.5	80.5	86.3	88.7	15.4	23
	50 ПАМЭ	81.7	89.5	92.7	95.8	2.5	25
	25 ПАМЭ	90.6	92.4	95.3	97.6	1.2	18
0 25 50 75	100 СБК	0	0.5	1.5	4.5	16.9	
	75 СБК	45.0	76.5	79.7	81.3	2.3	45
	50 СБК	82.8	90.3	91.6	92.0	1.2	25
	25 СБК	82.8	92.6	95.4	96.3	0.8	22
0 25 50 75	100 БСП	0	1.2	1.9	2.8	18.6	
	75 БСП	70.0	71.0	75.3	77.4	5.9	30
	50 БСП	85.5	87.8	89.6	90.7	1.7	18
	25 БСП	90.6	92.8	93.5	93.9	1.0	19

Таким образом, можно заключить, что полученных композиционных составов могут являться эффективными многофункциональными реагентами в добычи и промысловой подготовки нефти.

Использование отходов производства, в качестве сырья для синтеза поверхностно-активных веществ решает экологическую проблему и обеспечивает дешевизну получаемых препаратов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.Э.Курбанбаева, А.С.Зайнутдинов, У.К.Ахмедов Солюбилизирующая способность полимер - коллоидных комплексов на основе производных полиакриловой кислоты // Узб. хим. журн. 2015. №3. С. 27-32.

2. Махкамов Р.Р., Аминов С.Н. Коллоидно-химические свойства поверхностно-активных производных бензойной кислоты// Химия и фармация. №3. 2000. С. 72-74.

3. Левченко Л.М., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях М.: Химия, 1985. -167с.

4. KurbanbaevaA.E., Karpenko E.V. Eshbakova K.A. Colloidal chemical properties of water solutions rhamnolipids //8fh International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Turkey. 2009. P.74-75.

© КурбанбаеваА.Э., 2015

УДК 541.64.665.622.4

A.E.Kurbanbaeva
PhD, senior researcher Academy of Sciences Republic of Uzbekistan
Institute of general and inorganic chemistry c. Tashkent
kurbanbaeva1@rambler.ru
U.K. Akhmedov
Professor, Academy of Sciences Republic of Uzbekistan
Institute of general and inorganic chemistry c. Tashkent
U.T. Asatov
Assistant professor, Institute of Chemical Technology c. Tashkent

OBTAINING AND STUDY OF NEW COMPOSITE DEMULSIFIERS USING LOCAL RAW MATERIALS

In recent years, the acute problem of destruction of stable oil emulsions. One of the ways to solve this problem is the creation of effective composite emulsion breakers, which are widely used in the commercial preparation of oil. Such compositions usually along with properties inherent in individual components included in their composition have a set of properties resulting from their joint action. This path allows you to reinforce the most important characteristics of the reactants and expand their functional effect.

The aim of our research is to provide a highly efficient method of compounding nano-modified emulsion breaker surfactants with different structures using waste oil and fat production - gossypol resin. This paper presents the results of a study of the kinetics of the process of saponification of fatty acids (FA) which are contained in the resin gossypol as knowledge of the theoretical foundations of the course of the reaction is necessary in the development of technologies for synthesis of new demulsifier.

The weight proportion of fatty acids in gossypol resin was determined by high performance liquid chromatography. The infrared spectra of the absorption band gossypol resin were recorded on a UR-20 spectrometer (GDR).

In the process work used gossypol resin Corporation Joint Stock Company "Urgench butter-fat plant", selected from the top layer of a drain hole in October 2014. Samples were mixed thoroughly, was reduced to 1.0 kg, and placed in clean glass jars for quality control gossypol resin and study of its properties (Table 1).

Table 1

Features gossypol resin Corporation Joint Stock Company "Urgench butter-fat plant"

Index, %	The parameter value
1. Unsaponifiable part	23.5
2. Fatty acid moiety	62.5
3. The phenol	18.8
Content,%	
4. Organic substances	97.5
5. Inorganic substances	1.2
6. Benzene solubles	96.5
7. Ether-soluble substances	98.0
8. Water-soluble substances	1.5
9. Acetone solubles	90.8
10. Nitrogen containing compounds	13.5
11. Fatty acids suitable for saponification, including	67.0
unsaturated acids:	
12. linoleic	25.0
13. linolenic	15.0
14. oleic	28.5
saturated acids:	
15. palmitic	23.0
16. stearic	2.5
17. myristic	1.0

18. Phosphorus in terms of P_2O_5	0.18
19. Calcium salts	9.50
20. The conversion products gossypol	35.80
21. Not identified resins	4.30
22. Acid number, mg KOH	79.80
23. Iodine number	96.00
24. Saponification number, mg KOH	200.00
25. Essential number mg KOH	120.00
26. Hydroxyl number	88.50
27. Density, g / cm^3	0.90 – 0.95
28. Kinematic viscosity at 60 °C, cSt	4318
29. Molecular weight	665

Research gossypol resin samples show that the composition of its complex, high value essential numbers indicates the presence in gossypol resin in the form of fatty acids (FA) laktanov, and the presence of nitrogen compounds - the possibility of the presence of gossypol condensation products with protein substances. The high values of the molecular weight of the resin gossypol associated with the presence of the polymerization product. Due to the high viscosity of the resin gossypol pumped through pipes it is possible only at a high temperature or dissolving in solvents such as white spirit, which complicates the technology to work with it. Because of this were been attempts to allocate from gossypol resin fraction containing mainly FA. Gossypol resin was divided into separate fractions by processing it sequentially alcohol, alkali, gasoline, and by heat treatment. As a result, in the first case it was obtained four fractions with different properties, and in the second - three. However, as shown in the spectral analysis, the FA contained in each of the fractions, so a divided fraction not necessarily. We know that the introduction of solvents fastest and easiest way to reduce the viscosity of the resin, but unlike the thermal process, the properties of the resin, which vary. From these data, we concluded that the increase in gasoline "Resin - petrol" reduces viscosity, but if over 10% yield demulsifier is reduced by switching the FA in gasoline and their subsequent allocation impossible. Therefore, in future for all neutralization experiments used gossypol resin diluted with 10% vol. gasoline. It was established experimentally that the reduction of the acid number is approximately the same, while neutralizing the FA all the neutralizing agent. The highest degree of saponification is observed when the FA neutralization with sodium hydroxide solution. However, in the case of solution of triethanolamine, monoethanolamine, diethanolamine, there is some tendency to higher residual acid value. In view of these, as saponified alkali agent was selected (10% sodium hydroxide) (Table 2).

Table 2

Influence of the nature of the saponification process for the neutralization of fatty acids gossypol resin

Saponified agent	Indicators neutralization process			
	degree saponification, %	The degree of entrainment FA, %	Remaining acid value, mg KOH / g	The rate of phase separation, min
caustic soda	95.0	3.5	0.5	14.0
monoethanolamine	85.0	5.0	0.8	19.0
diethanolamine	80.0	6.8	0.7	21.0
triethanolamine	77.0	7.0	0.8	23.0

Neutralization FA performed at a constant stirring for 1.0 - 1.5h. 10-25% aqueous solutions of various amine compounds (mono-, di-, triethanolamine). Synthesis of new surfactants proceeds under relatively mild conditions (T0S = 50-70^{0}S).

The resulting reaction product is a viscous substance, a dark color with a peculiar odor, soluble in warm water, ethanol, and acetone, is not soluble in hexane, benzene.

Thus, based on the data obtained it can be said that determining the efficiency of the process of saponification gossypol resin for the purpose of more complete extraction of the FA required for the synthesis of demulsifier.

On the basis of domestic raw materials - waste local production we have received a new surfactant with the provisional name ARG and principles of the composition of certain basic components called PAMEA (acrylic acid copolymer with an N- maleny ethanol amine) [1] and DSBA (decyl ether sulfa benzoic acid) [2], the BSP (biosurfactants - peptidolipid) [4] is as effective as foreign brands reagents Dissalvan-4411 and Diproksamin**.** We solve the problem of the synthesis of active demulsifier bases and identification of high-performance and most versatile composite structures on certain water-oil emulsion-based oil with high viscosity Garmistan.

The main indicator of the effectiveness of the demulsifier is demulsibility or completeness of the removal of water during the dewatering.

We investigated the following factors affecting the efficiency of use as demulsifiers AGS composite structures, PAMEA, DSBA, BSP (biosurfactants - peptidolipid).

1. The temperature of emulsion preparation and the percentage of water and salts;

2. The intensity of mixing the emulsion with the reagent before thermal sludge;

3. Time to emulsion separation and the possibility of starting emulsion breakers;

4. Consumption of basic components of composite structures;

5. Stability composite composition over time.

Table 3

Experimental data on the dehydration and desalting of synthetic emulsion heavy oil Garmistan deposit SUE "Shurtanneftegaz" (25% water content, density at 20^0C d = 925kg / m^3, chlorides 76000mg / l, Kinematic viscosity at 20^0C 115,5mm^2 / sec. and reagent consumption of 100 g / t)

The composition of the composite emulsion breakers, % by weight.		The amount of released water (% vol.) for settling time (minutes)				The residual water content in oil,% wt.	The residual salt content in the oil, mg / l
ARG	Reagents	30	50	120	180		
0	100	0	4.5	10.0	21.5	17.8	
25	75	78.5	80.5	86.3	88.7	15.4	23
50	50	81.7	89.5	92.7	95.8	2.5	25
75	25	90.6	92.4	95.3	97.6	1.2	18
0	100	0	0.5	1.5	4.5	16.9	
25	75	45.0	76.5	79.7	81.3	2.3	45
50	50	82.8	90.3	91.6	92.0	1.2	25
75	25	82.8	92.6	95.4	96.3	0.8	22
0	100	0	1.2	1.9	2.8	18.6	
25	75	70.0	71.0	75.3	77.4	5.9	30
50	50	85.5	87.8	89.6	90.7	1.7	18
75	25	90.6	92.8	93.5	93.9	1.0	19

The effectiveness of the demulsifier were determined empirically - thermochemical method [3]. Demulsifying activity composite structures were determined at 10 and 20% -s' model of demineralized water oil-water emulsions prepared by the usual method (at 60^0 C) demulsification was performed by the sample bottle. Methods of assessment demulsification action involves the introduction of a demulsifier into an emulsion in the form of a 1% solution. When dehydration and desalting of the oil found that the most profound dehydration and desalting happens when the content of the reactants in the ARG, equal to 25% vol. The data in Table 3 shows that when the ratio of ARG: Reagent equal to 75:25 separated water 78, 5-90, 6% during the first 30 minutes.

The content of residual salts minimum (18. 0-30.0mg / l). It is found that the obtained composite compositions stable over time.

Thus, the component parts in composite compositions will be mostly different effects. Therefore, you can expect non-additive nature of their joint application.

All formulations containing in their composition in different ratios ARG reagent, for 50 minutes most of the water is separated, and 120 minutes for the process approaches equilibrium, and further separation of water practically negligible.

Thus, we can conclude that the obtained composite structures may be effective in a multi-functional reagents production and trade preparation of oil.

Using waste products as raw material for the synthesis of surfactants solves environmental problems and provides cheapness obtained preparations.

REFERENCES:

1. A.E. Kurbanbaeva, A.S. Zaynutdinov, U.K. Akhmedov Solubilizing ability of the polymer - colloids complex based on polyacrylic acid derivatives // Uzbek chemical journal. 2015. No3. P. 27-32.
2. Mahkamov R.R., Aminov S.N. Colloid-chemical properties of the surface-active benzoic acid derivatives // Chemistry and Pharmacy. No3. 2000. P 72-74.
3. L.M. Levchenko, Bergshteyn N.V., Nikolaeva N.M. Desalting technology in refineries M.: Chemistry, 1985. -167 p.
4. Kurbanbaeva A.E., Karpenko E.V. Eshbakova K.A. Colloidal chemical properties of water solutions rhamnolipids //8fh International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Turkey. 2009. P.74-75.

© А.Э. Курбанбаева, 2015

УДК 632.959

А.В. Кучин
чл.-корр. РАН, проф., Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар,
Г.Г. Терехов
докт.с.-х.наук,с.н.с. Ботанический сад УрО РАН, г.Екатеринбург
Т.В. Хуршкайнен
канд. хим. наук, доц. Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар
hurshkainen@chemi.komisc.ru

ИННОВАЦИОННАЯ БИОТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СЕЛЬСКОГО И ЛЕСНОГО ХОЗЯЙСТВА

Разработанный в Институте химии Коми НЦ УрО РАН инновационный способ эмульсионной переработки растительного сырья с использованием в качестве экстрагентов водных растворов оснований отличается экологической безопасностью и позволяет эффективно выделять природные низкомолекулярные соединения из древесной зелени хвойных пород - отходов лесозаготовительной промышленности.

Современная экологически неблагополучная обстановка диктует необходимость поиска соединений с широким спектром биологической активности из доступного возобновляемого растительного сырья. Поэтому особое значение приобретает разработка новых препаратов природного и полусинтетического происхождения, обладающих многофункциональным типом действия, сочетающих адаптогенные свойства с антиоксидантными, энергопротекторными, иммуномодулирующими и др. Получение природных биологически активных препаратов на основе экстрактивных веществ - актуальная задача рационального и экономного использования лесных биоресурсов, которыми богаты северные территории России.

Компоненты экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород обладают высокой физиологической активностью и могут быть использованы в сельском и лесном хозяйстве в качестве ростстимулирующих и фунгицидных препаратов для растений. Эфирные масла обладают бактерицидной активностью, полипренолы - иммуномодулирующие и противовирусные соединения, жирные кислоты обладают антиоксидантным действием, играют большую роль в поддержании жизнедеятельности клеток, фенольные соединения имеют фунгицидное и инсектицидное действие, тритерпеновые кислоты пихты - ростостимулирующую активность.

В отделе лесоведения Ботанического сада УрО РАН проводится изучение стимулирующего воздействия препарата Вэрва, полученного эмульсионным способом из древесной зелени пихты, на всхожесть семян, рост и развитие проростков ели сибирской и обыкновенной, сосны обыкновенной. Задачей исследований является расширение области применения препаратов из древесной зелени хвойных пород.

При создании насаждений хвойных пород искусственным путем до сих пор остается весьма значительным и трудоемким уход за посадками и посевами в питомниках. Значительный успех в этом был достигнут при применении химических средств защиты растений. Благодаря высокой эффективности, простоте и доступности химический метод стал основным в защите растений как в сельском, так и лесном хозяйстве. Вместе с тем, наряду с очевидными положительными эффектами проявились и отрицательные последствия его широкого применения. Это накопление остатков пестицидов и их метаболитов в почве, возникновение устойчивых

к ним популяций вредных организмов, отрицательное влияние на полезную флору и фауну, потенциальная угроза здоровью человека.

На необходимость замены химических средств защиты растений на биологические давно обращается внимание. Однако рекомендовать их в лесохозяйственное производство можно только после проверки эффективности влияния на травянистую растительность и безопасного воздействия на хвойные породы. Для этого необходимы фундаментальные исследования взаимодействия новых экологически чистых продуктов с системами растений, обеспечивающими устойчивый метаболизм. Эти задачи при одновременной стимуляции роста сеянцев реализуются в рамках настоящей работы.

Цель исследований – установить влияние биопрепарата Вэрва на всхожесть и развитие проростков сосны и елей в лабораторных условиях без влияния почвенной среды. Варианты опыта включают следующие нормы расхода биопрепарата: 0,5 мл/кг (препарат/семена); 0,25 - 0,025 мл/кг. В контрольном варианте используется дистиллированная вода. Каждый образец семян 1-го класса качества составлен из 100 шт., повторность опыта – трехкратная. Семена проращиваются в камере роста при постоянной температуре, влажности воздуха и освещенности.

Работа выполняется при финансовой поддержке проекта 15-15-34-68 программы УрО РАН «Арктика».

© Хуршкайнен Т.В., 2015

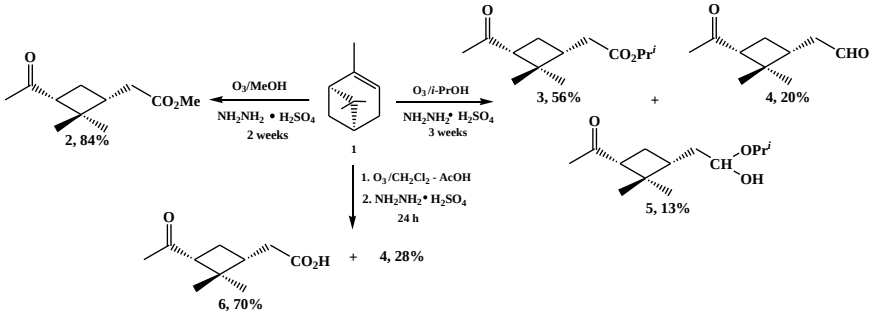
УДК 542.943.5 + 546.171.5 + 547.598.5

Ю.В. Легостаева
канд. хим. наук, н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
insect@anrb.ru
Л.Р. Гарифуллина
канд. хим. наук, м.н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
И.С. Назаров
аспирант УфИХ РАН, г. Уфа

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА (-)-α-ПИНЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИН СУЛЬФАТА

Представлены результаты исследований по применению гидразин сульфата для превращения пероксидных продуктов озонолиза алкенов на примере природного монотерпена – (-)-α-пинена **1**. Установлено, что при использовании сернокислого гидразина в спиртовых растворителях (метаноле либо изопропаноле) образуются продукты, аналогичные тем, которые были получены при использовании гидрохлорида семикарбазида [1,2], но процесс восстановления замедлен и протекает в течение 2-3

недель. Прохождение полного разложения пероксидов за 1 сутки отмечено только при проведении реакции в смеси AcOH-CH_2Cl_2, при этом из α-пинена **1** получена с хорошим выходом соответствующая циклобутановая кетокислота **6**, в смеси присутствует также кетоальдегид **4**.



ЛИТЕРАТУРА:

1. Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Исследование превращений перекисных продуктов озонолиза природных олефинов под действием азотсодержащих органических соединений в метаноле. // Химия природ. соедин. 2009. № 3. С. 272-275.

2. Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Идрисова З.И., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. Исследование превращений перекисных продуктов озонолиза олефинов под действием гидрохлоридов гидроксиламина и семикарбазида в изопропаноле. // Ж. орган. химии. 2013. Т. 49. Вып. 10. С. 1433-1438.

© Легостаева Ю.В., 2015

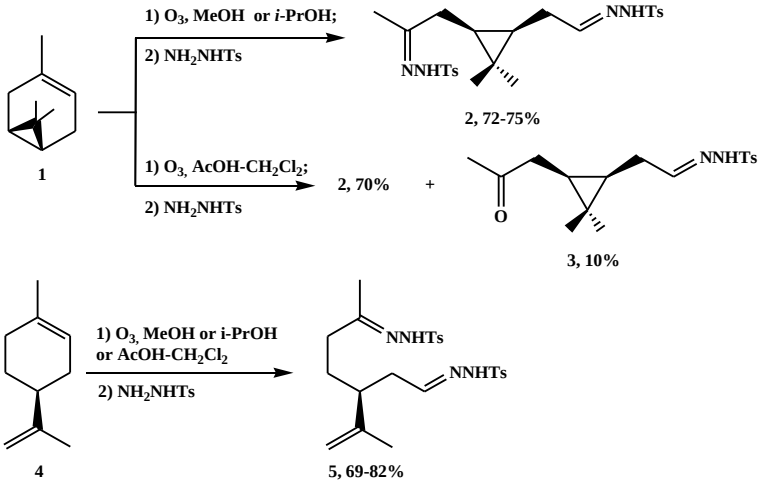
УДК 542.943.5 + 546.171.5 + 547.596.7

Ю.В. Легостаева
канд. хим. наук, н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
insect@anrb.ru
Л.Р. Гарифуллина
канд. хим. наук, м.н.с. УфИХ РАН, г. Уфа
И.С. Назаров
аспирант УфИХ РАН, г. Уфа

ТОЗИЛГИДРАЗИД В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА МОНОТЕРПЕНОВ

В данной работе тозилгидразид впервые применен в качестве восстановителя пероксидных продуктов озонолиза алкеновых соединений. При этом на монотерпеновых субстратах **1** и **4** показано, что при действии

тозилгидразида на продукты озонолиза (+)-3-карена **1** и (*S*)-(-)-лимонена **4**, как в спиртовых растворителях (метаноле или изопропаноле), так и смеси $AcOH\text{-}CH_2Cl_2$, идет преимущественное образование дитозилгидразонов **2** и **5** с хорошими выходами.



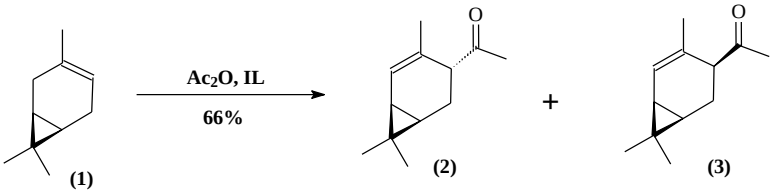
© Легостаева Ю.В., 2015

УДК: 547.31+547.39+547.316

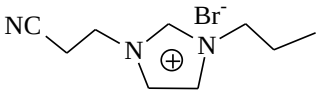
Л.П. Логина
канд.хим.наук, с.н.с., Институт химии АНМ, Кишинев
liudmilaloghina@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (+)-4α-АЦЕТИЛ-2-КАРЕНА

Одним из путей построения функционализированного циклогексенового фрагмента природных еуниципиновых дитерпеноидов, например дитерпеноида *Astrogorgin* **5**, может быть электрохимическое окисление монотерпенов [1]. С другой стороны, для 2-каренов, в молекуле которых C=C двойная связь сопряжена с циклопропановым циклом, как следствие, характерна более высокая реакционная способность по сравнению с 3-каренами [2]. Также известно, что 2-карены труднодоступны, потому в синтезе мы исходили из (+)-3-карена **1**. Как показано на схеме, (+)-3-карен **1** при использовании полученной нами ионной жидкости был трансформирован в (+)-4α-ацетил-2-карен **2.**



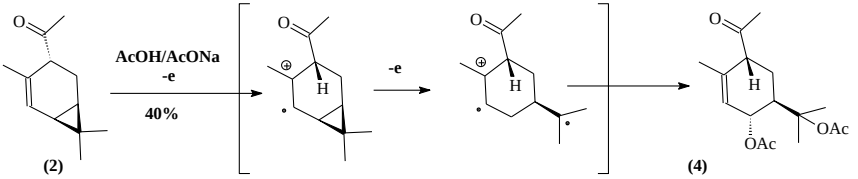
где IL – ионная жидкость:



Установлено, что выдерживание при +50°С эквимолярной смеси (+)-3-карена **1**, Ac_2O и 6% моль ионной жидкости способствует протеканию реакции Кондакова. Каталитическое действие расплавов солей имидазола вероятно связано с первоначальным формированием ацилий-иона из Ac_2O при участии ассоциированной с анионом нитрильной группы [3].

Исходя из данных ГЖХ-анализа и интегральной интенсивности сигналов *гем*-диметильной и ацетильной групп в ПМР спектре продукт реакции представляет собой смесь двух веществ в соотношении 95:5, а отнесение сигналов преобладающего продукта совпадало с литературными данными для изомера **2**, в то время как положение сигналов соответствующих групп минорного соединения, хорошо согласуется с приписанными для 4β-ацетил-2-карена **3** [4].

Для органического синтеза хиральных фрагментов природных биологически активных веществ нами впервые было предложено использовать реакции электрохимического окисления (+)-4α-ацетил-2-карена. Анодное окисление (+)-4α-ацетил-2-карена **2**при использовании уксусного ангидрида в ацетатном буфере (AcOH-AcONa) и угольных электродов (100мА, 100 часов) проводилось согласно схеме:

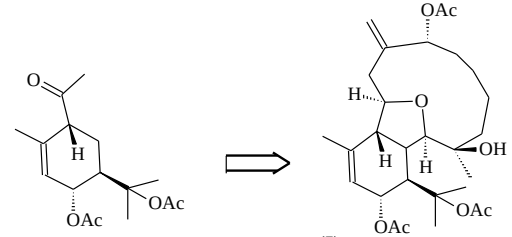


Продукт реакции был выделен в чистом виде методом колоночной хроматографии с выходом в 40%. В его ИК-спектре присутствуют частоты, характерные для кето- и сложноэфирной групп, а в спектре ПМР – сигналы

гем-диметильной, ацетильной и ацетокси групп. Кроме того, в спектре присутствуют сигналы метинных протонов при атомах углерода с ацетокси-, ацетильной и трет-бутил ацетатной группами. Строение соединения **4** также подтверждается данными спектра ЯМР ^{13}C.

Строение диацетата **4** указывает на то, что вероятная углерод-углеродная фрагментация радикал-анионного интермедиата приводит к образованию третичного карбокатиона с двумя реакционноспособными центрами, аналогично данным [5]. Со стереохимической точки зрения реакция проходит как *транс*-присоединение, что в сочетании с экранирующим эффектом *трет*-бутильной группы приводит к селективному формированию соединения **4**.

Полученный диацетат **4** может быть использован для построения еуниципиллинового дитерпеноида *Astrogorgin* **5**:



(4) **(5)**

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на спектрометре "Bruker Avance III (400.13 и 100.61 MHz) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Сигналы даются в шкале δ, м.д. *J*/Гц. ИК-спектры снимали – на приборах "Perkin–Elmer Spectrum 100 FTIR".

Для колоночной хроматографии использовали силикагель (SiO_2) L40/100, 100/160μ (ЧССР), 40/63μ (Fluka). Для ТСХ использовали пластинки Silufol, Alufol и PETfoil-backedplates (Fluka).

*Синтез смеси [(1R,3R,6S)-4,7,7-триметилбицикло[4.1.0]гепт-4-ен-3-ил]-1-этанона **2** и [(1R,3S,6S)-4,7,7-триметилбицикло[4.1.0]гепт-4-ен-3-ил]-1-этанона **3***

Смесь **2** и **3** была получена двумя методами:

а) К смеси исходного **1** (1 г, 7.3 ммоль), Ac_2O (0.83 г, 8 ммоль) добавили 0.44 ммоль имидазолиевой ионной жидкости. Реакционную массу перемешивали при температуре 50-55^oC (контроль ТСХ, элюент бензол-CCl_4 - 1:1). Экстрагировали 3 раза по 10 мл гексана, экстракт промыли насыщенным водным раствором NaCl, сушили безводным

Na_2SO_4. После отгонки растворителя остаток (1,1 г) чистили на колонке с 45 г SiO_2. Гексаном элюировали бесцветную смесь **2**, **3**с выходом 66%.
б) Перемешивание 1,0 г (7,3 ммоль) исходного **1** и 0,83 г (8 ммоль) Ac_2O в 3 г имидазолиевой соли.Обработка проводилась аналогично описанной в пункте а) и дала смесь веществ **2**,**3**идентичной описанной выше. Выход 74%. Аналитические данные приводятся для основного продукта 2.
ПМР спектр *^1H ($CDCl_3$):*0.93-1.05 (м, 1H), 1.18-1.68(м, 2H), 3.18, 3.22, (д д, 1H, $J_{3,2\alpha}$ = 6.4, $J_{3,2\beta}$ = 10.6) 1.73 (с, 3H), 5.4-5.6 (м, 2H), 0.93-1.05 (м, 1H), 0.79 (с, 3H), 1.02 (с, 3H), 2.08 (с, 3H). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1370, 1380 ($C(CH_3)_2$), 1735 (C=O).

Синтез (1R,4R,6R)-4-Ацетил-6-(1-изопропенилокси-1-метилэтил)-3-метил-2-циклогексенил ацетата ***4.***

В цилиндр диаметром 30 мм поместили (+)-4α-ацетил-2-карен **2** (2 г, 0,0113 моль) и ацетат натрия (2 г, 0,024 моль) в 20 мл ледяной уксусной кислоты, два графитовых электрода диаметром 10 мм с расстоянием между ними 5 мм, и пропускали электрический ток силой 100 мА в течение 100 часов. Реакционную смесь разбавили в 3 раза водой. Экстрагировали диэтиловым эфиром (4 х 50 мл), промыли водой (100 мл), насыщенным раствором NaCl (3 х 50 мл). Объединенный экстракт сушили над безводным Na_2SO_4, растворитель отогнали, получили 1,8 г остатка, который хроматографировали на силикагеле (гексан-эфир). Получили 1,14 г маслообразного продукта **4**. Выход 40%.
ПМР спектр *^1H ($CDCl_3$):* 1.20 (с, 9H), 1.39-1.59 (м, 2H), 1.71 (с, 3H), 2.04 (с, 3H), 2.13-2.18 (м, 2H), 2.25 (с, 3H), 3.10 (м, 1H), 5.34-5.90 (м, 2H).
ЯМР спектр *$^{13}C(CDCl_3)$:* 21.28, 22.43, 23.71, 26.25, 27.40, 27.70, 28.85, 42.50, 44.00, 53.65, 68.38, 78.52, 122.90, 136.02, 170.77, 208.41. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1730, 1710, 1385, 1380, 1655, 880

Таким образом, был осуществлен синтез 4-замещенных 2-каренов из (+)-3-карена **1** с использованием имидазолиевой ионной жидкости, отличающейся от традиционных растворителей (Ac_2O, AcOH) нелетучестью и каталитической активностью.

Установлено, что в условиях электрохимического окисления (+)-4α-ацетил-2-карена**1** при использовании Ac_2O в сочетании с AcOH-AcONa и угольных электродов происходит раскрытие *гем*-диметилциклопропанового цикла с образованием 2-[(1R,2R,5R)-2-ацетокси-5-ацетил-4-метилциклогекс-3-енил]пропан-2-ил ацетата**4.**

Данная работа представляет собой простой и доступный метод синтеза одного из ключевых фрагментов практически важного

дитерпеноида *Astrogorgin* **5**, являющегося ингибитором опухолевых клеток.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Макаеву Флюру Зайнутдиновичу за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Macaev F., Vlad L., Gudima A.*Selective synthesis of carvone and cryptomerlone from a-pinene. // 2006. Chemistry of Natural Compounds. Vol. 42. P. 301-303.
2. *Bets L., Vlad L., Macaev F.*The reactions of (+)-2- and (+)-3-carenes with theretention of the bicyclicframework. // 2010. Chemistry Journal of Moldova. Vol. 5. P. 6-23.
3. *Lin I. J. B., Vasam C. S.* Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety. // 2005. Journal of Organometal. Chemistry. Vol. 690. P. 3498-3512.
4. *Kropp P.J., Hecker D.C., Flant T.J.* Stereochemistry of electrophilic substitution of (+)-3-carene. // 1968. Tetrahedron. Vol. 24. p. 1385-1395.
5. *Ines Mancini, Graziano Guella, Helmut Zibrowius, Francesco Pietra*. Configuration, Conformation, and Reactivity of Highly Functionalized Eunicellane Diterpenes Isolated from the Gorgonians Eunicella cavolinii and Eunicella singularis from Marseille. // 2000. Helvetica Chimica Acta. Vol. 83. P. 1561-1575.

© Loghina L., 2015

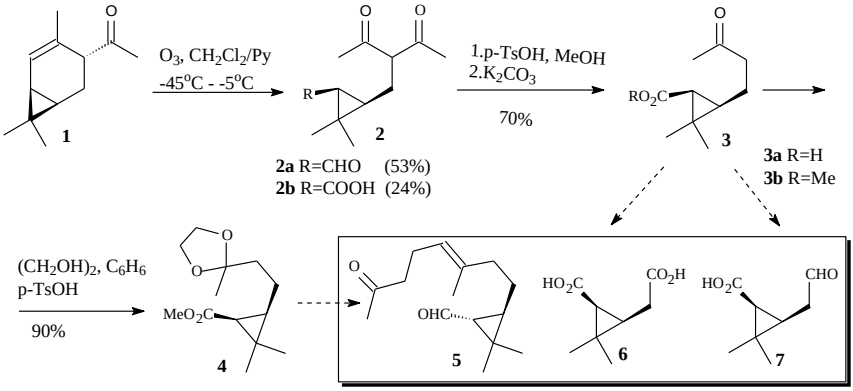
УДК: 547.31+547.39+547.316

Л.П. Логина
канд.хим.наук, с.н.с., Институт химии АНМ, Кишинев
liudmilaloghina@gmail.com

ОЗОНОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ (+)-4α-АЦЕТИЛ-2-КАРЕНА

Известно, что большинство синтетических пиретроидов представляют собой сложные эфиры, кислотная составляющая которых за очень редким исключением, относится к оптически активным циклопропанкарбоновым кислотам [1]. Один из путей получения таких кислот состоит в расщеплении (+)-4α-ацетил-2-карена **1** [2], который в свою очередь был получен из (+)-3-карена. В данной работе мы сообщаем

схему получения нового предшественника сесквитерпеноида морского происхождения*Anthoplalone***5.**



Согласно ретро схемы, (+)-1S-*цис*-3-(3-оксобутил)-2,2-диметилциклопропан-1-овая кислота **3a** является подходящим интермедиатом на пути как к ингибитору развития опухолевых клеток**5**, также как и к (+)-1S-*цис*-гомокароновой кислоте **6** и 1S-*цис*-кароновому альдегиду **7** [3].

Ранее сообщалось, что озонированием в циклогексане и разложением озонида смесью AcONa и AcOH (+)-4α-ацетил-2-карен **1** может быть превращен с 40%-ным выходом в β-дикетокислоту **2b**. Если же озонид разложить реагентом Джонса, то выход кислоты **2b** достигает 52% [4]. С другой стороны, если озонолиз проводить в CH_2CI_2 в присутствии Py при -78°C с высоким выходом (95%) образуется β-дикетоальдегид **2a** [5]. При проведении процесса в указанных условиях озонид разлагается по мере образования и не требуется дополнительной операции по его разложению.

В рамках данной работы, озонолиз (+)-4α-ацетил-2-карена **1** проводился в смеси CH_2CI_2/Py при температуре -45°C с дальнейшим повышением температуры реакции до -5°C. При этом была получена смесь веществ, из которой удалось выделить и идентифицировать два преобладающих компонента: один кислотный, а другой нейтральный. Последний продукт, на основании данных элементного анализа, ЯМР ^{1}H-, ^{13}C и ИК-спектров, идентифицирован как (+)-1S-*цис*-3-(2,2-диацетилэтил)-2,2-диметил-1-формилциклопропан **2a**. Кислый продукт, выход которого составил 24%, представлял собой β-дикетокислоту **2b**.

Синтез метилового эфира **3b** включал кипячение метанольного раствора кислоты **2b** в присутствии каталитического количества *пара*-толуолсульфокислоты с последующим выдерживанием реакционной смеси с K_2CO_3 при комнатной температуре. Кетоэфир **3b** был выделен хроматографированием на колонне и его структура была подтверждена спектральными данными и хорошим согласованием его констант с литературными [4]. Кетализация кетона **3b** этиленгликолемкатализируется *пара*-толуолсульфокислотой в кипящем бензоле с образованием диоксолана **4**, который был идентифицирован на основании спектральных данных. О наличии 1,3-диоксалановой группы свидетельствует ИК-спектр, в котором отсутствует сигнал кетогруппы и имеются максимумы при 1600 и 1690 $см^{-1}$. В спектре ЯМР ^1H наблюдаются характеристичные трехпротонные сигналы *гем*-диметильной группы при 1.26 м.д., 1.36 м.д., а также метила при диоксолане в области 1.77 м.д., два двухпротонных мультиплетных сигнала метиленовых ^4C (2.37-2.66 м.д.) и ^5C(2.88-3.05 м.д.) групп, а также сигнал диоксолановой группы в области 3.71-4.21 м.д. Мультиплетный однопротонный сигнал ^3CH в области 0.9-1.07 м.д. и дублет протона ^2CH при 1.35 м.д. дополняют ПМР-спектр, что в сочетании с данными элементного анализа указывают на структуру вещества **4.**

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были записаны на спектрометре “Bruker Avance III (400.13 и 100.61 MHz) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Сигналы даются в шкале δ, м.д. *J*/Гц. Удельное вращение записывали на поляриметре «Jasco-2000» в $CHCl_3$, МеОН, ТГФ.

ИК-спектры снимали – на приборах “Perkin–Elmer Spectrum 100 FTIR”. Для колоночной хроматографии использовали силикагель (SiO_2) L40/100, 100/160μ (ЧССР), 40/63μ (Fluka). Для ТСХ использовали пластинки Silufol, Alufol и PETfoil-backedplates (Fluka).

Синтез (1S,3R)-3-(2-Ацетил-3-оксобутил)-2,2-диметилциклопропан-1-карбальдегида ***2a*** *и (1S,3R)-3-(2-ацетил-3-оксобутил)-2,2-диметилциклопропан-1-карбоновая кислоты****2b*****.**

К (+)-4-ацетил-2-карену **1** (17.8 г, 0.1 моль) в 250 мл CH_2Cl_2 (абс) прибавили 20 мл сухого пиридина. Через полученную смесь пропускали озон при -45°С при пропускной способности озонатора 135 ммоль/час в течение 1 часа. Температуру реакционной смеси довели до комнатной, разбавили 0,5 л эфира, промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой до нейтральной среды. После этого органический слой промывали 2х50 мл насыщенным раствором $NaHCO_3$ и затем водой до нейтральной среды. Органические вытяжки сушили над Na_2SO_4. После отгонки растворителя получили остаток, который хроматографировали на

силикагеле (гексан - этилацетат). Масса полученного продукта **2а**составила 11,76 г. Выход 53%.
ПМР спектр ^1H *($CDCl_3$):* 1.02-1.48 (м, 8Н), 2.05-2.27 (м, 8Н), 3.56-3.60 (м, 1Н), 8.81 (с, 1Н). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1375, 1380 ($C(CH_3)_2$), 1695 (C=O)

Объединенные водные (щелочные) вытяжки подкислили соляной кислотой до pH=5 и экстрагировали эфиром. Органические вытяжки промыли водой до нейтральной среды, сушили над Na_2SO_4. После отгонки растворителя масса полученного продукта **2b** составила 5,42 г. Выход 24%.
ПМР спектр ^1H *($CDCl_3$):* 1.04-1.42 (м, 8Н), 2.05-2.31 (м, 8Н), 3.55-3.64 (м, 1Н), 9.32 (с, 1Н). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1375, 1380 ($C(CH_3)_2$), 1750, 2520 (CO_2H).

*Синтез метил (1S,3R)-2,2-диметил-3-(3-оксобутил)циклопропан-1-карбоксилата **3b**.*

К кислоте **2b** (2 г, 0.0088 моль) в 50 мл сухого метанола прибавили п-толуолсульфокислоту (3.04 г, 0.0177 моль). Реакционную смесь кипятили в течение 4 часов. Контроль ТСХ по исчезновению исходного. К реакционной смеси был добавлен поташ (4.85 г, 0.0352 моль), после чего перемешивание продолжили в течение 2х часов при комнатной температуре. Контроль ТСХ. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упарили на роторном испарителе, полученный остаток хроматографировали на силикагеле (петролейный эфир – эфир). Получили 0.8 г маслообразного продукта **3b** желтоватого цвета.
ПМР спектр ^1H *($CDCl_3$):* 0.82-1.11 (м, 8Н), 1.23-1.57 (м, 2Н), 1.66-2.28 (м, 5Н), 3.48 (с, 3Н). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1380, 1385 ($C(CH_3)_2$), 1736 (CO_2CH_3).
$[\alpha]_D^{25}$+25.26 (с 0.07, ТГФ).

*Синтез метил (1S,3R)-2,2-диметил-3-[2-(2-метил-1,3-диоксолан-2-ил)этил]циклопропан-1-карбоксилата **4.***

К кетону **3b** (0.6 г, 0.003 моль) в 20 мл сухого бензола прибавили этиленгликоль (0.18 г, 0.003 моль) и кипятили 1 час с насадкой Дина-Старка. Затем к охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси прибавили 0.1 г пара-толуолсульфокислоты и продолжили кипячение до прекращения отделения воды (48 часов). Контроль по количеству отделенной воды и ТСХ. Охлажденную реакционную смесь промыли насыщенным раствором $NaHCO_3$, затем водой до нейтральной среды. Сушили над Mg_2SO_4. После отгонки растворителя получили 0.65 г коричневого масла **89**. Выход 90%.
ПМР спектр ^1H *($CDCl_3$):*0.9-1.07 (м, 1Н), 1.26, 1.36 (с, с, 6Н), 1.39-1.50 (м, 1Н), 1.77 (с, 3Н), 2.37-3.05 (м, 7Н), 3.71-4.21 (м, 4Н). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1380, 1385 ($C(CH_3)_2$), 1750 (CO_2CH_3).
$[\alpha]_D^{27}$+29.60 (с 0.04, ТГФ).

Таким образом, показано, что (+)-3-карен через (+)-4α-ацетил-2-карен **1** может быть использован для синтеза метилового эфира (+)-1S-*цис*-3-(3-оксобутил)-2,2-диметилциклопропан-1-овой кислоты **3b** и его 1,3-диоксолана **4** с применением реакции озонирования, этерификации, расщепления β-дикетонной группировки и кетализации.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Макаеву Флюру Зайнутдиновичу за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Arlt D., Jautelat M., Lantzsch R.* Sunthesen von Pyrethroid-säuren. // 1981. Angew. Chem., Vol. 93. P. 719-840.
2. *ТолстиковГ.А., ГалинФ.З., МакаевФ.З.*Синтезпроизводных 1S-цис-2,2-диметилциклопропанкарбоновойкислотынового типа. //1989. Ж. Орг. Химии. Т. 25. С. 875-876.
3. *Macaev F. Z., Malkov A.V.* Use of monoterpenes, 3-carene and 2-carene, as synthons in the stereoselective synthesis of 2,2-dimethyl-1,3-disubstituted cyclopropanes. //2006. Tetrahedron. Vol. 62. P. 9-29.
4. *Macaev F.* Sinteza esterului metilic al acidului (1S,3R)-2,2-dimetil-3-(3-oxobutil)ciclopripan-1-oic. //1999. Cercetări în domeniul chimiei. Chişinău, Î.E.P. Ştiinţa. P. 181-182.
5. *Macaev F.* Sinteza esterilor metilici ai acizilor decametrinici diastereomerici şi enantiomerici pe bază de (+)-4α-acetil-2-carenă. // 1999. Cercetări în domeniul chimiei. Chişinău, Î.E.P. Ştiinţa. P. 177-180.

© Loghina L., 2015

УДК 541.64

А.Г. Махмутова
магистрант БашГУ, г. Уфа
mahmutova_alina@mail.ru
А.Б. Глазырин
канд.тех. наук, доц, БашГУ, г. Уфа
М.И. Абдуллин
д-р хим.наук, проф. БашГУ, г. Уфа

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАННЫХ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ

Перспективным направлением разработки полимерных композиций с новыми свойствами является введение в состав полимера углеродного

наполнителя. Такие материалы наряду с высоким уровнем эксплуатационных характеристик могут обладать специальными свойствами, например, электроводимостью, химической стойкостью и т. д. Чаще всего наполнитель вводится в расплав или раствор полимера, тогда как введение наполнителя в полимер непосредственно на стадии синтеза практически не изучено.

Рассмотрена возможность введения углеродного наполнителя в состав полимера непосредственно на стадии его синтеза. Для осуществления данного метода была использована реакция дихлорциклопропанирования, заключающаяся в присоединении дихлоркарбена к С=С связям ненасыщенного полимера.

В качестве полимерного субстрата использовали синдиотактический 1,2-полибутадиен со следующими характеристиками: $Mn=52,6\cdot10^3$, содержание 1,2-звеньев – 85,6%.

Дихлорциклопропанирование 1,2-ПБ осуществляли путем генерирования дихлоркарбена по методу Макоша: взаимодействием хлороформа с водным раствором гидроксида натрия в присутствии катализатора межфазного переноса. Углерод с размером частиц от 2 до 70 мкм вводили в раствор в количестве 1- 20% от массы полимера непосредственно перед осуществлением синтеза.

Следует отметить, что углерод при проведении реакции дихлорциклопропанирования находился исключительно в органической фазе и при высаждении полимера равномерно распределялся в полимерной матрице.

Получены угленаполненные дихлорциклопропанированные 1,2-ПБ с содержанием хлора от 21 - 32% и содержанием наполнителя 1-20%.

Изучены свойства полученных полимеров, такие как температура стеклования и термическая стабильность, текучесть расплава.

Показано, что наполненные дихлорциклопропанированные 1,2-ПБ обладают термопластичностью, сравнительно высокой термической стабильностью, химической стойкостью и представляет интерес для использования в технике.

© Махмутова А.Г., 2015

УДК 547.824:542.91:548.737

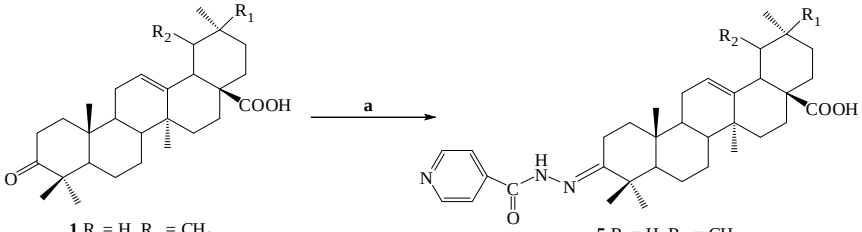
Н.И. Медведева
канд.хим.наук, н.с. ФГБУН УФИХ РАН, г.Уфа
mni19771@yandex.ru
Т.В.Лопатина
аспирант ФГБУН УФИХ РАН, г.Уфа
tatyana@mail.ru

И.Е.Смирнова
канд.хим.наук, н.с. ФГБУН УФИХ РАН, г.Уфа
Si8081@yandex.ru
О.Б.Казакова
доктор.хим.наук, в.н.с. ФГБУН УФИХ РАН, г.Уфа
obf@anrb.ru

СИНТЕЗ И ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ 3-ГИДРАЗИДО-ГИДРАЗОНОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ

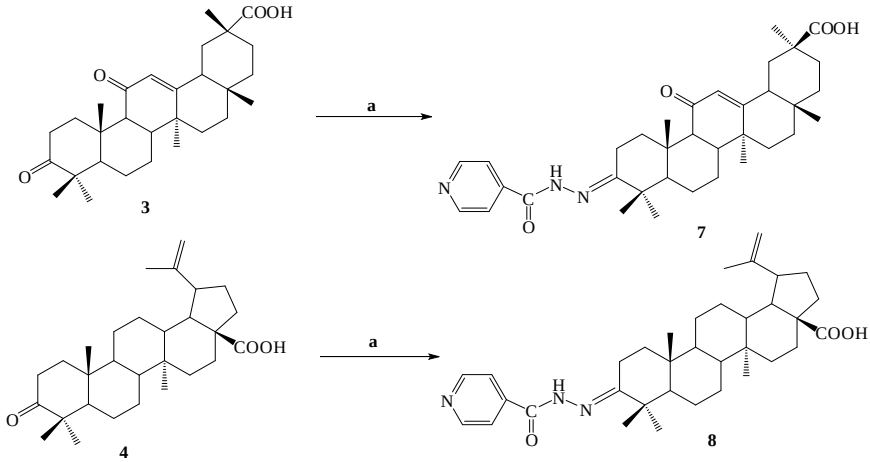
Туберкулез – это хроническое инфекционное заболевание, являющееся основной причиной смертности среди всех инфекционных заболеваний в мире. Туберкулезом ежегодно заболевают около 8 млн. человек и умирают от 2-х до 3-х млн. человек. За прошедшее десятилетие заболеваемость туберкулезом выросла в РФ в 2 раза и достигла уровня 80 человек на 100 тыс. населения. Одна из основных причин трудности борьбы с туберкулезом – гипермутабельность самой микобактерии.

Извесно, что тритерпеноиды обладают противотуберкулезной активностью, однако в природных источниках содержатся в очень малом количестве. В связи с этим, поиск новых биологически активных соединений среди синтетических производных вторичных метаболитов, выделяемых в больших количествах из доступного возобновляемого растительного сырья, и обладающих значительной антимикобактериальной активностью является актуальным.



1 R_1= H, R_2 = CH_3
2 R_1= CH_3, R_2 = H

5 R_1= H, R_2 = CH_3
6 R_1= CH_3, R_2 = H



а. Изониазид, сухой МеОН, 6 ч.

Взаимодействием тритерпеновых кислот **1**-**4** с изониазидом в сухом метаноле при кипячении были получены 3-гидразидо-гидразоны урсоловой **5**, олеаноловой **6**, глицирретовой **7** и бетулиновой **8** кислот с выходом 62-68%. Полученные соединения были исследованы в отношении *Mycobacteriumtuberculosis*H37Rv. Изученная *invitro*противотуберкулезная активность показала, что МИК полученных соединений находится в диапазоне 10.0 - 0.625 μg/мл. Наилучшей активностью обладало соединение **8** с МИК 0.625 μg/мл.

Таким образом, получены новые 3-гидразидо-гидразоны тритерпеновых кислот, обладающие выраженной противотуберкулезной активностью.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (Проект № 15-03-04058). ИзучениепротивотуберкулезнойактивностипроводилосьвUS National Institute of Health and the National Institute of Allergy and Infectious Diseases (Contract No. HHSN266200600011C (N01-AI-60011)).

УДК 541.64

С.Р. Миниахметова
БашГУ, г.Уфа
sv375@mail.ru

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛОЗЫ

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – бесцветное аморфное вещество, по своей химической природе представляет собой высокополимерный ионный электролит. КМЦ – это полимерная кислота, по своим свойствам более сильная, чем уксусная. Константа диссоциации КМЦ зависит от степени полимеризации. Получается в результате реакции монохлоруксусной кислоты с алкилцеллюлозой, которую, в свою очередь, получают из целлюлозы и каустической соды. КМЦ хорошо растворяется в холодной и горячей воде, в водных растворах щелочей, NaCl и растворителях целлюлозы, не растворяется в органических растворителях, минеральных маслах, не имеет запаха и не ядовита. КМЦ абсолютно не распадается при воздействии яркого света. Основное свойство – это способность к формированию очень вязкого коллоидного раствора, который не утрачивает своих свойств в течение длительного времени. На сегодняшний день карбоксиметилцеллюлозу и ее натриевую соль из всех простых эфиров целлюлозы выпускают в наибольшем количестве и активно применяют в различных отраслях промышленности.

КМЦ в производстве синтетических моющих средств осуществляет роль защитника: избирательно сорбируется волокнами и придает им отрицательный заряд, отталкивающий частицы грязи. КМЦ смягчает воду, связывая ионы кальция и магния. В пищевой промышленности КМЦ (пищевая добавка Е466) используется как стабилизатор консистенции, загуститель, средство для капсулирования.В медицине – для производства слабительного. Активно используется при обогащении медно-никелевых и калийных руд, где выступает в качестве флотореагента. В текстильнаой промышленности – в качестве шлихтующего, аппретирующего и загущающего агента. Так же является основным элементом при производстве обойного клея. Особое место КМЦ занимает в нефтегазовой промышленности. Гелеобразование растворов простых эфиров целлюлозы с использованием КМЦ, позволил увеличить коэффициент нефтевытеснения,по сравнению с водой, на 18-20%, что обеспечивает значительный экономический эффект.

Карбоксиметилцеллюлоза – уникальный продукт, чьи сферы применения постоянно растут, открывая новые горизонты для её производителей

© С.Р. Миниахметова, 2015

УДК 547-3

Т.П. Мудрик
канд.хим.наук, доц. СФ БашГУ, г.Стерлитамак
t.mudrik@yandex.ru
Л.Ю. Степанова
аспирант СФ БашГУ, г.Стерлитамак

ПРИМЕНЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ БАКТЕРИЦИДОВ И ФУНГИЦИДОВ

В настоящее время четвертичные аммониевые соли (ЧАС) имеют широкую область применения: терапевтическая антисептика местных гнойно-воспалительных процессов, профилактическая антисептика неповрежденной кожи перед операциями, антисептика слизистых оболочек, консервирование глазных капель, инъекционных растворов, зубных паст, косметических средств; дезинфекция и очистка поверхностей, дезодорирование [1].

Бактерициды (от лат. caedere — убивать) - химические препараты, используемые в борьбе с патогенными бактериями.

Современные ЧАС характеризуются умеренно широким спектром антимикробной активности, не имеют запаха, бесцветны, обладают слабой коррозийной активностью, эффективностью е широком диапазоне pH, устойчивостью к высоким температурам, стабильностью концентратов и рабочих растворов, относительной толерантностью к присутствию органических веществ, остаточным бактериостатическим действием на обрабатываемых поверхностях, низкой токсичностью, прекрасными моющими свойствами.

Недостатками этой группы соединений являются неэффективность в отношении спор и простых вирусов, недостаточная активность в отношении грамотрицательных бактерий, отсутствие микобактерицидного эффекта, невысокая активность при низких температурах, инактивация анионогенными ПАВ, высокий уровень загрязнения окружающей среды, наличие выраженного пенообразования, что ограничивает их механизированное использование, ингибирующее влияние остатков ЧАС на дезинфицированных поверхностях в отношении технологической микрофлоры, применяемой при производстве; кисломолочных продуктов.

Многие из четвертичных аммонийных солей обладают фунгицидными свойствами.

Фунгициды(от латинского fungu – гриб и caedo — убиваю) – химические препараты из группы пестицидов. Эти препараты уничтожают или предупреждают развитие спор или мицелия патогенных грибов, а также бактерий, которые являются возбудителями тех или иных болезней растений.

Защитные фунгициды используются для обработки здоровых растений в профилактических целях, чтобы предупредить их заболеваемость [2].

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Опарин П.С., Тюрнева Н.А., Шептунов С.И., Опарина Т.П., Антонива Т.А., Панова М.А.* Дезинфектология на современном этапе// ВС НЦ СО РАМН – Иркутск, 2003.

2. Пат. 2429118, МПКВ27К 3/20 В27К 3/34 А01N 59/00. Защита необработанной древесины от поражения плесенью. АФ Клинтеберг Петер; ЯПЕ Продуктер АБ.- №2008137193/05, заявл. 27.04.2010 Бюл. № 12; опубл: 20.09.2011 Бюл. № 26. – 7 с.

© Мудрик Т.П., Степанова Л.Ю., 2015

УДК 547-3

Т.П. Мудрик
канд.хим.наук, доц. СФ БашГУ, г.Стерлитамак
t.mudrik@yandex.ru
Л.Ю. Степанова
аспирант СФ БашГУ, г.Стерлитамак

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Коррозия металла приводит ежегодно к миллиардным убыткам, и разрешение этой проблемы является важной задачей. Основной ущерб, причиняемый коррозией, заключается не только в потере металла как такового, а в огромной стоимости изделий, разрушаемых коррозией и косвенными потерями. Большая часть нефтегазовых месторождений характеризуются высокой обводненностью, что значительно осложняет процесс добычи, сбора и подготовки нефти, связанными с образованием стойких нефтяных эмульсий, отложениями неорганических солей и коррозионным разрушением оборудования и нефтепроводов [1].

Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах.

Ингибиторы – это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их.

Наиболее широкое распространение получили ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Известно, что амины, четвертичные аммонийные соли широко используются как ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования в нефтяной, газовой и нефтехимической промышленности на объектах добычи, подготовки, транспорта и

переработки нефти и газа. При этом наиболее интересные результаты получены при использовании четвертичных аммониевых соединений [2].

Действие ингибиторов характерно для каталитических и цепных реакций, протекающих с участием активных центровили частиц. Торможение или предотвращение реакции обусловлено тем, что ингибитор блокирует активные центры катализатора или реагирует с активными частицами с образованием малоактивных радикалов. Ингибитор вводится в систему в намного меньшей концентрации, чем концентрация реагентов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Хайдарова Г.Р.* Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, 2009

2. *Рахманкулов Д. Л.* Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения / Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, М.В. Голубев, А.Б. Лаптев, А.А. Калимуллин. – Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997. – Т. 1. – 296 с.

© Мудрик Т.П., Степанова Л.Ю., 2015

УДК 547-3

Т.П. Мудрик
канд.хим.наук, доц. СФ БашГУ, г.Стерлитамак
t.mudrik@yandex.ru
Л.Ю. Степанова
аспирант СФ БашГУ, г.Стерлитамак,
larisa.stepanova@inbox.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНТИСТАТИКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРОВ

Выпускаемые промышленностью полимеры являются диэлектриками. При изготовлении и эксплуатации изделий из полимеров на их поверхности возникают и накапливаются электрические заряды. Для предотвращения этого явления в полимер вводятся различные антистатические поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное сопротивление.

Антистатики - вещества, понижающие статическую электризацию полимерных материалов (тканей из синтетических волокон, пленок, пластмасс и др.) в результате повышения их электрической проводимости, обуславливающей утечку зарядов.

Самые эффективные внутренние антистатики – это соли четвертичных аммониевых оснований.

Из известных антистатиков в основном используется триамон (трис(2-гидроксиэтил)метиламмоний метилсульфат), так как умеренно токсичен, получаемый взаимодействием триэтаноламина и диметилсульфата, общей формулы[2]:

$$[(HOCH_2CH_2)_3N^+CH_3]\cdot[CH_3SO_4^-].$$

Представленное соединение является катионактивным ПАВ и находит широкое применение как антистатик в производстве химических волокон.

Другим аналогом является Катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид), получаемый взаимодействием первичных аминов и алкилгалогенидов, общей формулы:

$$[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+Cl^-,$$

где n - 10÷16.

Представленное соединение является поверхностно-активным веществом и находит широкое применение как гербицид, дезинфицирующее средство, дезодорант, альгецид, антистатик, диспергатор, эмульгатор, гидрофобизатор глинистых минералов, мягчитель в текстильной промышленности.

Недостатками вышеуказанных антистатиков является использование труднодоступного и экологически опасного исходного сырья, не говоря о технологической сложности получения конечного продукта. Таким образом, вопрос получения четвертичных аммониевых соединений и применение их в качестве антистатиков является актуальным.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 2301223, МПК C07C 211/63 C07C 209/12 C09K. Антистатик для стекловолокон и способ его получения. Садыков Нургали Басырович,Исламутдинова Айгуль Акрамовна,Шаванов Станислав Сергеевич, Асфандиярова Лилия Рафиковна,Садыков Эмиль Нургалиевич. ООО Научно-Технический Центр "Химмодуль-XXI" (ООО НТЦ "Химмодуль-XXI"). - №2005139635/04, заявл. 20.12.2005; опубл. 20.06.2007. Бюл. №17. – 7 с.

© Мудрик Т.П., Степанова Л.Ю., 2015

УДК665.777

А. Т. Мухамедзянов
аспирант БашГУ, г.Уфа,
alan301@yandex.ru
А.А. Мухамедзянова
д-р техн.наук, профессор БашГУ, г. Уфа

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Углеродные волокна являются одним из перспективных конструкционных материалов с точки зрения универсальности и ценности своих свойств [1-3]. В них сочетаются небольшая удельная масса и хорошая электропроводность, высокая термостойкость и низкая теплопроводность, химическая и биологическая инертность, устойчивость к действию радиационного излучения и высокая сорбционная активность. В настоящее время УВ широко применяют в ракетно-космической отрасли, авиационной промышленности, автомобилестроении, строительстве, для изготовления продукции массового потребления. Мировой рынок углеродных волокон и материалов на их основе устойчиво растет последние десятилетия. Получение данного материала из нефтяных пеков, сырьевыми ресурсами для производства которых российские нефтеперерабатывающие заводы располагают в избытке, является экономически более выгодным по сравнению с получением углеродных волокон из полиакрилонитрильного и гидратцеллюлозного волокна [4,5]. Однако сформованное из нефтяного пека волокно получается достаточно хрупким, непрочным. Это свойство затрудняет или даже делает невозможным последующие стадии формирования углеродных волокон, а именно: окисление, после которого волокно становится еще более хрупким, карбонизацию и графитизацию. В связи с вышеизложенным задача получения из нефтяного пека прочного, упругого, гибкого волокна является достаточно актуальной. Одним из путей ее решения является формование волокна из смесей нефтяных пеков с полимерами, так называемых полимерно-пековых композиций.

Рассмотрена возможность формования волокна из композиций нефтяных пеков с поликапроамидом, полиэтилентерефталатом и полиэтиленом. Пеки были получены в результате термообработки под вакуумом асфальтитов, выделенных из гудронов западносибирской нефти методом сольвентного фракционирования. Для приготовления полимерно-пековых композиций использовали поликапроамид, полиэтилентерефталат и полиэтилен. Выбор данных полимеров обусловлен следующим: полимеры близки по температуре формования к исследуемым пекам, что, очевидно, способствует взаимной смешиваемости (растворимости); образцы имеют высокие показатели прочности образованных из них волокон в широком интервале температур; в то же время полимеры различны по составу и молекулярной структуре, представляют различные классы углеводородов – полиамиды, полиэфиры и полиолефины; общедоступны и сравнительно дешевы.

Формуемость пеков и полимерно-пековых композиций изучали на лабораторной установке формования.

Обнаружено, что исследованные образцы пеков обладают низкой волокнообразующей способностью. Независимо от температуры размягчения пеки, полученные из нефтяных асфальтитов, наиболее устойчиво формуются в одном и том же интервале значений коэффициента вязкости расплава от 10 до 70 пуаз. Оптимальная для процесса формования температура расплава по мере повышения температуры размягчения пеков смещается в область более высоких температур. Причем некоторые образцы пеков формуются при концентрации 60-63%. Этот факт имеет положительное значение, так как увеличение содержания пека в полимерно-пековой композиции увеличивает величину выхода углеродного волокна.

Пеки формуются при температурах 190-245 °С со скоростью 180-600 м/мин с образованием нитей с минимальным диаметром 17-34 мкм. Прочность сформованных пековых волокон не превышает 21 Мпа. Волокна хрупкие, имеют малую гибкость, что затрудняет их дальнейшую переработку (окисление, карбонизация и графитизация). Пековые волокна не склеивались, но характеризовались заметными изменениями диаметра по длине, имели наросты и наплывы, обусловленные включениями твердых частиц и газовых пузырьков. Установлено, что с повышением температуры размягчения пеков и с содержания в них смол и асфальтенов возрастают температура формования и максимальная скорость вытягивания нити.

Показано, что полимерно-пековые композиции на основе пеков, полученных термообработкой под вакуумом нефтяных асфальтитов пропановой деасфальтизации гудрона западносибирской нефти с температурой размягчения 170-180 °С и коксуемостью ~ 53% пригодны для формования волокон. Определены интервалы температур устойчивого формования полимерно-пековых композиций, содержание пеков в которых достигает 60-63% масс.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Мелешко А. И., Половников С. П.* Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – М.: Сайнс-пресс, 2007. – 192 с.

2. Углеродные волокна и углекомпозиты: Пер. с англ. /Под ред. Э. Фитцера. – М.: Мир, 1998. – 336 с.

3. *Варшавский В. Я.* Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский В. Я., 2005. 496 с.

4. *Симамура С.* Углеродные волокна. М: Мир, 1987. 278 с.

5. *Morgan P.* Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.

© МухамедзяновА.Т., 2015

УДК 451.64:547.551

В.С. Никитина
канд. хим. наук., доц., БашГУ, г.Уфа
nikvalent@mail.ru
Э.З. Яминева
магистрант БашГУ, Уфа

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИФРУКТОЗАНА ИНУЛИНА СИНТОНАМИ – АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, ГЛИЦИНОМ, ТАУРИНОМ

Введение в молекулы полисахаридов различных функциональных групп, низкомолекулярных фрагментов и других биологически активных соединений, открывает возможность создания новых комплексных лекарственных средств пролонгированного действия с низкой токсичностью [1,2]. Однако описанные в литературе методы химической модификации полисахаридов и методы анализа целевых продуктов разработаны недостаточно. Большинство схем модификации полисахаридов многостадийны, сложны, требуют дорогих и часто токсичных реагентов, что затрудняет их внедрение в практику [3,4]. Следует отметить, что большинство схем модификации структуры полисахаридов разработано в настоящее время только для целлюлозы и декстрана [5, 6].

В поиске новых лекарственных форм для терапии диабета особый интерес имеет полифруктозан – инулин. Инулин 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 [7]. В настоящее время сырьем для получения инулина служит цикорий корнеплодный (*Cichorium intybus L.*), якон (*Smallanthus sonchifolius*), топинамбур (*Heliánthus tuberósus)*, рассматриваются также другие сырьевые источники инулина [8].

Цель данной работы - синтезировать конъюгаты инулина с аскорбиновой кислотой, с глицином и с таурином. Для создания реальной или идеализированной структурной единицы новой молекулы на основе молекулы инулина в качестве синтонов использовали α-аскорбиновую кислоту, глицин, таурин Выбор этих синтонов основан на следующих свойствах. α-Аскорбиновая кислота, или витамин С регулирует окислительно-восстановительные процессы, оказывает антиоксидантное действие. Благодаря этим свойствам она участвует в регуляции углеводного обмена, процессе свертывания крови. Глицин или 2-аминоуксусная кислота - простейшая алифатическая аминокислота, которая применяется в медицине как регулятор обмена веществ. Она нормализует и активирует процессы защитного торможения в ЦНС,

уменьшает психоэмоциональное напряжение, повышает умственную работоспособность, снижает токсическое действие других лекарственных средств. Таурин - это серосодержащая аминокислота, участвующая в обмене липидов, улучшающая энергетические и обменные процессы. Таурин широко применяют как антидиабетическое средство из-за его действия на органы, обычно пораженные у диабетиков (почки, зрение, нервная система) и как контролирующее уровень сахара в крови средство.

Для осуществления синтеза конъюгатов инулина вначале была получена натриевая соль инулина взаимодействием инулина с 10%-ным раствором гидроксида натрия в молярном соотношении 1:1,2. Изучение зависимости выхода целевого продукта от продолжительности и температуры реакции позволило выбрать условия синтеза натриевой соли инулина.

Целесообразно было апробировать реакцию натриевой соли инулина с хлоруксусной кислотой, получив карбоксиметилпроизводное инулина $(C_6H_9O_4)_nOCH_2COOH$. Полученный продукт имеет кристаллическую структуру золотистого цвета. Были сняты ИК-спектры карбоксиметилпроизводного инулина, хлоруксусной кислоты и инулина. В ИК-спектре карбоксиметилпроизводного инулина наблюдаются следующие изменения: смещение полос поглощения карбоксильных групп биополимера в высокочастотную область, исчезают полосы поглощения в области гидроксильной группы и связи C=O. Таким образом, связывание полимера с синтоном протекает по его гидроксильным группам.

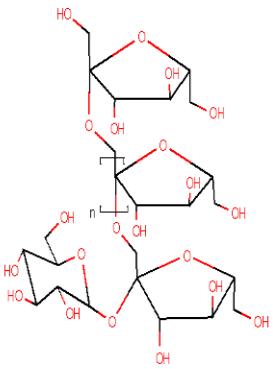
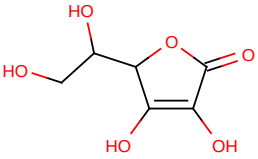
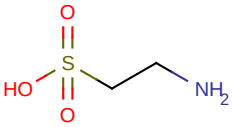
Используя опыт работы с этой реакцией, был осуществлен синтез конъюгатов инулина с аскорбиновой кислотой, глицином, таурином.

Очистку полученных конъюгатов от сопутствующих примесей осуществили с помощью хроматографии на колонке. Характеристика конъюгатов инулина с хлоруксусной кислотой, аскорбиновой кислотой, глицином, таурином представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика полученных конъюгатов инулина

Инулин	Синтон	Цвет, агрегатное состояние
	1. Хлоруксусная кислота $ClCH_2COOH$	Аморфный порошок золотистого цвета

 (Инулин)–O-Na Белый порошок	2. Аскорбиновая кислота 	Кристаллический порошок темно-коричневого цвета
	3. Глицин	Кристаллический порошок светло-желтого цвета
	4. Таурин 	Аморфный порошок светло-желтого цвета

Определена растворимость синтезированных конъюгатов инулина с аскорбиновой кислотой, конъюгата инулина с глицином и конъюгата инулина с таурием в органических растворителях и воде. Конъюгаты инулина хорошо растворяются в концентрированном этиловом спирте и воде, но не растворяются в органических растворителях (петролейном эфире, бензоле, диэтиловом эфире, хлороформе, ацетоне).

Для качественного анализа конъюгатов инулина применили тонкослойную хроматографию на пластинке ImidLtdsorbfil. Разделение осуществляли в системе растворителей: I. н-бутанол-уксусная кислота-вода (24:6:30); II. н-бутанол – этанол - вода (4:1:5); III. Хлороформ – метанол – вода (65:15:2).

Таким образом, впервые синтезированы конъюгаты инулина с аскорбиновой кислотой, с глицином и с таурином. Предложен способ очистки полученных конъюгатов от сопутствующих примесей методом колоночной хроматографии на силикагеле при элюировании их водой.Установлено, что все полученные конъюгаты инулина растворяются в воде и 95%-ном этиловом спирте, не растворяются в органических растворителях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Красникова А.В.* Синтез и исследование полисахарид–аминокислотных конъюгатов: Дис. канд. хим. наук. С.-П.: Санкт-

Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, 2004. 24 с.
2. *Шомуратов Ш.А., Муродов Э.А., Тураев А.С.* Синтез и исследование комбинированного противотуберкулезного препарата на основе карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. № 2. С. 25-28.
3. *Фридман О.А., Сорокина А.В.* Перспективные направления синтеза и химической модификации ацетатов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 37-52.
4. *Усов А.И.* Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. 2001. № 2. С. 7-20.
5. *Ильина Т.Ю., Сибихина О.В., Иозеп А.А*. Новый подход к химической модификации декстрана // Журнал органической химии. 1994. Т. 30. № 9. С. 1326-1330.
6. *Иозеп А.А., Ильина Т.Ю., Пассет Б.В*. Синтез сложных эфиров карбоксиметилдекстрана // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1106-1110.
7. *Ладнова О.Л., Меркулова Е.Г.* Применение инулина и стевии при разработке рецептур продуктов нового поколения // Успехи современного естествознания. 2008. № 2. С. 46-47.
8. *Шереметова С. Г.* Использование экстрактов и сиропов стевии и якона в кисломолочных продуктах // Молочная промышленность. 2007. № 11. С. 73.

© Никитина В.С, Яминева Э.З. 2015

УДК 451.64:547.551

В.С. Никитина
канд. хим. наук., доц., БашГУ, г.Уфа
nikvalent@mail.ru
Э.З. Яминева
магистран. БашГУ, Уфа

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ИНУЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ТАУРИНОМ

Подобно некоторым полисахаридам инулин служит запасным углеводом, который встречается во многих растениях, главным образом семейства сложноцветных, колокольчиковых, лилейных, лобелиевых и фиалковых. В растениях вместе с инулином почти всегда встречаются родственные углеводы - псевдоинулин, инуленин, левулин, гелиантенин, синистрин, иризин и др., дающие, как и инулин, при гидролизе D-

фруктозу. В промышленности и медицине используется в основном инулин цикория и топинамбура. Именно в этих растениях данного полисахарида содержится больше всего – до 20%. Топинамбур, или подсолнечник клубненосный (лат. *Heliánthus tuberósus*) - вид многолетних травянистыхклубненосных растений рода Подсолнечник семейства Астровые (*Asteraceae*).Имеются доказательства того, что регулярное употребление инулина длительный промежуток времени, снижает уровень сахара в крови. Кроме того инулин способствует выведению из организма солей тяжелых металлов и усвоению кальция и железа, имеются сведения о наличии у γ-инулина иммуномодулирующих свойств [1-3]. Стандартизация инулинсодержащих продуктов предусматривает изучение их гидролитического расщепления с определением содержания связанной глюкозы и свободной фруктозы [4].

Объектами данного исследования служили: приобретенный в аптечной сети инулин из клубней топинамбура и полученные из него конъюгат инулина с аскорбиновой кислотой и конъюгат инулина с таурином [5].

Гидролитическое расщепление исследуемых продуктов осуществляли в два этапа [4]. Первый этап заключался в проведении кислотного гидролиза с целью разрушения β(2 → 1)-гликозидных связей. Второй этап – определение глюкозы в гидролизате йодометрическим щелочным методом по Вильштеттеру [6].

Гидролиз инулина, конъюгата инулина с аскорбиновой кислотой и конъюгата инулина с таурином до моносахаридов осуществляли следующим образом. В мерной колбе растворяли 0,1 г продукта в 1 н. соляной кислоте и нагревали на водяной бане при 80 °С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры гидролизат нейтрализовали 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого до pH 6 – 7. Образовавшуюся глюкозу определяли йодометрическим щелочным методом, т.к. такому определению не мешает присутствие фруктозы. При действии щелочных растворов йода в соответствующих условиях альдогексозы окисляются с образованием гексоновых кислот. Окисление зависит от концентрации щелочи. При использовании слишком щелочных растворов гипойодита окисление альдогексоз замедляется настолько, что за время реакции идет более глубокое окисление полученных гексоновых кислот. С другой стороны, количество щелочи должно быть достаточным для полной нейтрализации полученных гексоновых кислот.

Раствор гидролизата смешивали с 0,1 н. раствором йода и при перемешивании добавляли 0,1 н. раствор гидроксида натрия. Смесь оставляли в закрытой колбе на 3 – 10 мин, затем подкисляли разбавленной

хлористоводородной кислотой и титровали избыток йода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Содержание глюкозы (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V \times k \times T \times 100}{m},$$

где X – содержание глюкозы, %, V – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; k – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; T – титр 0,1 н. раствора йода по глюкозе, равный 0,009008 г/мл; m – навеска (инулина), г.

Результаты количественного определения связанной глюкозы в гидролизатах исследуемых продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Количественное определение связанной глюкозы в инулине и конъюгатах инулина с аскорбиновой кислотой и таурином

Показатель	Значение		
	Инулин	Конъюгат инулина с аскорбиновой кислотой	Конъюгат инулина с таурином
Содержание связанной глюкозы, %	2,7 3,6 3,6 3,6 2,7 3,6 3,6 2,7 3,6	2,7 3,6 2,7 3,6 3,6 4,5 3,6 3,6 4,5	2,7 2,7 3,6 2,7 2,7 1,8 1,8 2,7 2,7
Количество значений, n	9	9	9
Среднее значение, $X_{ср}$	3,3	3,6	2,6
Среднее квадратическое отклонение, S	0,7312	0,5970	0,5073
Оценка средней квадратической погрешности среднего арифметического, $S_{Xср}$	0,008	0,0120	0,0087
Абсолютная погрешность, ΔX	0,004	0,004	0,003

Как показывают приведенные результаты анализа, количество глюкозы в гидролизате инулина и количество глюкозы в гидролизате конъюгата инулина с аскорбиновой кислотой близки. В случае анализа продуктов гидролиза конъюгата инулина с таурином значение заниженное, полагаем из-за недостаточно проведенной очистки после синтеза конъюгата инулина с таурином.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ладнова О.Л., Меркулова Е.Г.* Применение инулина и стевии при разработке рецептур продуктов нового поколения // Успехи современного естествознания. 2008. № 2. С. 46-47.
2. Топинамбур, Биологический энциклопедический словарь.
3. *A.Erdei,* Abstr. IX Seminar on Inulin, Hungary. 2002., pp. 10-11.
4. *Ананьина Н.А., Андреева О.А., Мыкоц Л.П., Оганесян Э.Т.* Стандартизация инулина, полученного из клубней георгины. Изучение некоторых физико-химических свойств инулина // Химико-фармацевтический журнал. 2009. Т.43. №3. С.35-37.
5. *Яминева Э.З., Никитина В.С., Абдуллин* М.И. Модификация инулина синтонами – аскорбиновой кислотой, глицином, таурином - X Всероссийская конференция «Химия и медицина» и Молодежная научная школа (Уфа – Абзаково, 1 – 6 июня 2015 г.), С.243.
6. *Р. Полюдек-Фабини, Т.Бейрих* Органический анализ. Л.: Химия, 1981. – С.512 – 521.

© Никитина В.С., Яминева Э.З. 2015

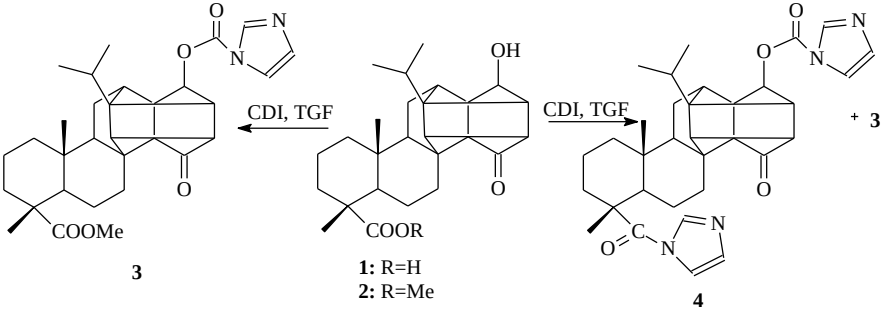
УДК 547.914.2:547.89.2

Ю.М.Нуретдинова
магистрант, БашГУ, г. Уфа
Г.Ф.Вафина
канд. хим. наук, доц. УфИХ РАН, г. Уфа
vafina@anrb.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБАМАТНЫХ КАРКАСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Синтетические трансформации природных соединений с целью получения биологически активных веществ являются одним из направлений развития тонкого органического синтеза и медицинской химии. В этом плане большой интерес представляют дитерпеновые смоляные кислоты и их производные. Важное место в этом ряду занимает левопимаровая кислота - основной компонент сосновой живицы. Аддукты

диенового синтеза левопимаровой кислоты с *n*-бензохинонами при УФ-облучении легко претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием каркасных соединений типа «птичья клетка». Эти соединения являются оптически активными и содержат потенциальные фармакофорные фрагменты: дитерпеновый и каркасный. Известно, что карбаматы высших терпеноидов обладают различной физиологической активностью. В связи с этим представляет интерес синтез новых групп каркасных производных дитерпеноидов с карбаматными фрагментами**.** Взаимодействием 1,1'-карбонилдиимидазола с кислотой **1** или метиловым эфиром **2** получены карбаматные производные **3** и **4.** В случае метилового эфира **2** выход карбамата **3** составляет 75%. В случае кислоты **1** синтезирована смесь карбаматов **3** и **4** в соотношении 1:1.Структуры соединений **3** и **4** доказаны на основании спектральных данных.



© Нуретдинова Ю.М., 2015

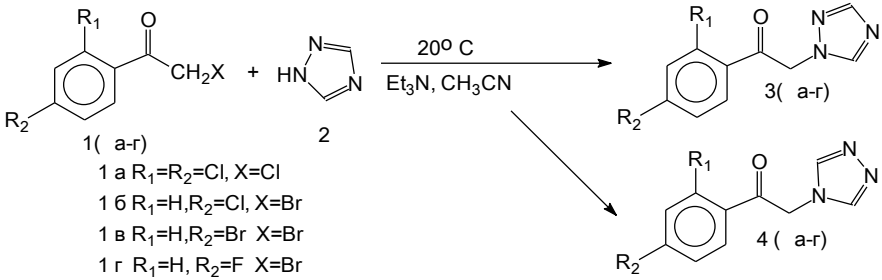
УДК 547.789.1 и 547.792.1

С.И. Погребной
к.х.н., ведущий научный сотрудник
Институт химии АН Молдовы, Кишинев
richserg@gmail.com

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Неослабевающий интерес к синтезу тиазолов и триазолов связан с новыми видами биологической активности, обнаруживаемой у данных веществ [1,2]. Поэтому представляло интерес изучить возможность синтеза потенциально биологически активных соединений с обоими названными гетероциклическими фрагментами.

Первый подход (схема 1) включал взаимодействие 1,2,4-триазола **(2)** с соответствующими ω-фенацилбромидами **(1 а-г).** Однако в этом случае было отмечено образование смеси 1-N **(3)** и 4-N-**(4)** региоизомеров. Отделить 1-N-изомер удается перекристаллизацией из этанола с выходом 56%.



1 а R_1=R_2=Cl, X=Cl
1 б R_1=H,R_2=Cl, X=Br
1 в R_1=H,R_2=Br X=Br
1 г R_1=H, R_2=F X=Br

СХЕМА 1

Образование региоизомера **(4)** удается избежать, если использовать региоспецифичный метод, предложенный сотрудниками нашей лаборатории [3]. Синтез 1-N-замещенных триазолилкетонов включал стадию дезаминирования соответствующих 4-амино-1,2,4-триазолиевых солей получаемых кватернизацией 4-амино-1,2,4-триазола **(5)** с соответствующими бромкетонами.

Сравнение этих двух методов, показывает, что первый вариант удобнее, так как он одностадийный, а выход целевых продуктов практически не уступает описанному в литературе. Следует заметить, что наши данные согласуются с результатами других исследователей по изучению реакции алкилирования 1,2,4-триазола [4].

Полученные триазолилкетоны **(3а-г),** которые далее (схема 2), после бромирования, по методике [5], вводились в реакцию взаимодействия с тиомочевинной и превращались в производные 2-амино-5-триазолил-4-фенил-1,3-тиазола **(8 а-г).**

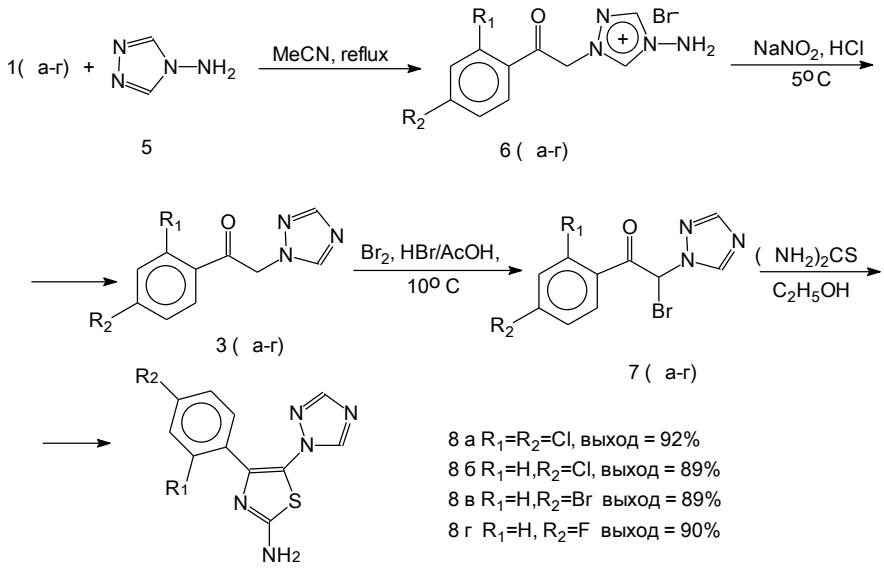


СХЕМА 2

Таким образом, была разработана методика синтеза новых производных 2-аминотиазола, содержащих 1,2,4-триазольный фрагмент с использованием четвертичных аммонийных солей с хорошим выходом.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре “Bruker Avance III (400.13MHz) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Сигналы даются в шкале δ, м.д. *J*/Гц. ИК-спектры снимали – на приборах “Perkin–Elmer Spectrum 100 FTIR”.Данные элементного анализасинтезированных соединений регистрировали на приборе «Elementar Vario LIII».

1-(4-Хлорфенил)-2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-илметил)кетон **(3б).**
Синтезирован двумя путями.

Метод А). К раствору 0,76 г (0,011 м) 1,2,4-триазола и 1,39 мл (0,011 м) триэтиламина в 20 мл ацетонитрила прибавили раствор 2,34 г (0,01м) п-хлорфенацил бромида в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 20°С в течение 7 часов (до полного исчезновения п-хлорфенацилбромида). Реакционную смесь вылили в воду, экстрагировали

хлороформом, сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получили 1,04 г (47% кристаллического продукта). Т.пл. 150-151^0 С(этанол). ИК-спектр (CCl_4, ν/см$^{-1}$): 1690 (C=O). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц.): 5.82 с(2H, CH_2), 7.87 с (1H, CH=N), 7.67-7.98 м (4H, аром), 8.33 с (1H, CH=N). Найдено, % : C 53.71, H 3.56, N 18.79. Вычислено для $C_{10}H_8ClN_3O$, %: C 54.19, H 3.64, N 18.96.

Метод Б). В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой к раствору 0,92 г (0,011 м) 4-амино-1,2,4-триазола в 30 мл ацетонитрила добавили при перемешивании раствор 2,33 г (0,01 м) 4-хлорфенацилбромида в 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь кипятили 40 минут. После охлаждения, выпавшие кристаллы, отфильтровали промыли холодным ацетонитрилом и высушили. Получили 2,77 г вещества. Из маточника после отгонки растворителя получили еще 0,34 г продукта. Выход 3,11 г (98%).

Диазотирование полученной соли: В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой суспендировали 3,17 г (0,01 м) вещества, полученного в предыдущем опыте, в 50 мл воды. Затем добавляли 2 г (37% раствора соляной кислоты) и нагревали до полного растворения соли. К полученному раствору добавляли 1,36 г (0,01м) ацетата натрия охлаждали до 0^{o}C и медленно при перемешивании в течение 1 часа добавляли раствор 0,83 г (0,012 м) нитрита натрия в 10 мл воды, поддерживая температуру в пределах +5-0^{o}C. К окончанию добавления нитрита натрия реакционная масса загустела. Перемешивание при этой температуре продолжали еще в течение 1 часа, после чего температуру повысили до 20^{o}C. При этом наблюдается выделение газа. Реакционную массу выдержали при комнатной температуре в течение 3 часов, обработали раствором аммиака до pH=8-9 и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали водой и сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получено 2,06 г (93%) продукта (в пересчете на исходный фенацилбромид 91%).

2-Бром-1-(арил)-2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-1-этаноны **(7а-г).**

Бромкетоны (7а-г). были синтезированы бромированием веществ **(3 а-г)** аналогично методу [5] и далее использовались без очистки.

5-(4-Бромфенил)-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-1,3-тиазол-2-амин **(8 в).** К раствору 3,45 г (0,01 м) бромкетона (121а) в 20 мл ацетона добавляли раствор 0,76 г (0,01м) тиомочевины в 20 мл ацетона. Реакционную массу перемешивали при 20^{o}C в течение часа. Затем ацетон отогнали при пониженном давлении на роторном испарителе. Полученный осадок

суспендировали в 50 мл этанола и кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов, после чего этанол отгоняли на роторном испарителе при пониженном давлении. Остаток кипятили с 50 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровывали промывали водой и сушили. Получили 2,88 г (89%) аминотиазола **(8 в).** Выход 85%. Т.пл. 230-232^{0}С. ИК-спектр (ν/см$^{-1}$): 1380 (C=N). Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц.): 7.31-7.67 м (6H, NH_2, аром), 8.11 с, 8.45 с (2H, 2 CH=N). Найдено, % : C 50.79, H 4.25, N 14.50. Вычислено для $C_{12}H_{11}Cl_2N_3O$, %: C 50.72, H 3.90, N 14.79.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Ф.З. Макаеву за неоценимую помощь, советы и предложения при проведении исследований и написании статьи.

Список литературы

1. ZhangA., XiongW., HilbertJ. E.; DeVitaE.K., BidlackJ.M., NeumeyerJ.L. 2-Aminothiazole-DerivedOpioids. Bioisosteric Replacement of Phenols. *J. Med. Chem.*, 2004, V47, p.1886-1888.
2. Liu, H.L., Li Z., Anthonsen T. Synthesis and Fungicidal Activity of 2-Imino-3-(4-arylthiazol-2-yl)-thiazolidin-4-ones and Their 5-Arylidene Derivatives. *Molecules*., 2000, №5, p.1055-1061.
3. Кример М.З., Тащи В.П., Ройтбурд Г.В., Штырков И.М., Манаев С.А., Малиновский С.Т., Пуцыкин Ю.Г. Региоспецифичный синтез арил- и алкил(1,2,4-триазолил-1-илметил)кетонов. *ДокладыАНСССР*. 1989, Т 308, № 5, с.1155-1155.
4. Buiger P.G., Cottrell I.F., Cowden C.J., Davies A.J., Dolling U.H. An investigation into alkylation of 1,2,4-triazole. *Tetrahedron Letters*. 2000, V 41, № 47, p. 1297-1301.
5. Fujita Takayuki, Kitazawa Yoshikazu, Akita Tadashi, Tani Isamu. 1-Benzoyldibromomethyl-2-methylimidazole as a fungicidal agent. *Патент*4577032, США (Заявл. 15.06.84).

© ПогребнойС.И. 2015

УДК 547.729

С.И. Погребной
к.х.н., ведущий научный сотрудник
Институт химии АН Молдовы, Кишинев
richserg@gmail.com

СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНОВ И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

1,3-Диоксолановый цикл содержится в молекулах многих гербицидов, фунгицидов и регуляторов роста растений. В литературе представлены ограниченные данные о синтезе 2-бромметил-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолана структуры (**3е),** представляющего собой фрагмент практически важного системного фунгицида - ТИЛТа.

В этой связи нами исследовались альтернативные пути синтеза 2-бромометил-2-фенил-1,3-диоксоланов **(3 а-ж)** согласно схеме 1 [1-3].

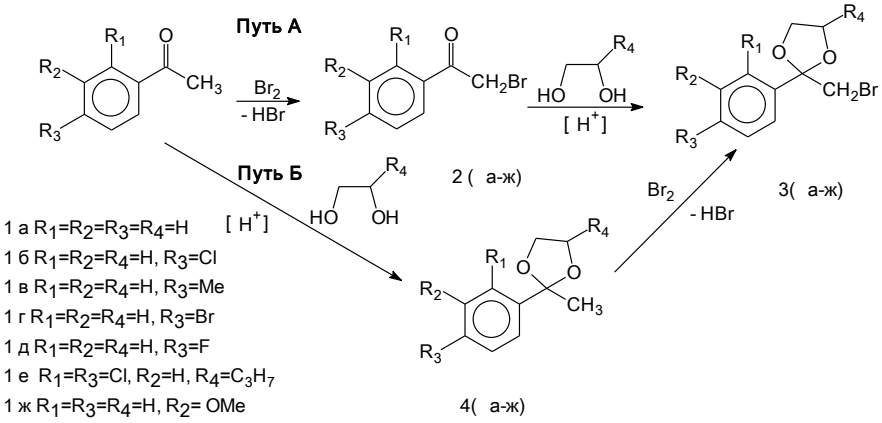


СХЕМА 1

При изучении пути (**путь А**) (**1а**)→(**2а**)→(**3а**) выяснилось, что бромирование **(1а)** в бензоле при 20-30^{0}С протекает гладко, а продуктом реакции (85%) является известный бромид **(2а)** [4]. Установлено, что кетализация **(2а)** до продукта **(3а)** в присутствии *p*-толуолсульфокислоты требует не менее чем 2-х кратного избытка гликоля. Спектральные характеристики вещества (**3а**, выход 60%) полностью совпали с литературными [5].

По альтернативному пути (**путь Б**) **(1а)→(4а)→(3а)** кетализация кетона **(2а)** до **(4а)** проходит за 6 часов при небольшом избытке (см. эксперимент) этиленгликоля с тем же катализатором (выход 98%). Бромирование метилдиоксолана **(4а)** в растворе бензола протекает с невысоким выходом (28%) давая вещество, спектральные и аналитические характеристики которого полностью совпадают с установленными для

(3а). Из полученных данных видно, что первый путь по сравнению со вторым более рационален (общий выход 51% и 27%, соответственно)

С целью упрощения процесса, представляло интерес провести синтез бромдиоксолана **(3а)** не выделяя промежуточный продукт **(2а).** Однако введение гликоля сразу после бромирования не приводит к желаемому результату, т.к. в реакционной массе остается значительное количество бромистого водорода, который, вероятно, реагирует с гликолем с образованием бромгидринов, т.е. требуется увеличивать и без того большой избыток гликоля, и выход целевого продукта уменьшается.

При оптимизации стадии кетализации по изучению влиянии количества этиленгликоля, установлено, что для успешного завершения реакции достаточно 5% избытка гликоля.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре “Bruker Avance III (400.13MHz) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Сигналы даются в шкале д, м.д. *J*/Гц. ИК-спектры снимали – на приборах “Perkin–Elmer Spectrum 100 FTIR”. Данные элементного анализа синтезированных соединений регистрировали на приборе «Elementar Vario LIII». ГЖХ-анализ проводили на хроматографе Хром-5 с ПИД, стеклянные колонки 1.2 х 3 мм и 0.25 х 3 мм, стационарная фаза ХЕ-30 на хроматоне N-AW-DMCS. Для колоночной хроматографии использовали силикагель (SiO_2) L40/100, 100/160 μ (ЧССР), 40/63μ (Fluka).

Бромирование ацетофенонов **(1 а-ж)** проводилось по методу [5].

2-Метил-2-фенил-1,3-диоксолан **(4а).** К раствору **(1а**) 24 г (0,2 м) ацетофенона и 24,8 г (0,4 м) этиленгликоля в 200 мл бензола добавляли 1,0 г (0,0062 м) п-толуолсульфокислоты. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 7 часов (до полного исчезновения ацетофенона, ГЖХ контроль за ходом реакции). Реакционную массу промывали водой, раствором гидрокарбоната натрия, снова водой и сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получали 32,2 г продукта **(4а).** Выход 98%. ИК-спектр (CCl_4, н/см$^{-1}$): 1030-1210 (группа из 5 полос диоксоланового кольца). Спектр ПМР (д, м.д., J/Гц.) : 1,5 с (3Н, CH_3), 3,5-4,06 м (4Н, диоксол), 7,08-7,48 м (5Н, аром). Найдено, %: С 72.95, Н 7.25. Вычислено для $C_{10}H_{12}O_2$, %: С 73.15, Н 7.37.

2-Бромметил-2-фенил-1,3-диоксолан **(3а).** Бромид **(3а)** был получен двумя методами.

Метод А). К раствору **(2а)** 19,9 г (0,1 м) щ-фенацилбромида и 12,8 г (0,2 м) этиленгликоля в 200 мл бензола было добавлено 0,5 г п-толуолсульфокислоты. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение

2,5 часов (до полного исчезновения фенацилбромида, ГЖХ контроль за ходом реакции). Реакционную массу промывали водой, раствором гидрокарбоната натрия, снова водой и сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получали 14,55 г маслообразного продукта **(3а).** Выход 60%. ИК-спектр (CCl_4, н/см$^{-1}$): 1000-1250 (набор более 10 линий, характерных для диоксоланового кольца). Спектр ПМР (д, м.д., J/Гц.) 3,44.с (2Н, CH_2), 3,6-4,2 м (4Н, диоксолан.), 7,0-7,41 м (5Н, аром.). Найдено, %: С 49.29, Н 4.43. Вычислено для $C_{10}H_{11}BrO_2$, %: С 49.41, Н 4.56.

Метод Б). К 16,4 г (0,1м) диоксолана **(4а)** в 50 мл бензола при температуре 20^{o}С было добавлено несколько капель брома, а через 5 мин 16,8 г (0,105 моль) брома. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 30 минут, затем обрабатывали. Получили 6,8 г (28%) бромдиоксолана **(3а),** идентичного описанному в методике А.

2-Бромметил-2-(4-бромфенил)-1,3-диоксолан **(3г)** Бромид (2 г) был получен аналогично веществу **(3а)** по методу А). Из 27,8 г (0,1 м) фенацилбромида (19а) 12,4 г (0,2 м) этиленгликоля и 0,5 г ПТСК было получено 21,8 г (68%)

2-Бромметил-2-(3-метоксифенил)-1,3-диоксолан **(3ж)** Бромид **(2ж)** был получен аналогично веществу (**3а)** по методу А). Из 22,9 г (0,1 мол) фенацилбромида **(2ж)** 12,4 г (0,2 мол) этиленгликоля и 0,5 г ПТСК было получено 20,47 г (75%).

2-Бромметил-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан **(3е)** Бромид **(3 е)** был получен аналогично веществу **(3а)** по методу А). К раствору 13,4 г (0,05 м) фенацилбромида **(2е)** и 10,4 г (0,1 м) 1,2-пентандиола в 150 мл бензола было добавлено 0,5 г п-толуолсульфокислоты. Реакционную массу кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 8 часов (до полного исчезновения фенацилбромида, ГЖХ контроль за ходом реакции). Реакционную массу промыли водой, раствором гидрокарбоната натрия и снова водой. Сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получили 15,93 г (90%) вещества **3е** с n_D^{24}=1.5513. ИК-спектр (CCl_4, н/см 1040-1255 (5 линий, характерных для диоксоланового кольца). Спектр ПМР (д, м.д., J/Гц.) : 0.7-1.93 м (7Н, C_3H_7), 3.33-4.50 м (3Н, -OCH_2-CH-O-), 3.72 с (2Н, CH_2), 7.13-7.75 м (3Н, аром). Найдено, %: С 44.57, Н 4.40.. Вычислено для $C_{13}H_{15}BrCl_2O_2$, %: С 44.10, Н 4.27.

2-Бромметил-2-(4-хлорфенил)-1,3-диоксолан **(3б)** Бромид **(3б**) был получен аналогично веществу **(3а)** по методу А). Из 16 г (0,069 мол) фенацилбромида **(2б)** 13,0 г (0,21 мол) этиленгликоля и 0,25 г ПТСК в 50 мл бензола получено 19,3 г (69%). ИК-спектр (CCl_4, н/см$^{-1}$): 1020-1255 (7 линий характерных для диоксоланового кольца). Спектр ПМР (д, м.д.,

J/Гц.) : 3,55 с (2H, CH_2), 3,71-4,35 м (4H, диоксолан.) 7,21-7,55м (4H, аром). Найдено, %: C 43.18, H 3.49. Вычислено для $C_{10}H_{10}BrClO_2$, %: C 43.28, H 3.63.

2-Бромметил-2-(4-фторфенил)-1,3-диоксолан **(3д)** Бромид **(3д)** был получен аналогично веществу **(3а)** по методу А). Из 10,85 г (0,05 м) фенацилбромида **(2д)** 6,2 г (0,1 м) этиленгликоля и 0,25 г ПТСК было получено 18,8 г (72%).

2-(4-Хлорфенил)-2-метил-1,3-диоксолан **(4б).** Из 7,72 г (0,05 м) ацетофенона **(1б),** 9,3 г (0,15 м) этиленгликоля, 0,25 г ПТСК в 50 мл бензола получено 10 г (100%) диоксолана **(4б)** аналогично синтезу вещества **(4а).**

2-(2,4-Дихлорфенил)-2-метил-4-пропил-1,3-диоксолан **(3е)** Диоксолан **(4е)** был получен аналогично синтезу вещества **(4а).** Из 94,5 г (0,5 м) 2,4-дихлорацетофенона **(1е)** 78 г (0,75 мол) 1,2-пентандиола и 2,5 г ПТСК было получено 136 г (99%) вещества **3е** с n_D^{22}=1.5203. ИК-спектр (CCl_4, н/см$^{-1}$): 1020-1245 (более 8 линий, характерных для диоксоланового кольца). Спектр ПМР (д, м.д., J/Гц.) : 0.75-2.00 м (7H, C_3H_7), 1.67 с (3H, CH_3), 3.22-4.15 м (3H, -OCH_2-CH-O-), 6.83-7.16 м (3H, аром). Найдено, %: C 56.91, H 5.99, Cl 26.12. Вычислено для $C_{13}H_{16}Cl_2O_2$, %: C 56.74, H 5.86, Cl 25.77.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Ф.З. Макаеву за неоценимую помощь, советы и предложения при проведении исследований и написании статьи.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Heeres J., Backx L., Hubele A., Nyfeler R. Substituted 1-(2-aryl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazoles *Патент* 4338327, США
2. Heeres J.1,3-Dioxolan-2-ylmethylimidazoles.. *Заявка* 2602770, ФРГ (1975).
3. Heeres J. 2-Aryl-1,3-Dioxolanes. *Патент* 4141908, США
4. Visweswariah S., Prakash G., Bhushan V., Chandrasekaran S. One pot б-Bromoacetalization of carbonyl compounds. *Synthesis*. 1982, № 4, p.309-310.
5. Синтезы органических препаратов. 1949, Сб.1, с. 138.

© Погребной С.И. 2015

УДК 547.424

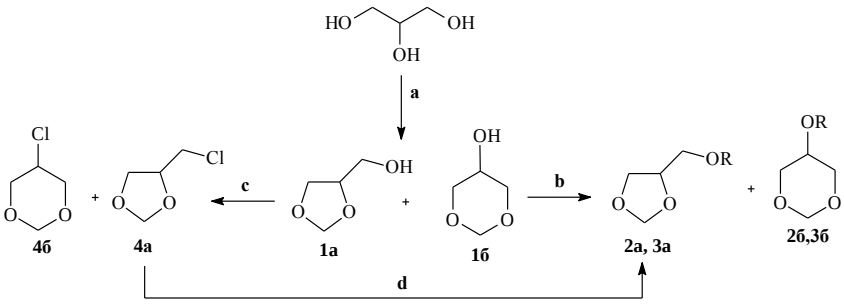
Г.З. Раскильдина
к.х.н., доцент УГНТУ, г.Уфа
graskildina444@mail.ru
В. Ф. Валиев
аспирант 2-ого г.о. УГНТУ, г.Уфа
С.К. Арыстанова
магистр 2-ого г.о. УГНТУ, г.Уфа
И.П. Байкова
к.х.н., н.с., УфИХ, г. Уфа
Р.М. Султанова
д.х.н., доцент, УфИХ, г. Уфа

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМАЛЕЙ ГЛИЦЕРИНА

Циклические ацетали и кетали триолов, в частности глицерина, широко используются в качестве антифризных присадок к топливам, ПАВ, добавок в пищевой и косметической промышленности. В этой связи представляет интерес изучение строения циклических формалей глицерина и их производных.

Настоящая работа посвящена получению и изучению строения эфиров эфиров на основе 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана и 5-гидрокси-1,3-диоксана (**1а, б**), а также исследованию их реакций с аллил-, бензил- и тионилхлоридом.

Исходные формали глицерина **1а,б** получены конденсацией глицерина с формальдегидом в среде толуолаприТ=100°С в присутствии катионита КУ-2 в качестве катализатора с выходом 95% и соотношении **1а:1б** = 3:2. Последующее *О*-алкилирование последних аллил- или бензилхлоридом с выходом 75-80% привело к образованию соответствующих простых эфиров **2а,б** и **3а,б**. В полученных смесях содержание 5-тизвенных структур **2а** и **3а** возросло (**2а:2б** = **3а:3б** = 2:1). Обработка смеси формалей глицерина **1а,б** тионилхлоридом в пиридине позволила получить соответствующие 4-хлорметил-1,3-диоксолан **4а** и 5-хлор-1,3-диоксан **4б**. Выход хлорпроизводных **4а,б** составил 50%, при этом в продуктах реакции увеличилось содержание 4-хлорметил-1,3-диоксолана **4а** (**4а:4б** = 7:2).



R = All (**2а, 3а**); Bn (**2á, 3á**)

Строение полученных пяти- и шестичленных гетероциклов подтверждено данными ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

Отнесение сигналов замещенных 1,3-диоксоланов **1а-4а** и 1,3-диоксанов **1б-4б** проведено на основании анализа величин химических сдвигов и КССВ протонов гетероциклического фрагмента. Так, в спектре ЯМР ^{1}H смеси 4-хлорметил-1,3-диоксолана**4а** и 5-хлор-1,3-диоксана синглетные сигналы при δ_H4.92 и 5.07 м.д. соответствуют протонам метиленой группы при С(2) атоме диоксолана **4а**, метиновые протоны при С(4) атоме диоксоланового кольца проявляются в виде триплета дублетов с тремя КССВ при δ_H4.26 м.д. (J^3 6.8, 6.5, 4.9 Гц). Эквивалентные протоны С(5)H_2-группы резонируют в области δ_H 3.84 и 4.00 м.д. в виде дублета дублетов с КССВ $J^2$8.7 Гц и J^3 4.9 и 6.5 Гц соответственно. Для диоксолана **4а** дублет дублетов в области δ_H 3.46 с КССВ 6.8, 11.1 Гц и дублет дублетов в области δ_H 3.60 м.д. с КССВ 4.9, 10.9 Гц соответствует протонам хлорметильной группы.

Для 1,3-диоксана **4б** положение сигнала протона при δ_H4.00-4.09 м.д. соответствует метиновому протону при С(5) атоме. Аномерные протоны при С(2) углеродном атоме диоксана **4б** резонируют в области δ_H 4.67 и 4.96м.д. в виде дублетов и имеют КССВ 6.1 и 6.2 Гц соответственно, что характерно для 5-замещенных 1,3-диоксанов. Аксиальные и экваториальные протоны метиленовой групп при С(4) атоме химически эквивалентны протонам при С(6) атоме. Сигналы H^{ax}(4) и H^{ax}(6) проявляются в более сильном поле δ_H 3.68 в виде дублета с КССВ 5.4 Гц, протоны H^{eq}(4) и H^{eq} (6) резонируют в области δ_H 3.74 и 3.80 м.д. в виде двух дублетов с одинаковой константой 5.4 Гц.

© Раскильдина Г.З., 2015

УДК 602.4

М.К. Ронжина
магистрант УГНТУ, г. Уфа
mariarongyna@gmail.com
Р.Ф. Акдавлетов
Магистрант УГНТУ, г. Уфа
romaakdav@yandex.ru
С.С. Вершинин
канд.хим.наук, с.н.с., доц. УГНТУ, г. Уфа
bio2@rusoil.net

СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ. ТЕНДЕНЦИИ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ БИОПЛАСТИКОВ В РОССИИ

С середины прошлого века традиционные пластики начали занимать нишу конструкционных материалов и товаров бытового назначения. В связи с постоянным ростом спроса на пластики, ежегодно увеличивается объем производства полимеров на основе нефтехимии и на 2008 год составил 200 млн т синтетических пластмасс [1]. Пластики нефтехимического происхождения имеют широкий спектр достоинств, кроме одного – они не биоразлагаемые.

В настоящее время актуальной программой многих развитых стран является замещение полимеров нефтехимического происхождения в товарах бытового назначения на биоразлагаемые пластики, получаемые биотехнологическими способами. Сырьем для синтеза мономеров биопластиков служат традиционные для биотехнологической промышленности материалы.

Основная доля рынка принадлежит биополимерам из молочной кислоты, а также на основе крахмала и целлюлозы. Исследования в данной области направлены на решение главной проблемы – снижение цены на получаемый продукт благодаря созданию технологических процессов с высокой производительностью [2]. Например, американская компания CargillInc. используя молочную кислоту, выпускает прозрачный биополимер Eco-Pla, имеющий ударопрочность, сравнимую с полистиролом, температуру экструзии 200 ^{o}C и низкий коэффициент трения [3]. Мощность данного производства 6 тыс. т/год, в перспективе планируется расширение до 50-150 тыс. т/год и снижение стоимости полилактида с 250 до 2,2 долл./кг. Японская фирма MitsuiToatsu разработала опытно-промышленную установку получения полилактида в одну стадию [4]. Полученный таким образом продукт имеет лучшие термостойкие свойства, чем таковые у пластиков после двухстадийного процесса и его цена составляет 4,95 долл./кг [5]. Взяв за основу этот

полилактид, фирма DaiNippon создала эластичную как полиэтилен, жесткую пленку, по свойствам сравнимую с полистиролом. Используя за основу крахмал, европейская компания BiotecGmbH создает пластмассы Bioflex с высокой экологичностью и способностью к деградации в компосте при 30^{o}C за 2 месяца с образованием качественного удобрения для растений [6].

Большой интерес исследователей вызывает изучение и разработка пленок с хорошей прочностью и водостойкостью благодаря содержанию в них 10-20% хитозана и целлюлозы [7]. Известно, что японская фирма Showa разрабатывает биоразлагаемый полимер, который является одним из видов термореактопластов, получаемых при нагревании аминосмолы с протеином, состав которого подробно не обсуждается. Такой материал имеет хорошую теплостойкость, прочность, упругость, поддается биодеградации в воде и микрофлорой. Совместная работа корпораций BASF и BayerAG привела к новым видам пластика на основе синтеза полиэфиров и полиэфирамидов, таким как пластик EcoflexF, а также ВАК-1095 и ВАК-2195 [8].

На российском рынке биоразлагаемые полимеры появились сравнительно недавно. Отправной точной можно считать план мероприятий («дорожная карта») «Развитие биотехнологий и генной инженерии», подписанный правительством России в 2013 году, который установил довольно амбициозные целевые показатели развития: к 2017 году объем спроса на биополимеры в России с учетом импорта должен составить 8 млн тонн, таким образом Россия займет две трети это рынка всего за три года.

Несмотря на отсутствующий внутренний рынок биополимеров и риски инвестиций в России, swot-анализ проектов по созданию производств биополимеров показывает, что наиболее перспективным направлением является производство биопластиков на основе молочной кислоты. Собственно, все разработанные на данный момент проекты и относятся к PLA: проект группы «Ренова» с мощностью производства 100 тыс. тонн в год, проект в Республике Башкортостан группы компаний «Разгуляй», а также проект завода композитов на основе PLA (Калининградская область). Данные проекты ориентированы на использование фуражного зерна в качестве сырья.

Необходимо отметить и слабые стороны проектов, такие как высокие издержки на сырье, которые могут оказаться на 50-100% выше, чем в странах с развитой биотехнологией и более благоприятным климатом, увеличение инфляции в потребительском сегменте. Поэтому здесь никак не обойтись без господдержки через прямое финансирование проектов либо косвенно – через налоговые льготы.

Большое разнообразие биопластиков еще не гарантирует крупномасштабное производство и их потребление. Это обусловлено сложностью технологического процесса, высокой стоимостью добавок, трудностями в законодательном отношении. В связи с этим, первостепенными задачами для науки, промышленности и страны в целом является разработка инновационных проектов и работа на всех уровнях данного направления.

ЛИТЕРАТУРА:

1.*Легонькова, О.А.* Биоразлагаемые полимеры, технология их получения и применение / О.А. Легонькова // Тара и упаковка. - 2008. - № 1. – С. 25.
2.*Фомин, В.А., Гузеев, В.В.* Биоразлагаемые полимеры: состояние и перспективы использования / В.А. Фомин // Пластические массы. – 2001. - № 2. – С.15.
3.*Попов, А.В*. Биоразлагаемые полимерные материалы / А.В. Попов // Тара и упаковка. – 2007. - №3. – С.26.
4.*Linnemann, B., Sri Harwoko, M., Gries, H*. // Chemical Fibers International. – 2003. – P.23.
5.*Тер-Акопов, С.Г., Гусев, А.А., Балыбин, Д.В*. Современное состояние, проблемы и тенденции развития отрасли производства биополимерных лигнинсодержащих материалов / С.Г. Тер-Акопов // Вестник ТГУ, т.8. – 2013. – вып.5. – С. 2940.
6.*Kricheldorf, H.R., Fecbner, B.* Polylactones / H.R. Kricheldorf // Biomacromolecules. – 2002. – V.3.
7.*Шериева, М.Л., Шустов, Г.Б., Шетов, Р.А.* Биоразлагаемые композиции на основе крахмала / М.Л. Шериева // Пластические массы. – 2004. - №10. – С. 29-31.
8.*Суворова, А.И., Тюкова, И.С., Труфанова, Е.И*. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А.И. Суворова // Успехи химии. – 2000. - №5. – С. 494-504.

© Ронжина М.К., Акдавлетов Р.Ф., Вершинин С.С., 2015

УДК 541.64

А.С. Сагдеева
магистрант, БашГУ, г. Уфа
А.Б. Глазырин
канд. тех. наук, доц, БашГУ, г. Уфа
М.И. Абдуллин
д-р хим. наук, профессор БашГУ, г. Уфа

ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

Альтернативным хлорированию и гидрохлорированию способом введения атомов хлора в состав макромолекул полимера является реакция с дихлоркарбеном, получаемым в реакционной массе непосредственно при модификации полимера. Данный метод позволяет исключить применение таких агрессивных реагентов как галогены и хлороводород и упростить технологию получения галогенсодержащих полимеров. Присоединение дихлоркарбена к двойным С=С – связям непредельных полимеров позволяет синтезировать полимерные продукты, содержащие дихлорциклопропановые группы, получение которых другими способами синтеза недоступно. Известно, что хлорсодержащие полимеры обладают комплексом ценных свойств, таких как масло- и бензостойкость, огнестойкость, высокая адгезия к металлам. Поэтому синтез новых хлорсодержащих полимеров на основе 1,2-полибутадиенов (1,2-ПБ) представляет научный и практический интерес. Целью настоящей работы являлось получение дихлорциклопропанированных полимеров на основе низкомолекулярного 1,2-ПБ, изучение свойств модифицированных полимерных продуктов.

Для модификации был использован низкомолекулярный полибутадиен марки СКД СН с содержанием 1,2-звеньев 61 %. Дихлорциклопропанирование 1,2-ПБ осуществляли путем присоединения дихлоркарбена, образованного при взаимодействием хлороформа с водным раствором гидроксида натрия в присутствии катализатора межфазного переноса*insitu* к двойной связи полидиена с получением гем-дихлорциклопропанированого полимера. Были получены модифицированные 1,2-полибутадиены с содержанием хлора до 32%, что соответствует степени функционализации полимера 62%. Варьируя время реакции можно получить дихлорциклопропанированные1,2–ПБ с различной степенью функционализации.

Дихлорциклопропанированные 1,2-ПБ характеризуется сравнительно высокой термической стабильностью и могут использоваться в составе композиций на основе поливинилхлорида в качестве модификаторов, снижающих вязкость расплава и улучшающих условия переработки полимера.

© Сагдеева А.С., 2015

УДК 547.458.88

А.Ф.Сагитова
магистрант БашГУ, г. Уфа,
alinusic93@mail.ru
Р.Х.Мударисова

канд.хим.наук, доц., УфИХ, г. Уфа
О.С.Куковинец
д-р.хим.наук, проф., БашГУ, г. Уфа

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ФАРМАКОФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕКТИНОВ С ИОНАМИ МЕДИ (II)

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 тканях [1].

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 данной работе изучалось взаимодействие фармакофорсодержащего пектина (ФП) с катионом металла двухвалентной меди, играющей важную роль в балансе важнейших процессов в живых организмах. В качестве лекарственных веществ были выбраны никотиновая кислота (НК), антраниловая кислота (АК), 5-аминосалициловая кислота (5-АСК), салициловая кислота (СК).

Целевые комплексы выделены в твердом виде и представляют собой порошки с характерной окраской для каждого образца: бежевого цвета для комплекса пектин-НК, коричневого - для комплекса пектин-АК, черного цвета – пектин-5АСК и белого – пектин-СК.

С помощью метода мольных отношений были определены константы устойчивости полученных металлокомплексов на основе ФП и их состав, который равен 2:1. Введение органической компоненты значительно (в 16-

160 раз) повышает устойчивость металлокомплексов в зависимости от структуры лекарственного соединения.

При нескольких температурах (0, 25 и 60 ^{0}C) изучалось изменение оптической плотности растворов с постоянной общей концентрацией фармакофорсодержащего пектина при меняющейся концентрации меди, и наоборот (табл. 1). Видно, что комплексообразование во всех случаях (кроме системы П-5АСК) энтальпийно-энтропийно благоприятно ($\Delta H^\circ<0$, $\Delta S^\circ>0$).

Изменения ИК-спектров комплексов пектина и фармакофорсодержащего пектина с медью в области колебаний гидроксильных и карбонильных групп указывают на взаимодействие молекулы биополимера и атома меди посредством гидроксильного и карбонильного атома кислорода биополимера.

Изучение сорбционных свойств показало, что среди фармакофорсодержащих пектинов наибольшей степенью извлечения характеризуется комплекс на основе салициловой кислоты, т.к. данный образец содержит наибольшее количество кислородсодержащих групп, способствующих прочному связыванию с ионами меди. Для комплексов пектин-фармакофор (КПФ), включающих азотсодержащие органические субстанции значения степени извлечения металла немного ниже, по-видимому, это связано с уменьшением количества потенциальных активных центров сорбции за счет связывания карбоксильных групп биополимера и амино-групп фармакофора в КПФ.

Таблица 1

Константы устойчивости и термодинамические характеристики металлокомплексов на основе пектина

Комплекс	**Т, К**	**$\beta_к$, *10^{-3} л/моль**	**ΔH^o_{298}, кДж/моль**	**ΔS^o_{298}, Дж/моль·К**	**ΔG^o_{298}, кДж/моль**
П	273 298 333	1,2 0,6 1,0	-5,0	39,5	-16,9
П-5АСК	273 298 303	66,0 50,0 60,0	4,1	105,0	-26,4
П-СК	273 298 333	24,0 10,0 12,0	-11,3	41,9	-23,9

П-АК	273 298 333	90,0 80,0 23,0	-15,6	38,9	-27,3
П-НК	273 298 333	200 100 50	-21,5	24,2	-28,8

Таблица 2

Оптимальные условия сорбции пектиновых комплексов

Образец	Температура, °С	pH	α_{max}, %
П	20	6±0,6	92,4
П-СК	0	6±0,5	81,6
П-5АСК	0	6±0,4	85,0
П-АК	60	7±0,5	87,1
П-НК	0	6±0,7	91,1

Подобраны оптимальные условия (табл. 2) для достижения максимальной степени извлечения ионов меди (II). Обнаружено, что модификация пектина фармакофором не изменяет времени достижения равновесия, но незначительно уменьшает сорбционную емкость, что обусловлено уменьшением количества активных центров в ФП.

Установлено, что сорбция ионов меди полисахаридными материалами представляет собой экзотермический процесс (табл. 3).

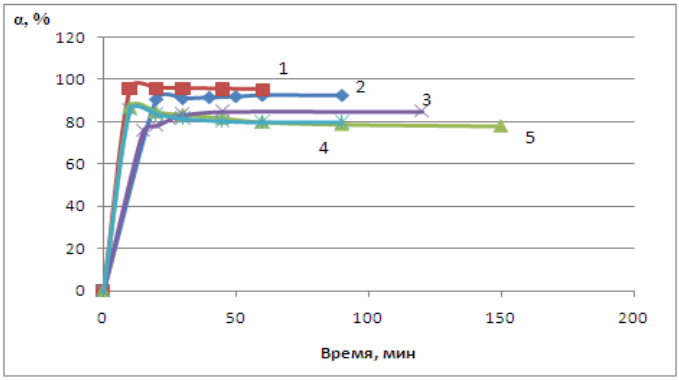


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов Cu(II) комплексомП-СК (1), нативным П (2), комплексомП-НК (3), комплексом П-5АСК (4), комплексом П-АК (5) от времени.

Таблица 3

Термодинамические параметры сорбции

Соединение	**ΔH^{o}_{298}, кДж/моль**	**ΔS^{o}_{298}, Дж/моль·К**	**ΔG^{o}_{298}, Дж/моль**
П	-14,4	-43,6	-807,9
П-СК	-2,7	-11,1	633,6
П-АК	5,5	19,3	-271,8
П-5АСК	-8,1	-28,2	422,8
П-НК	-6,7	-19,3	-875,6

Отрицательное значение ΔG° свидетельствует о спонтанности процесса, а отрицательные значения ΔS° указывают на увеличение упорядоченности при взаимодействии ион металла – сорбент [2].

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. - М.: Мир. - 1989. - 415 с.

2. *Никифорова Т.Е.* Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосоержащими материалами // Диссертация на соискание ученой степени. – Иваново. – 2014. – 365с.

©Сагитова А.Ф., 2015

УДК 621

О.С. Садомцева
канд.хим.наук., доц. АГУ, г.Астрахань
В.В. Шакирова
канд.хим.наук., доц. АГУ, г.Астрахань
В.В. Уранова
специалист по УМР II-й категории АГУ, г.Астрахань
М.В. Фадеева
магистрант АГУ, г.Астрахань
А.Д. Кожина
студент АГУ, г.Астрахань
Б.А. Багирян
студент АГУ, г.Астрахань
fibi_cool@list.ru

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ СОРБЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА НИКЕЛЬ-МАРГАНЦЕВОМ СОРБЕНТЕ-КАТАЛИЗАТОРЕ

Начало второй половины XX столетия ознаменовалось интенсивным процессом автомобилизации общества, что привело к увеличение масштаба негативного воздействия на окружающую среду, и к нарушению экологического равновесия на уровне биосферных процессов. В настоящее время в мире реализуется множество различных способов очистки отходящих газов, основанных на каталитических процессах. С использованием дефицитных и дорогостоящих металлов платиновой группы. Поэтому проблема создания новых сорбентов, не уступающих существующим актуальна и значима.

Для изучения процесса сорбции монооксида углерода на полученном сорбенте-катализаторе разработали и протестировали лабораторную установку, состоящую из заготовки (рис.1) соединенной с конической плоскодонной колбой для анализатора и трехгорлой колбой со шлифом. Сварка осуществлялась за счет нагрева заготовки техническим феном DWT HLP20-600 K BMC 86708и последующей её посадкой на горячее.

Основными способами соединений труб из PPRC при монтаже являются контактная сварка в раструб, резьбовое соединение с металлическими трубопроводами, соединение с накидной гайкой, соединение на свободных фланцах. Контактная сварка в раструб осуществляется при помощи нагревательного устройства (сварочный аппарат), состоящего из гильзы для оплавления наружной поверхности конца трубы и дорна для оплавления внутренней поверхности раструба соединительной детали или корпуса арматуры (рис. 2).

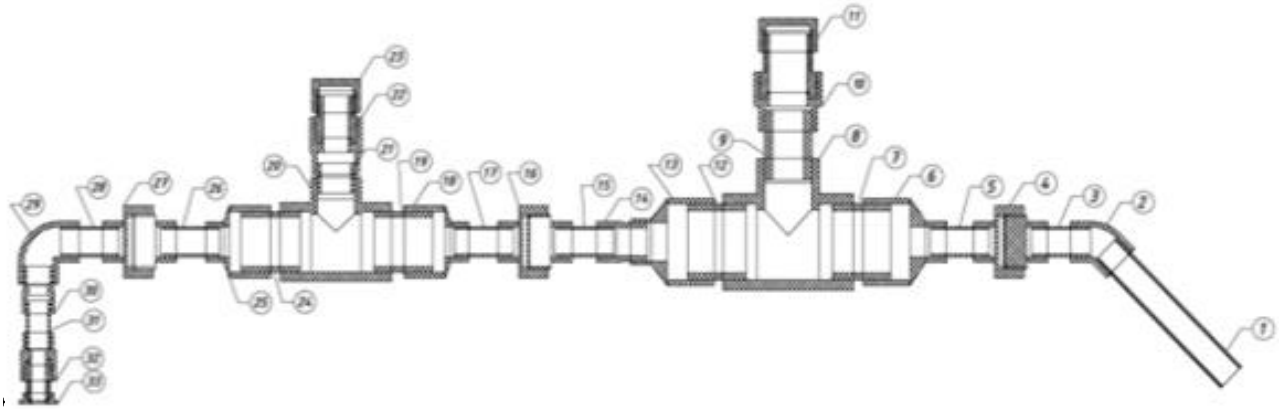


Рис.1. Сборная конструкция установки для испытания сорбента-катализатора

1- Труба - PN 10 Ø 25; 2 - Уголок 45° Ø 25; 3 - Труба - PN 10 Ø 25; 4 - Муфта разъемная из PPRC Ø 25; 5 - Труба - PN 10 Ø 25; 6 - Муфта переходная Ø63 х Ø25; 7 - Труба - PN 10 Ø 63; 8 - Тройник переходной Ø63 х Ø40 х Ø63; 9 - Труба - PN 10 Ø 40; 10 - Муфта с металлической резьбой наружной "dGK" Ø 40 $1^{1/4"}$;11 - Заглушка бронзовая внутренняя резьба "dGK" $1^{1/4"}$; 12 - Труба - PN 10 Ø 63; 13 - Муфта переходная Ø63 х Ø32; 14 - Муфта переходная - внутренняя/наружная Ø32 х Ø25; 15 - Труба - PN 10 Ø 25; 16 - Муфта разъемная из PPRC Ø 25; 17 - Труба - PN 10 Ø 25; 18 - Муфта переходная Ø50 х Ø25; 19 - Труба - PN 10 Ø 50;20 - Тройник переходной Ø50 х Ø32 х Ø50; 21 - Труба - PN 10 Ø 32; 22 - Муфта с металлической резьбой наружной "dGK"Ø 32 1”; 23 - Заглушка бронзовая внутренняя резьба "dGK" 1”; 24 - Труба - PN 10 Ø 50; 25 - Муфта переходная Ø50 х Ø25; 26 - Труба - PN 10 Ø 25; 27 - Муфта разъемная из PPRC Ø 25; 28 - Труба - PN 10 Ø 25; 29 - Уголок 90° Ø 25; 30 - Муфта переходная - внутренняя/наружная Ø25 х Ø20; 31 - Труба - PN 10 Ø 20; 32 - Муфта с металлической резьбой наружной "dGK"Ø 20 $1^{1/2"}$; 33 - Контргайка бронзовая "dGK"$1^{1/2"}$.

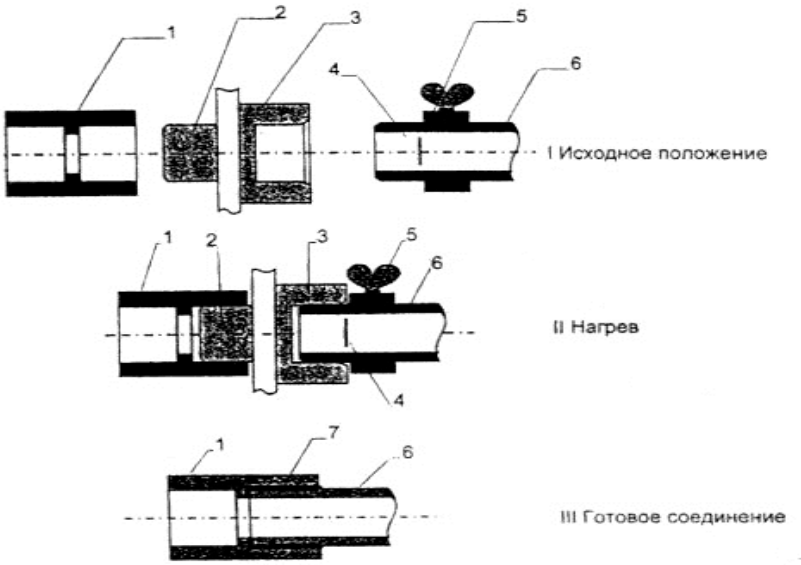


Рис. 2. Последовательность процесса контактной сварки в раструб трубы и муфты из PPRC: 1 - муфта; 2 - дорн нагревательного устройства; 3 - гильза нагревательного устройства; 4 - метка на внешней поверхности конца трубы; 5 - ограничительный хомут; 6 - труба; 7 - сварной шов.

Таким образом, для изучения процесса сорбции монооксида углерода на полученном сорбенте-катализаторе была разработана и протестирована лабораторная установка, состоящая из трехгорлой колбы, двух отсеков для сорбента и сорбента-катализатора, сосуда анализатора, насоса нагнетателя и соединительных конструкций.

Были проведены испытания по определению эффективности сорбента-катализатора с помощью разработанной установки. Изучена степень очистки от монооксида углерода двумя способами, с использованием сорбента СВ-100 и без него. В первом случае степень очистки достигла 99,6%, во втором – 79,38%. Кроме того, в первом случае время работы сорбента-катализатора превышает показатели этого сорбента во втором случае.

© Садомцева О.С., Шакирова В.В., Уранова В.В., Фадеева М.В., Кожина А.Д., Баринян Б.А., 2015

УДК 547.92.5

В.П.Саметов
магистрант БашГУ, г. Уфа
О.С. Куковинец
д-р.хим.наук, проф., БашГУ, г. Уфа
И.В.Галяутдинов
канд.хим.наук, доц., ИНК РАН, г. Уфа
З.Р.Садретдинова
swp_@bk.ru

АЛКИНИРОВАНИЕ 20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА В ЛИТИЙ-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ

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 [1].

Нами установлено, что при действии пропаргилбромида на 20-гидроксиэкдизон (1) в литий-аммиачном растворе образуется 7,7-бис(2-пропин-1-ил)-14-дезокси-Δ8(14)-20-гидроксиэкдизон (2) (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 (3, 4).

Впервые в ряду экдистероидов получено спиросоединение при каталитическом гидрировании (10% Pd-C) 7,7-бис(2-пропин-1-ил)-14-дезокси-Δ8(14)-20-гидроксиэкдизона.

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. 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.

© Саметов В.П., 2015

УДК 546.57+546.59

А.В. Сидоров
аспирант МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва
НИЦ «Курчатовский институт»
sidorov.msu@gmail.com

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАБИЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В настоящее время спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) становится одним из ключевых инструментов в биомедицинской диагностике и экологического мониторинга окружающей среды для идентификации и определения молекул и структур с надмолекулярным уровнем организации с ультранизкими пределами обнаружения 10^{-14} - 10^{-6} М в матрицах сложного и в ряде случаев неизвестного состава [1,2]. В случае экологического мониторинга объектов окружающей среды ГКР-спектроскопия незаменима, так как она дает возможность анализа сложных многокомпонентных смесей, а также определение в них веществ, близких по строению и свойствам. Примерами таких соединений являются полиароматические гетероциклические серосодержащие углеводороды (ПАГСУ) определение которых в объектах окружающей среды с полярной и неполярной матрицей является важной задачей химического анализа. Растущий интерес к данным соединениям обусловлен тем, что они относятся к классу загрязнений окружающей среды, которые обладают потенциальными мутагенными и канцерогенными свойствами, а также являются маркерами качества продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Существующие современные инструментальные методы анализа не решают проблему обнаружения данных соединений одновременно. Высокая чувствительность и селективность одного из самых информативных аналитических методов - ВЭЖХ-МС - не обеспечивает нужной экспрессности и требует сложной пробоподготовки к анализу, а существующий уровень техники оптических сенсорных ГКР-материалов для определения указанного класса аналитов не обеспечивают нужной чувствительности и воспроизводимости полученных результатов, так как многие важные ПАГСУ, поглощают в УФ-области спектра 270-330 нм, что намного выше по энергии по сравнению по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота. Поэтому эти соединения сами по себе малоперспективны для ГКР-спектроскопии, то есть в настоящее время это ограничение не позволяет использовать ГКР-спектроскопию для их

селективного и высокочувствительного анализа. Поэтому важным шагом является разработка новых композитных материалов, способных обойти данную проблему несоответствия максимумов оптического поглощения исследуемых аналитов и плазмонных полос металла для реализации наиболее эффективного фундаментального способа получения ГКР-сигнала за счет переноса заряда от поверхности металлической частицы и образования новых возбужденных состояний, например, идея определения ПАГСУ в виде стабильных межмолекулярных ассоциатов [3]. С химической точки зрения, такой подход требует создание «умных» ГКР-активных поверхностей, прежде всего, наличие наноструктур на основе благородных металлов, в основном серебро или золото, которые активно используются для разработки различных покрытий, усиливающих ГКР-сигнал на несколько порядков. Управляя иерархической (реальной) структурой металлических наноструктурированных покрытий на основе благородных металлов, а также изменяя диэлектрическую проницаемость окружающей их среды путем нанесения различных полимерных слоев, можно варьировать полосы плазмонного резонанса в широких пределах от видимой до ближней инфракрасной области. Полимерный слой в композитном материале также будет выступать в качестве защитного оптически прозрачного покрытия для наноструктурированных покрытий на основе благородных металлов от химических или механических воздействий, и в тоже время, слой должен иметь микропористую структуру для предконцентрирования целевого аналита и акцептора необходимого для образования комплекса с переносом заряда вблизи ГКР-активного покрытия, так как в противном случае, ожидаемое получение спектральных сигналов от аналитов становится невозможным. Данные стабильные межмолекулярные ассоциаты поглощают в видимой области спектра, чем решается проблема использования ГКР-спектроскопии для анализа этих соединений. ГКР-активные серебряные покрытия были получены пиролизом ультразвуковых аэрозолей соединений серебра [2,3]. Полимерные слои наносили технологией «dip-coating» на полученные серебряные планарные структуры с использованием различных типов растворов полимеров - хитозан, гидроксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон.

Модификацию ГКР-активных композитных полимерных материалов осуществляли с помощью растворов акцепторов группы хинонов. ПАГСУ растворяли в изооктане с получением растворов с концентрациями 10^{-4}-10^{-6} М., а затем наносили на поверхность ГКР-активной подложки непосредственно перед измерениями в количестве 10 мкл. Спектры ГКР были сняты с различных точек и различных серий, полученных наноструктурированных серебряных покрытий, для оптимизации

необходимой мощности фильтра нейтральной плотности лазерного излучения и достижения воспроизводимости величины интенсивности измеряемых характеристических сигналов в пределах отклонения 10-15% от точки к точке по поверхности. Типичные результаты представлены на Рис.1.

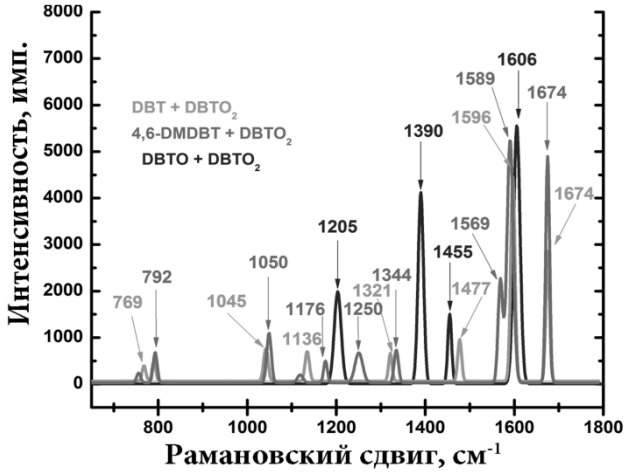


Рис.1. Спектр смеси анализируемых веществ, полученный в течении около 10 секунд, данные экспериментального анализа ПАГСУ в присутствии основного продукта конверсии дибензотиофена (сульфона).

Установлено, что полимерные покрытия, применяемые в данном исследовании, не являются деструктивными по отношению к уникальной морфологии серебряных наноструктурированных покрытий. В то же время, только полимерные аминосахара и гидроксиэтилцеллюлоза образуют равномерные и непрерывные полимерные слои, а поливиниловый спирт и поливинилпирролидон образовали полимерные слои с нарушением полимерного слоя в виде разрывов и перфорации на шероховатых участках серебряной поверхности. Тем не менее, все исследуемые полимеры являются оптически прозрачными в видимой области спектра и не люминесцируют в интервале от 500 до 750 нм при интервале длин волн возбуждения 500 – 650 нм. Были также изучены оптические свойства полученных композитных материалов, где на спектрах зеркального отражения отчетливо наблюдается широкий пик поверхностного плазмонного резонанса, характерный для чистого серебряного покрытия, полученного пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса серебра, который уширяется в длинноволновую область

спектра. Также, на спектрах комбинационного рассеяния снятых с полимерных слоев на наноструктурированном серебряном покрытии отсутствуют собственные интенсивные сигналы от полимеров, даже если толщина полимерного слоя была существенно увеличена по сравнению со стандартной процедурой, используемой для нанесения данных полимерных слоев при получении активных сенсорных элементов. В то же время, композитные материалы с различающимися полимерными слоями демонстрируют существенно различающиеся результаты в плане усиления спектральных сигналов. Так, интенсивность обычного сигнала комбинационного рассеяния всех соединений, участвующих в образовании комплекса с переносом заряда, не превышала фоновый сигнал. В то же время, ПАГСУ образуют стабильные межмолекулярные ассоциаты (СМА), которые демонстрируют интенсивные ГКР-спектры с отчетливыми характеристическими пиками (Рис.1). Очевидно, что такой поразительный рост спектральных интенсивностей и появление новых характеристических сигналов в ГКР-спектре связан с обнаружением целевых аналитов на поверхности «умного» композитного материала, что является прямым следствием иммобилизации СМА полимером на наноструктурированном серебряном покрытии. Такое поведение основано на наличии основных полисахаридных цепей и N-ацетильных групп и не свойственно остальным синтетическим полимерам (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) [4]. Таким образом, полученные полимерные слои позволяют создавать "распознающие" аналиты композитные материалы с наноструктурированным серебряным покрытием для анализа ПАГСУ с помощью ГКР-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА:

9. *R.A. Alvarez - Puebla, L.M. Liz - Marzan*, Environmental applications of plasmon assisted Raman scattering, *Energy Environ. Sci*, 2010, 3, 1011 – 1017.
10. *A.A. Semenova, E.A. Goodilin, et.al.,*Planar SERS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24530-24544.
11. *A.V. Sidorov, O.E. Vashkinskaya, A.V. Grigorieva, T.N. Shekhovtsova, I.A. Veselova and E.A. Goodilin*, Entrapment into charge transfer complexes for resonant Raman scattering enhancement, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 6468–6470.
12. *I.A. Veselova, L.I. Malinina, P.V. Rodionov, T.N. Shekhovtsova*, Properties and analytical applications of the self-assembled complex peroxidase-chitosan, *Talanta*, 2012, 102, 101-109.

© Сидоров А.В., 2015

УДК 678

Л.Ю. Степанова
аспирант СФ БашГУ,
г.Стерлитамакlarisa.stepanova@inbox.ru
Я.М. Абдрашитов
д-р техн. наук, зав. каф. СФ БашГУ, Стерлитамак
Т.П. Мудрик
канд. хим. наук, доц. СФ БашГУ,
*г.Стерлитамак***В.Д. Шаповалов**
н.с. СФ БашГУ, г.Стерлитамак

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом протекает по свободно-радикальному механизму. Для получения продукта с однородным молекулярно-массовым распределением полимеризацию проводят в растворе. Преимущество полимеризации в растворе заключается в том, что легко отводится тепло экзотермической реакции и предотвращается вероятность местных перегревов. Процесс сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом проходит следующие стадии:

1) Распад инициатора (образование радикалов, инициирующих полимеризацию)

2) Рост цепи

3) Обрыв цепи:

-Обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом

-Обрыв цепи рекомбинацией

Известно, что чем выше концентрация мономеров в растворе, тем выше молекулярный вес полимера. Увеличение количества инициатора полимеризации, приводит к получению полимера с меньшим молекулярным весом. При большом количестве инициатора образуется больше активных центров, что приводит к снижению степени полимеризации. Выбор растворителя также влияет на процесс полимеризации, так как оптимальная работа инициатора начинается при определённой температуре, которую поддерживает растворитель.

В существующей технологии процесс получения сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромаля) проводят в среде ароматических растворителей [1]. Сополимер, получаемый данным способом, выделяется в форме чрезвычайно тонкой дисперсии, что повышает пожароопасность и взрывоопасность процесса. Кроме того, этот способ отличается низкой

производительностью и большим расходом дефицитных ароматических растворителей.

В работе рассмотрен процесс синтеза полимера с низким молекулярным весом на основе стирола (винилбензол) и малеинового ангидрида (ангидрид малеиновой кислоты, ангидрид *цис*-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты, 2,5-фурандион). Сополимеризация проводилась в гомогенной среде неароматического растворителя с использованием инициатора. В качестве растворителя использовался ацетон, в качестве инициатора – азобисизобутиронитрил (динитрилазобисизомасляной кислоты, ДАК) с концентрацией в растворе от 0,0125% до 0,1 % (мас.). Контроль за расходом малеинового ангидрида в процессе сополимеризации осуществляли титриметрическим методом. Контроль за расходом инициатора вели по количеству тепла, снимаемого растворителем в процессе сополимеризации. Было выявлено, что инициатор полностью распадается на радикалы при выходе процесса на стационарный температурный режим. Время расхода инициатора, соответственно, увеличивается с увеличением исходной его концентрации. Получены результаты влияния количества инициатора на время сополимеризации. Выявлено, что уменьшение количества инициатора ведёт к увеличению времени сополимеризации.

Таким образом, в работе описан процесс получения сополимера стирола и малеинового ангидрида в среде неароматического растворителя с применением азоинициатора, подобраны условия сополимеризации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.с. 952860 СССР, МКП С 08F 212/08. Способ получения сополимера стирола с малеиновым ангидридом / А.Я.Вайнер, И.Е.Досовицкая, К.М.Дюмаев (СССР). - №2952328/23-05; заявл. 04.07.80; опубл.23.08.82, бюл. №31.

© Степанова Л.Ю., Абдрашитов Я.М.,
Мудрик Т.П., Шаповалов В.Д., 2015

УДК 665.65

О.М. Судакова
аспирант БашГУ, г.Уфа
gold-dragon@inbox.ru
Р.Н. Галиахметов
д-р техн.наук, проф. БашГУ, г.Уфа

ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В СВЕТЛЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

На сегодняшний день основные запасы углеводородов мира заключены в тяжелых нефтях. Тяжелые нефти из-за истощения запасов легких и средней плотности нефтей приобретают все большую значимость и приоритетность для добычи и переработки в необходимые целевые продукты. Например, разведанные запасы высоковязкой и тяжелой нефти только в нашей стране составляют 6-7 млрд т (40-50 млрд баррелей), правда их применение и переработка заключается в использовании специализированных дорогостоящих технологий.

Сложившаяся ситуация вынуждает исследователей искать новый универсальный способ углубленной переработки тяжелой нефти, который также можно было бы использовать и для переработки тяжелых нефтяных остатков, таких как гудрон, мазут, тяжелые газойли, шламы с получением светлых углеводородов.

Тяжелые нефтяные остатки, образующиеся вовремя переработки нефти, обычно используют для получения котельного топлива, которое применяется уже значительно в меньшей степени из-за газификации электрических установок. Также тяжелые нефтяные остатки используют в битумном производстве, которое является сезонным. В связи с этим тяжелые нефтяные остатки целесообразнее применять в качестве сырья для процесса углубленной переработки с целью получения легких нефтепродуктов.

В основном используют такие процессы для углубления переработки тяжелого углеводородного сырья, как термический и каталитический крекинг.

При термическом крекинге, несмотря на его простое аппаратурное оформление, образуется большое количество непредельных соединений, что сказывается на качестве получаемых целевых продуктов и увеличивает нестабильность соединений.

При каталитическом крекинге осуществляется непосредственный контакт тяжелых нефтяных остатков с каталитической системой, что приводит к скорому отравлению и осмолению его активной поверхности.

Также каталитический крекинг осуществить намного дороже, чем термический.

Применение каталитического и термического видов крекинга не приносит желаемой глубины переработки и необходимого качества получаемых светлых нефтепродуктов, в связи с этим термокаталитические способы переработки получают все больший интерес среди исследователей в этой области.

Разработанный нами термокаталитический метод переработки углеводородного сырья, такого как, тяжелая нефть и тяжелые нефтяные остатки заключается в использовании в качестве катализатора металлорганической соли, при этом процесс протекает в гомогенной фазе.В качестве металла используют железо, никель, кобальт, палладий,, платину (VIII группа Периодической системы элементов); марганец (VII группа); хром, молибден, вольфрам (VI группа) [1].

В результате нагрева металлорганическая соль представляет собой ультрадисперсную суспензию металла, образуя наночастицы металла. Эти наночастицы катализируют процесс и делают переработку тяжелого углеводородного сырья более глубокой. Сам процесс осуществляют при атмосферном давлении и температуре около 400^{o}C.

Переработка тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков с помощью наночастиц металлов позволяет значительно повысить степень извлечения светлых углеводородов и повысить их качество. Переработкой вакуумного газойля получают дополнительную дизельную фракцию.

Присутствие наночастиц металлов в углеводородном сырье при разложении металлорганической соли во время термического воздействия было доказано АСМ микроскопией на сканирующем зондовом микроскопе SolverPro-M.

Основными особенностями предлагаемого термокаталитического способа углубления переработки тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков является высокий выход светлых нефтепродуктов, простота и дешевизна процесса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Применение органической соли для увеличения глубины переработки углеводородсодержащего сырья и способ увеличения глубины переработки углеводородсодержащего сырья,заявка2011151658/04: МПК C10G 31/00 C10G 11/02 C10G 35/06 C10G 7/00 B01J 31/12 B82Y 99/00 / Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. Россия.- RU 2472842; заявл. 16.12. 2011, опубл. 20.01.2013. Бюл. № 2.

© Судакова О.М., 2015

УДК 547.729.9

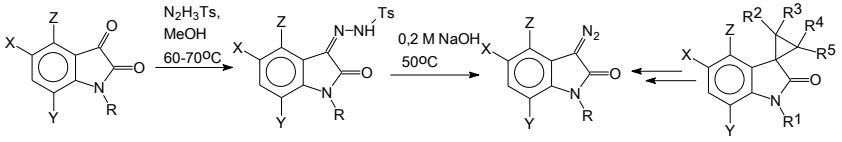
Н.С. Сукман
канд.хим.наук, н.с., Институт химии АНМ, Кишинев

СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАЗОИЗАТИНОВ

Среди различных биологически активных веществ особый интерес представляют замещенные циклопропаны, которые в свою очередь могут выступать в качестве синтона в органическом синтезе.

Реакция циклоприсоединения олефинов к диазоизатинам является часто используемым методом получения спиро[оксиндол-циклопропанов] [1,2].

В рамках этого исследования осуществлен синтез диазоизатинов **31-45** - потенциальных предшественников спиро[оксиндол-циклопропанов] **46**.



1 X=Y=R=Z=H
2 X=Br, Y=R=Z=H
3 X=Cl, Y=R=Z=H
4 X=NO_2, Y=R=Z=H
5 X=Me, Y=R=Z=H
6 X=Y=Br, R=Z=H
7 X=R=Z=H, Y=Br
8 X=I, R=Y=Z=H
9 X=Cl, R=Z=H, Y=Br
10 X=R=Z=H, Y=Me
11 X=F, Y=R=Z=H
12 X=R=Z=H, Y=F
13 X=Z=Cl, R=Y=H
14 X=Y=Z=H, R=Et
15 X=Y=Z=H, R=n-Pr

16 X=Y=R=Z=H (93%)
17 X=Br, Y=R=Z=H (82%)
18 X=NO_2, Y=R=Z=H (86%)
19 X=Me, Y=R=Z=H (96%)
20 X=R=Z=H, Y=Me (79%)
21 X=F, Y=R=Z=H (93%)
22 X=R=Z=H, Y=F (95%)
23 X=Z=Cl, R=Y=H (76%)
24 X=Y=Br, R=Z=H (90%)
25 X=R=Z=H, Y=Br (88%)
26 X=Cl, Y=R=Z=H (79%)
27 X=I, R=Y=Z=H (83%)
28 X=Cl, R=Z=H,Y=Br (71%)
29 X=Y=Z=H, R=Et (97%)
30 X=Y=Z=H, R=n-Pr (97%)

31 X=Y=R=Z=H (91%)
32 X=Br, Y=R=Z=H (98%)
33 X=NO_2, Y=R=Z=H (97%)
34 X=Me, Y=R=Z=H (85%)
35 X=Y=Br, R=Z=H (97%)
36 X=R=Z=H, Y=Br (99%)
37 X=I, R=Y=Z=H (100%)
38 X=Cl, R=Z=H,Y=Br (100%)
39 X=R=Z=H, Y=Me (87%)
40 X=F, Y=R=Z=H (89%)
41 X=R=Z=H, Y=F (82%)
42 X=Z=Cl, R=Y=H (76%)
43 X=Cl, Y=R=Z=H (78%)
44 X=Y=Z=H, R=Et (97%)
45 X=Y=Z=H, R=n-Pr (57%)

46

Вещество **16** было получено из изатина **1** при нагревании его в метанольном растворе с гидразидом *пара*-толуолсульфокислоты и идентифицировано на основании физико-химических и спектральных характеристик. Аналогичным образом, исходя из доступных изатинов **2-13** и их производных **14-15**,получены новые гидразоны **17-30**, строение которых подтверждается спектральными данными. В ИК-спектрах исследованных веществ имеются характеристичные полосы при 1335- 1300 $см^{-1}$ и 1680-1730 $см^{-1}$, принадлежащие сульфамидной и амидной группам, соответственно, а в ^1H ЯМР сигналы протонов метильной группы, ароматических протонов (пара замещенного бензола и оксиндольного фрагмента) и протона гидразидного фрагмента. Отличие в ЯМР ^1H

спектрахобразцов **29-30** от спектра амида **16** состоит в отсутствии при 10.69 м.д. однопротонного сигнала NH группы. С этим заключением согласуется также отсутствие в ИК-спектре исследованных образцов полос характерных для амидной группы при 3351.1 $см^{-1}$.

Гидразоны **16-30** при перемешиваниив водном растворе NaOH при температуре 40ºС и последующим насыщением реакционной смеси углекислым газом дают диазоизатины **31-34**. В аналогичных условиях были синтезированы новые соединения со свободной NH группой **35-42** и N-алкилированные производные **44-45**, структура которых подтверждена данными различных физико-химических методов анализа. Следует отметить, что все синтезированные продукты представляют собой кристалличекие вещества, за исключением последних двух.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на спектрометре "Bruker Avance III (400.13 и 100.61 MHz) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Сигналы даются в шкале δ, м.д. *J*/Гц. ИК-спектры снимали – на приборах "Perkin–Elmer Spectrum 100 FTIR".

Общая методика синтеза гидразонов. К метанольному раствору соответствующего изатина (7.68 ммоль) добавили гидразид пара-толуолсульфокислоты (7.69 ммоль) и смесь довели до кипения. После охлаждения, выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и сушили на воздухе.

N'-(2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 16. Желтые кристаллы, т.пл. 195 (раз.) ^{o}С. ИК, $см^{-1}$: 3351.1 (*NH*-CO); 3058.9 (*NH*-SO_2); 1708 (*CO*); 1335.2 (SO_2-N).***N'-(5-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 17.*** Желтые кристаллы, т.пл. 210^{o}С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3274.9 (*NH*CO); 3174.6 (*NH*-SO_2); 1726.5 (CO); 1357.7 (SO_2-N).***N'-(5-нитро-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 18.*** Желтые кристаллы, т.пл. 218-220 ^{o}С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3174.9 (*NH*CO); 3075.5 (*NH*-SO_2); 1705.3 (CO); 1337.5 (SO_2-N).***N'-(5-метил-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 19.*** Желтые кристаллы, т.пл. 195 ^{o}С (раз.). ИК, $см^{-1}$: 3216.9 (*NH*CO); 3117.7 (*NH*-SO_2); 1721.3 (CO); 1351.6 (SO_2-N).***N'-(7-метил-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 20.*** Желтые кристаллы, т.пл. 198-200 ^{o}С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3164.6 (*NH*CO); 3069.2 (*NH*-SO_2); 1699.0 (CO); 1363.9(SO_2-N).***N'-(5-фтор-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 21.*** Желтые кристаллы, т.пл. > 225 ^{o}С(раз.).ИК, $см^{-1}$: 3173.5 (*NH*CO); 3044.9 (*NH*-SO_2); 1679.1 (CO); 1358.9 (SO_2-N).***N'-(7-фтор-2-оксоиндолин-3-илиден)т озилгидразид 22.*** Желтые кристаллы, т.пл. > 215 ^{o}С(раз.).ИК, $см^{-1}$: 3196.5 (*NH*CO); 3077.3 (*NH*-SO_2); 1696.4 (CO); 1376.2 (SO_2-N).***N'-(4,7-дихлор-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 23.*** Желтые кристаллы, т.пл.> 230 ^{o}С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3160.2 (*NH*CO); 3072.6 (*NH*-SO_2); 1695.8 (CO); 1367.8 (SO_2-N).***N'-(5,7-***

дибромо-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 24.Желтые кристаллы, т.пл. 230°С.ИК, см$^{-1}$: 3157.6 (*NH*CO); 3050.7(*NH*-SO_2); 1689.2 (CO); 1370.9(SO_2-N).***N'-(7-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 25.*** Желтые кристаллы, т.пл. 230°С.ИК, см$^{-1}$: 3234.6 (*NH*CO); 1728.0 (CO); 1324.9(SO_2-N).***N'-(2-оксо-5-хлориндолин-3-илиден)тозилгидразид 26.*** Желтые кристаллы, т.пл. 195° С (раз.). ИК, см$^{-1}$: 3217.3 (*NH*CO); 3109.8 (*NH*-SO_2); 1725.5 (CO); 1356.9 (SO_2-N).***N'-(5-йод-2-оксоиндолин-3-илиден)тозилгидразид 27.*** Желтые кристаллы, т.пл. 225 °С (раз.).ИК, см$^{-1}$: 3166.0 (*NH*CO); 3065.9 (*NH*-SO_2); 1693.8 (CO); 1360.7 (SO_2-N).***N'-(7-бром-2-оксо-5-хлориндолин-3-илиден)тозилгидразид 28.*** Желтые кристаллы, т.пл. 210-215 °С (раз.).ИК, см$^{-1}$: 3147.0 (*NH*CO); 3050.5 (*NH*-SO_2); 1689.0 (CO); 1371.5 (SO_2-N).***N'-(2-оксо-1-этилиндолин-3-илиден)тозилгидразид 29.*** Желтые кристаллы, т.пл. 163-170 °С (раз.).ИК, см$^{-1}$: 3051.8 (*NH*-SO_2); 2839.9 (CH_2-CH_3); 1705 (CO); 1347.0 (SO_2-N).***N'-(2-оксо-1-пропилиндолин-3-илиден)тозилгидразид 30.*** Выход 97%. Оранжевые кристаллы, т.пл. 170-172 °С (раз.).ИК, см$^{-1}$: 3066.3 (NH-SO); 2293.7, 2836.3 ($CH_2CH_2CH_3$); 1680.2 (CO); 1347.5 (SO_2-N).

Общая методика синтеза диазоизатинов.Суспензию соответствующего гидразона (2 ммоль) перемешивали при температуре 40 ºС в 0.2 М водном растворе (40 мл) NaOH до исчезновения исходного (контроль по ТСХ). Реакционную смесь насыщали углекислым газом до нейтральной среды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды, сушили в эксикаторе над NaOH.

3-Диазоиндолин-2-он 31. Оранжевые кристаллы, т.пл. 171-172°С. Вычислено, %: C, 60.38; H, 3.17; N, 26.40; O, 10.05. $C_8H_5N_3O$. Найдено, %: C, 60.24; H, 3.31; N, 26.29; O, 10.16.ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 10.66 (с; 1H; N*H*); 7.43 (дд; 1H; J_1=0.8; J_2=7.6; C^4H); 7.09 (тд; 1H; J_1=0.8; J_2=7.6; C^5H); 7.04 (тд; 1H; J_1=0.8; J_2=7.6; C^6H); 6.85 (дд; 1H; J_1=0.8; J_2=7.6; C^7H). ИК, см$^{-1}$: 3122.1 (*NH*); 2081.4 (CN_2);1675.8 (CO).***5-Бром-3-диазоиндолин-2-он 32.*** Оранжевые кристаллы, т.пл. 185 °С (раз.). Вычислено, %: C, 40.20; H, 1.86; Br, 33.68; N, 17.52; O, 6.74. $C_8H_4BrN_3O$. Найдено, %: C, 40.37; H, 1.69; Br, 33.57; N, 17.65; O, 6.72.ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 10.75 (с; 1H; N*H*); 7.68 (с; 1H; C^4H); 7.24 (д; 1H; J=7.4; C^5H); 6.85 (с; 1H; J=7.4; C^6H). ИК, см$^{-1}$: 3149.6 (*NH*); 2100.8 (CN_2); 1663.9 (CO).***3-Диазо-5-нитроиндолин-2-он 33.*** Желто-оранжевыекристаллы, т.пл. >195 °С (раз.).Вычислено, %: C, 47.07; H, 1.97; N, 27.44; O, 23.51. $C_8H_4N_4O_3$. Найдено, %: C, 47.19; H, 1.85; N, 27.53; O, 23.42 . ИК, см$^{-1}$: 3108.6 (*NH*); 2133.9 (CN_2); 1686.0 (CO).***3-Диазо-5-метилиндолин-2-он 34.***Оранжевые кристаллы, т.пл. 187-190 °С (раз.).ПМР, м.д.: ДМСО-d_6: 9.88 (с; 1H; N*H*); 7.64 (д; 1H; J=8.4; C^4H); 7.24 (д; 1H; J=8.0; C^7H); 6.80 (дд; 1H; J_1=8.0; J_2=8.4; C^6H); 2.24 (с; 3H; CH_3). ИК, см$^{-1}$: 3177.9 (*NH*); 2085.7 (CN_2); 1677.2 (CO).***5,7-Дибром-3-диазоиндолин-2-***

он 35.Кремовые кристаллы, т.пл. 210-215 °С (раз.).ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 11.03 (с; 1Н; N*H*); 7.58 (с; 1Н; C^4H); 7.32 (с; 1Н; C^6H). ИК, $см^{-1}$: 3128.7 (*NH*); 2115.0 (CN_2); 1685.0 (CO).***7-Бром-3-диазоиндолин-2-он 36.***Оранжевые кристаллы, т.пл. 182-184 °С (раз.).ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 11.22 (с; 1Н; N*H*); 7.69 (д; 1Н; J_1=7.2; C^6H); 6.92 (д; 1Н; J=8.0; C^4H); 6.43 (т; 1Н; J=7.6; C^5H). ИК, $см^{-1}$: 3122.0 (NH); 2077.3 (CN_2); 1674.4 (CO).

3-Диазо-5-йодиндолин-2-он 37. Желто-коричневые кристаллы, т.пл. > 190 °С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3138.8 (*NH*); 2100.3 (CN_2);1659.9 (CO). ***7-Бром-3-диазо-5-хлориндолин-2-он 38.***Желто-оранжевые кристаллы, т.пл. >250 °С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3093.5 (NH); 2106.2 (CN_2); 1671.9 (C(O)N).***3-Диазо-7-метилиндолин-2-он 39.***Оранжевые кристаллы, т.пл. 168-170 °С (раз.).ИК, $см^{-1}$: 3135.8 (*NH*); 2083.0 (CN_2); 1671.6 (CO).***3-Диазо-5-фториндолин-2-он 40.*** Оранжевые кристаллы, т.пл. 219-221 °С (раз.).ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 10.67 (с; 1Н; N*H*); 7.39 (дд; 1Н; J_1=2.4; J_2=9.2; C^6H); 6.93-6.86 (м; 2Н; C^4H+C^5H). ИК, $см^{-1}$: 3288.1 (NH); 2092.3 (CN_2); 1685.2 (C(O)N). ***3-Диазо-7-фториндолин-2-он 41.*** Желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 205-206 °С.ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 11.18 (с; 1Н; N*H*); 7.28-7,25 (м; 1Н; C^5H); 7.04-6.96 (м; 2Н; C^4H+C^6H). ИК, $см^{-1}$: 3125.4 (NH); 2101.3 (CN_2); 1662.3 (C(O)N). ***4,7-Дихлор-3-диазоиндолин-2-он 42***. Розово-оранжевые кристаллы, т.пл. 226-229 °С. ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 11.43 (с; 1Н; N*H*); 7.19 (д; 1Н; J=8.8;C^5H); 7.08 (с; 1Н; J=8.8; C^6 C^5H). ИК, $см^{-1}$: 3103.6 (NH); 2107.2 (CN_2); 1697.5 (C(O)N). ***3-Диазо-5-хлориндолин-2-он 43***. Светло-коричневые кристаллы, т.пл. 190 °С (раз.). ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 11.75 (с; 1Н; N*H*); 7.56 (д; 1Н; J=2.0; C^4H); 7.10 (дд; 1Н; J_1=2.0; J_2=8.4; C^6H); 6.98 (д; 1Н; J=8.2; C^7H). ИК, $см^{-1}$: 3149.6 (*NH*); 2100.8 (CN_2); 1663.9 (CO). ***3-Диазо-1-этилиндолин-2-он 44***. Оранжевое масло.ИК, $см^{-1}$: 2087.4 (CN_2); 1681.8 (CO).

3-Диазо-1-пропилиндолин-2-он 45. Красное масло.ИК, $см^{-1}$: 2079.3 (CN_2); 1682.6 (CO).

Автор признателен заведующему лаборатории органического синтеза Института химии АНМ д.х.н., проф. Ф.З. Макаеву за постоянно оказываемую помощь и поддержку при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Macaev, F.; Geronikaki, A.; Sucman N. Recent application of isatins in synthesis of functionalizedspirocyclicoxindoles. // *Targets in heterocycliicsystems. Chemistry and Properties*. Resp. ed. Attanasi, O.A.; Spinelli, D. Società Chimica Italiana. 2012. P. 294-326.

2. Macaev, F.Z; Sucman, N.S.; Boldescu, V.V. Selective transformation of isatins into substituted 2-oxindoles. // *Russ. Chem. Bull.* Int. Ed. 2014. № 63 (1), P.15-25.

© Сукман Н.С., 2015

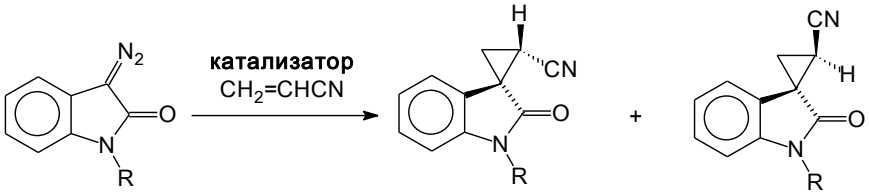
УДК 547.729.9

Н.С. Сукман
канд.хим.наук, н.с., Институт химии АНМ, Кишинев

СИНТЕЗ КАРБНИТРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРО[ОКСИНДОЛ-ЦИКЛОПРОПАНОВ]

Реакция циклоприсоединения олефинов к диазоизатинам является часто используемым методом получения соединений спиранов оксиндольного ряда [1-3]. Описано несколько примеров синтеза рацемических спиро[оксиндол-циклопропанов] циклоприсоединением диазоизатинов к олефинам с использованием в качестве катализатора $Rh(OAc)_2$ [4-7] и $Pd(OAc)_2$ [8]. В первом случае основным продуктом реакции были *транс*-изомеры (до 72 %), а во втором *цис*-изомеры. Принимая во внимание, что *цис*-диастереомеры обладают высокой анти-ВИЧ активностью *in vitro* (6-15 nM EC_{50} в сравнении с Невирапином 50nM EC_{50}) [5,6], в рамках этого исследования был осуществлен синтез неизвестных производных циклопропил оксиндолов.

Установлено, что при кипячении в течение 6.5 часов диазоизатина **1** с акрилонитрилом в MeCN при использовании в качестве катализатора $Pd(OAc)_2$ образуется смесь циклопропанов **5** и **9** в соотношении 1:1 с общим выходом (37-52 %).



1 R=H
2 R=Et
3 R=n-Pr
4 R=n-Bu

5 R=H
6 R=Et
7 R=n-Pr
8 R=n-Bu

9 R=H
10 R=Et
11 R=n-Pr
12 R=n-Bu

Соотношение спиранов **5**, **9** в реакционной смеси определяли на основании интегральной интенсивности сигналов метиновых протонов C*H*CN в спектре ЯМР ^{1}H при 2.42 м.д. для *цис*-изомера **9** и при 2.69 м.д. для *транс*-изомера **5**.

Диастереоизомеры **5** и **9** выделены с помощью колоночной хроматографии и охарактеризованы спектрально. В ИК-спектрах имеются характерные пики для амидной и нитрильной групп. В спектре

ЯМР ^{1}H присутствуют сигналы амидного протона, протонов ароматического кольца и ABX-система циклопропана.

Отличие в 0.27 м.д. между сигналами C*H*CN группы вызвано тем, что одна из них испытывает два экранирующих эффекта стерического характера со стороны *цис*-расположенных заместителей циклопропанового кольца, а другая не учавствует во взаимодействии, и вследствии этого сигнал последнего наблюдается в более слабом поле. Это нашло отражение и в спектре ЯМР ^{13}C веществ **5** и **9**, где в самом сильном поле имеются сигналы углеродного атома, связанного с нитрильной группой при 14.41 м.д. и 14.36 м.д., соответсвенно. Приведенные вышеданные а также данные элементного анализа полностью подтверждают структуры исследованных соединений **5** и **9.**

Синтез N-алкилированых спирооксиндолов **6-8** и **9-12** реализован с использованием обсужденного выше метода исходя из соотвествующих изатинов **2-4**. Как и в предыдущем синтезе, соотношение стереоизомерных продуктов **6-8** и **9-12** было равным.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на спектрометре "Bruker Avance III (400.13 и 100.61 MHz) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС. Сигналы даются в шкале д, м.д. *J*/Гц. ИК-спектры снимали – на приборах "Perkin–Elmer Spectrum 100 FTIR".

Общая методика получения спиро[оксиндол-циклопропанов]. Смешали соответствующий диазоизатин (3.18 ммоль), катализатор (6.4 μмоль, 2 моль%), добавили акрилонитрил (0.4 г, 6.36 ммоль, 2 экв.) и MeCN (7 мл). Кипятили с обратным холодильником до исчезновения субстрата (контроль по ТСХ). Растворитель отогнали в вакууме, и остаток делили на колонке, используя в качестве элюента систему CH_2Cl_2: MeOH (от 0 % до 2 % в зависимости от полярности производного).

Транс- 2-оксоспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 5. Белые кристаллы, т.пл. 236-239 ^{o}C. Вычислено, %: C, 71.73; H, 4.38; N, 15.21; O, 8.69. $C_{11}H_8N_2O$. Найдено, %: C, 71.61; H, 4.49; N, 15.30; O, 8.61. ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 10.74 (с; 1H; N*H*); 7.17-6.87 (м; 4H; инд.); 2.69 (дд; 1H; J_1=7.2; J_2=9.6; C*H*CN); 2.03 (дд; 1H; J_1=4,0; J_2=9.6; CH*H*); 1.92 (дд; 1H; J_1=4,0; J_2=7.2; *CH*H). ^{13}C-ЯМР, м.д.: 173,02; 142.84; 128.18; 127.06; 121.46; 120.14; 116.29; 110.24; 32.05; 20.96; 14.36. ИК, см$^{-1}$: 3204.8 (*NH*); 3089.3, 3042.7 (циклопр.); 2242.9 (*CN*); 1724.4 (*CO*).

Транс- 2-оксо-1-этилспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 6. Белые кристаллы, т.пл. 133-136 ^{o}C. Вычислено, %:C, 73.56; H, 5.70; N, 13.20; O,

7.54. $C_{13}H_{12}N_2O$. Найдено, %:C, 73.62; H, 5.76; N, 13.18; O, 7.50. ПМР, м.д.: $CDCl_3$: 7.50-6.94 (м; 4H; инд.); 3.85 (кд; 2H; J=7.2; CH_2N); 2.46 (дд; 1H; J_1=6.9; J_2=9.1; C*H*CN); 2.12 (дд; 1H; J_1=4.6; J_2=9.1; CH*H*); 1.88 (дд; 1H; J_1=4.6; J_2=6.9; CH*H*); 1.32 (т; 3H; J=7.2; CH_2CH_3). ^{13}C-ЯМР, м.д.: 163.95; 143.52; 128.72; 124.31; 122.60; 121.06; 116.34; 108.74; 35.40; 31.64; 21.34; 14.76; 12.73. ИК, см$^{-1}$: 3017.7 (циклопр.); 2981.2, 2948.9, 2878.3 (алифатика); 2241.0 (*CN*); 1702.3 (*CO*).

Транс- 2-оксо-1-пропилспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 7. Белые кристаллы, т.пл. 105-108 °C. Вычислено, %:C, 74.31; H, 6.24; N, 12.38; O, 7.07. $C_{14}H_{14}N_2O$. Найдено, %:C, 74.22; H, 6.33; N, 12.30; O, 7.15. ПМР, м.д.: $CDCl_3$: 7.67-6.83 (м; 4H; инд.); 3.75 (кд; 2H; CH_2N); 2.46 (дд; 1H; J_1=6.9; J_2=9.1; C*H*CN); 2.12 (дд; 1H; J_1=4.6; J_2=9.1; CH*H*); 1.88 (дд; 1H; J_1=4.65; J_2=6.92; CH*H*); 1.76 (гс; 2H; CH_2CH_3); 0.99 (т; 3H; CH_2CH_3). ^{13}C-ЯМР, м.д.: 161.20; 133.98; 128.66; 123.01; 122.21; 118.95; 117.83; 108.91; 42.23; 29.56; 21.07; 20.87; 15.09;11.31. ИК, см$^{-1}$: 3092.9, 3057.6, 3030.9 (циклопр.); 2966.6, 2933.9, 2876.2 (алифатика); 2243.0 (*CN*); 1706.0 (*CO*).

Транс- 1-бутил-2-оксоспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 8. Белые кристаллы, т.пл. 65-66 °C. Вычислено, %: C, 74.97; H, 6.71; N, 11.66; O, 6.66. $C_{15}H_{16}N_2O$. Найдено, %: C, 74.91; H, 6.77; N, 11.60; O, 6.12. ПМР, м.д.: $CDCl_3$: 7.48-6.92 (м; 4H; инд.); 3.78 (т; 2H; CH_2N); 2.46 (дд; 1H; J_1=6.9; J_2=9.1; C*H*CN); 2.12 (дд; 1H; J_1=4.6; J_2=9.1; CH*H*); 1.88 (дд; 1H; J_1=4.6; J_2=6.9; CH*H*); 1.77-1.19 (м; 4H; $CH_2CH_2CH_3$); 0.97 (т; 3H; CH_2CH_3). ^{13}C-ЯМР, м.д.: 171.31; 143.55; 128.67; 126.19; 122.24; 118.96; 115.80; 108.91; 40.43; 31.71; 29.56; 21.11; 20.10; 15.06; 13.61. ИК, см$^{-1}$: 3095.6, 3058.2, 3034.6 (циклопр.); 2962.6, 2873.4, 2932.6 (алифатика); 2243.3 (*CN*); 1708.2 (*CO*).

Цис- 2-оксоспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 9. Белые кристаллы, т.пл. 151-152 °C. Вычислено, %: C, 71.73; H, 4.38; N, 15.21; O, 8.69. $C_{11}H_8N_2O$. Найдено, %: C, 71.81; H, 4.30; N, 15.29; O, 8.61. ПМР, м.д.: ДМСО-d_6; 10.78 (с; 1H; N*H*); 7.25-6.96 (м; 4H; инд.); 2.42 (дд; 1H; J_1=7.2; J_2=9.2; C*H*CN); 1.97 (дд; 1H; J_1=4.4; J_2=9.2; CH*H*); 1.95 (дд; 1H; J_1=4.4; J_2=7.2; *CH*H). ^{13}C-ЯМР, м.д.: 174.10; 143.20; 128.43; 124.94; 121.59; 121.11; 116.92; 110.47; 31.90; 20.82; 14.41. ИК, см$^{-1}$: 3204.6 (*NH*); 3088.8, 3042.7 (циклопр.); 2243.7 (*CN*); 1725.4 (*CO*).

Цис- 2-оксо-1-этилспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 10. Белые кристаллы, т.пл.115-118 °C. Вычислено, %:C, 73.56; H, 5.70; N, 13.20; O, 7.54. $C_{13}H_{12}N_2O$. Найдено, %:C, 73.50; H, 5.78; N, 13.23; O, 7.49. ПМР, м.д.: $CDCl_3$: 7.46-6.76 (м; 4H; инд.); 3.89 (кд; 2H; J=7.2; CH_2N); 2.33 (дд; 1H; J_1=6.7; J_2=8.3; C*H*CN); 2.17 (дд; 1H; J_1=3.5; J_2=6.7; CH*H*); 1.95 (дд; 1H; J_1=3.5; J_2=8.3; CH*H*); 1.32 (т; 3H; J=7.2; CH_2CH_3). ИК, см$^{-1}$: 3030.4, 3058.6,

3090.0 (циклопр.); 2980.5, 2936.3, 2874.3 (алифатика); 2245.3 (*CN*); 1700.6 (*CO*).

Цис- 2-оксо-1-пропилспиро[индол-3,1'-циклопропан]-2'-нитрил 11. Белые кристаллы, т.пл. 82-83 °С. Вычислено, %:С, 74.31; Н, 6.24; N, 12.38; О, 7.07. $C_{14}H_{14}N_2O$. Найдено, %:С, 74.42; Н, 6.13; N, 12.46; О, 6.99. ПМР, м.д.: $CDCl_3$: 7.44-6.77 (м; 4Н; инд.); 3.79 (кд; 2Н; CH_2N); 2.33 (дд; 1Н; J_1=6.8; J_2=8.6; C*H*CN); 2.18 (дд; 1Н; J_1=4.4; J_2=6.8; CH*H*); 2.02 (дд; 1Н; J_1=4.4; J_2=8.6; CH*H*); 1.76 (гс; 2Н; CH_2CH_3); 0.99 (т; 3Н; CH_2CH_3). ИК, $см^{-1}$: 3039.6, 3085.2 (циклопр.); 2966.6, 2933.9, 2876.2 (алифатика); 2243.0 (*CN*); 1706.0 (*CO*).

Автор признателен заведующему лаборатории органического синтеза Института химии АНМ д.х.н., проф. Ф.З. Макаеву за постоянно оказываемую помощь и поддержку при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Noole, A.; Sucman, N. S.; Kabeshov, M. A.; Kanger, T.; Macaev, F. Z.; Malkov A.V. Highly Enantio- and Diastereoselective Generation of Two Quaternary Centers in Spirocyclopropanation of Oxindole Derivatives. *Chemistry: A European Journal*. 2012, № 18, 14929-14933.

Macaev, F.; Geronikaki, A.; Sucman N. Recent application of isatins in synthesis of functionalizedspirocyclicoxindoles. // *Targets in heterocycliicsystems. Chemistry and Properties*. Resp. ed. Attanasi, O.A.; Spinelli, D. Societa Chimica Italiana. 2012. P. 294-326.

2. Macaev, F.Z; Sucman, N.S.; Boldescu, V.V. Selective transformation of isatins into substituted 2-oxindoles. // *Russ. Chem. Bull.* Int. Ed. 2014. № 63 (1), P.15-25.

3. Jiang T., Kuhen K.L., Wolff K., Yin H., Bieza K., Caldwell J., Bursulaya B., Tuntland T., Zhang K., Karanewsky D., He Y. Design, synthesis and biological evaluations of novel oxindoles as HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors. Part I. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2006, № 16, p. 2105-2108.

4. Tao Jiang, Kelli L. Kuhen, Karen Wolff, Hong Yin, Kimberly Bieza, Jeremy Caldwell, Badry Bursulaya, Tove Tuntland, Kanyin Zhang, Donald Karanewsky, Yun He. Design, synthesis and biological evaluations of novel oxindoles as HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors. Part II. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2006, № 16, p. 2109-2112.

5. Kumari G., Nutan, Modi M., Gupta S.K., Singh R.K. Rhodium(II) acetate-catalyzed stereoselective synthesis, SAR and anti-HIV activity of novel

oxindoles bearing cyclopropane ring. // *Eur. J. Med. Chem*. 2011, № 46, p. 1181-1188.
6. Marti C., Carreira E.M. Total synthesis of (-)-spirotryprostatin B: synthesis and related studies. // *J. Am. Chem. Soc*., 2005, vol. 127, p. 11505-11515.
Chen S., Ma J., Wang J. Palladium-catalyzed cyclopropanation of electron-deficient olefins with aryldiazocarbonyl compounds. // *Tetrahedron Lett*. 2008, № 49, p. 6781-6783.

© Сукман Н.С., 2015

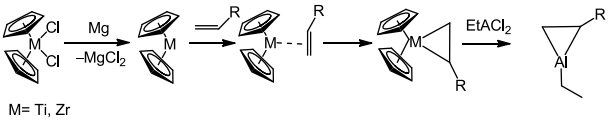
УДК 547.3

Т.В. Тюмкина
канд.хим.наук, доц. ИНК РАН, г. Уфа
ttvnmr@gmail.com
Л.О. Хафизова
канд.хим.наук, доц. ИНК РАН, г. Уфа
leilakh@mail.ru
Д.Н. Исламов
аспирант ИНК РАН, г. Уфа
islamov19@gmail.com
Л.И. Хусаинова
канд.хим.наук, ИНК РАН, г. Уфа

ПРЯМОЕ ЦИКЛОБОРИРОВАНИЕ α-ОЛЕФИНОВ С УЧАСТИЕМ BCl_3, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ Cp_2ZrCl_2: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Считается [1,2], что каталитическое циклоалюминирование *α*-олефинов в системе ($AlCl_3$, Mg, ТГФ) с участием катализаторов $Cp_2Ti(Zr)Cl_2$ проходит через стадию образования интермедиатных трехчленных металлакарбоциклов на основе переходных металлов (Ti, Zr), последующее переметаллирование которых избытком хлорид- или алкилгалогенидов алюминия приводит к образованию соответствующих алюминациклопропанов. (Схема 1)

Схема 1

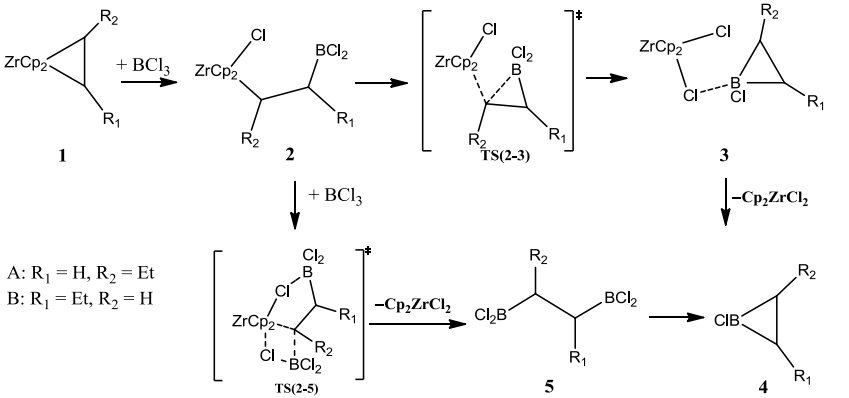


Недавно сообщалось, что в реакции циклоборирования *α*-олефинов на титаноценовом катализаторе с участием BCl_3 получены новые 1-хлор-2-

замещённые бориараны [3]. Однако, реакция прямого циклоборирования α-олефинов с участием BCl_3, катализируемая Cp_2ZrCl_2, ранее не обсуждалась. Поэтому мы провели реакцию гекс-1-ена с $BCl_3 \cdot SMe_2$ в ТГФ в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2ZrCl_2. С целью исследования механизма реакции трансметаллирования цирконоценциклопропанов до труднодоступных 1-хлор-2-замещённых бориранов мы осуществили квантовохимическое моделирование данной реакции на DFT-уровне методом PBE/3z (Природа 6.0) [4].

Мы рассмотрели трансформацию цирконаценциклопропанового интермедиата **1** с учётом двух маршрутов А и Б (Схема 2).

Схема 2



Первоначально происходит раскрытие цикла в соединении **1** с образованием борпроизводного интермедиата **2**. Данная стадия проходит безбарьерно и характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса (Таблица) только на пути А.

Таблица

Термодинамические и активационные параметры элементарных стадий реакций трансметаллирования (ΔH, ΔG ккал/моль, ΔS ккал/мольК)

	ΔH_r	ΔG_r	ΔS_r	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$	$\Delta S^{\neq}$
Путь А						
1 + BCl_3→ 2	-30.8	-17.5	-44.7			
2 + BCl_3 → 5	-39.5	-42.2	9.1	23.0	38.9	-53.2
2 → 3	-1.5	-2.8	4.3	-15.5	16.2	-2.4

3 → 4	2.6	-10.3	43.3			
Путь В						
1 + BCl_3 → 2	0.4	6.3	-19.9			
2 + BCl_3 → 5	-37.6	-39.2	5.6	16.3	29.6	-44.8
2 → 3	2.2	3.3	-3.8	3.8	5.9	-7.1
3 → 4	0.8	-13.4	47.8			

Далее возможна либо внутримолекулярная трансформация с одновременным формированием 1-хлор-3-алкилборирана **4**, либо образование диборпроизводного **5** в результате лигандного обмена между цирконоценалкилхлоридом **2** и второй молекулой BCl_3. Последний вариант взаимодействия рассмотрен нами в качестве альтернативного маршрута и предполагает дополнительную стадию циклизации (5-4).

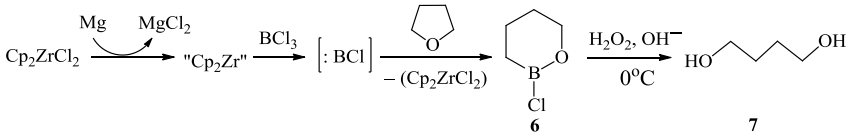
Анализ полученных расчётных данных показал, что при комнатной температуре может реализоваться процесс, включающий последовательные реакции **1→2** по пути А и **2→3**, так как максимальный энергетический барьер данного маршрута составляет ~16 ккал/моль. Стадия же рециклизации из диборпроизводных интермедиатов **5** до целевого соединения **4**характеризуется большими величинами барьеров (38 ккал/моль) в газовой фазе и, очевидно, не реализуется. Поэтому на основании полученных результатов мы сделали вывод, что механизм взаимодействия цирконоценциклопропана с хлоридом бора включает стадию разрыва металла(Zr)цикла с образованием моноборзамещённого интермедиата, последующая внутримолекулярная трансформация которого приводит к целевому 1-хлор-2-замещённому борирану.

Теоретические расчёты мы сравнили с эксперименталными данными. Оказалось, что продукты циклоборирования в рассматриваемой реакции не обнаружены. Возможно, что в условиях реакции [стирол : $BCl_3{\cdot}SMe_2$: Mg : [Zr] = 1 : 2 : 2 : 0.1, ТГФ, ~ 20°C, 14 часов] цирконациклопропан не образуется.

Однако, после проведения реакции в спектре ЯМР ^{11}B мы обнаружили слабопольный сигнал, свидетельствующий о наличии борсодержащего соединения. Величина химического сдвига, соответствующая 30.0 м.д., предполагает наличие в молекуле фрагмента B-O [5]. На основании анализа двумерных спектров выделенного соединения мы сделали вывод об образовании 2-хлор-1,2-оксаборинана **6**. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C оксаборинанового цикла определены как 15.1 м.д. [δ(B-$\underline{C}H_2$)], 23.5 м.д. и 30.6 м.д. [δ($\underline{C}H_2$-$\underline{C}H_2$)], 62.7 м.д. [δ(O-$\underline{C}H_2$)]. После окисления реакционной

массы перекисью водорода в щелочной среде оксабориран **6** дает 1.4-бутандиол **7**. Очевидно, соединение **6** не является продуктом реакции циклоборирования гекс-1-ола, а образуется в результате побочного процесса взаимодействия тетрагидрофурана и BCl_3 с участием катализатора Cp_2ZrCl_2 (схема 3).

Схема 3



Внедрение низкокоординированных борорганических соединений по С−О связи в молекулу тетрагидрофурана под действием УФ-облучения описано [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, программа РФФИ-Поволжье проект 14-03-00295.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Dzhemilev, U. M. Mendeleev Comm*. 2008. V.18,P.1
2. *Dzhemilev, U. M., Dyakonov, V.A.* Topics in Organometallic Chem..2012, №41, P.215.
3. *Хусаинова, Л. И., Хафизова, Л. О., Тюмкина, Т. В., Джемилев У. М*. ЖОрХ. 2015 (в печати).
4. *Laikov, D. N.* Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
5. *Wrackmeyer, B.* Annu. Rep. NMR Spectrosc.1988. № 20. P. 61.
6. *Eisch, J.J., Shafii, B., Boleslawski M.P*. Pure Appl. Chem. 1991. № 63. P. 365.
7.*Pachaly B., West R*. Angew. Chem.,Int. Ed., 1984. № 23. P. 454.

©ТюмкинаТ.В., 2015

УДК 547.824:542.91:548.737

З.К.Фаезова
студент БашГУ,г Уфа
zfaiezova@mail.ru,
И.Е.Смирнова
канд. хим. наук., н.с УфИХ РАН
si8081@yandex.ru

СИНТЕЗ АМИДОВ НА ОСНОВЕ ДАММАРАНОВОГО ТРИТЕРПЕНОИДА ДИПТЕРОКАРПОЛА

Фитохимические исследования, посвященные изучению компонентного состава растений и строения их метаболитов, ведутся в мире в постоянно увеличивающемся масштабе. Много внимания уделяется средствам народной медицины, история многих из которых насчитывает не одно тысячелетие.

Одним из важных направлений медицинской химии - изучение синтетических трансформаций растительных метаболитов, выбор которых в качестве объектов для исследований зависит от ряда факторов. Наиболее перспективным считается исследование растительных метаболитов, о биологической активности которых имеются надежные сведения, и которые являются доступными в настоящее время или в ближайшем будущем по мере формирования сырьевой базы. Трансформации подобных метаболитов, часто уже применяемых в практической медицине, имеют такие цели, как повышение базовой активности, снижение токсичности и побочных эффектов, улучшение транспорта в организме. К примеру, на основе метаболита тиса - таксола, предложили синтез эффективного канцеростатика паклитакселя. Выделяемый из полыни сесквитерпен артемизинин обладает уникальной противоплазмодийной активностью.

Соединениями, сочетающими доступность с ценной биологической активностью, богат класс тритерпеноидов. На основе производных глицирризиновой и глицирретовой кислоты разработаны высокоэффективные, противовирусные (анти-ВИЧ), противовоспалительные и противоязвенные препараты. Для клинических испытаний в качестве средства лечения злокачественных опухолей рекомендована 2-циано-3,12-диоксоолеа-1,9-диен-28-овая кислота.

Путем синтетических трансформаций высших терпеноидов в последние годы получены новые представители модифицированных аналогов, являющиеся убедительными примерами перспективности данного научного направления для медицины. Так, для доклинических исследований рекомендуются бетулиновая кислота в качестве ингибитора энтеровирусов, диникотинат бетулина как гепатопротектор и

дигидрохинопимаровая кислота в качестве противоязвенного агента. Наиболее интересные производные тритерпеноидов с ценной фармакологической активностью были получены ранее путем обычных трансформаций различных функциональных групп.

Природные даммарановые тритерпеноиды и их производные проявляют активность в отношении вируса *Herpessimplex*, выраженную активность в отношении вирусов гриппа типа А и В, а также активны в отношении вируса иммунодефицита человека ВИЧ-1. Диптерокарпол проявляет ингибирующий эффект в отношении вируса Эпштейна–Барра и является потенциальным противораковым агентом. Даммарановые спирты протопаноксадиол и протопаноксатриолингибируют развитие вируса Эпштейна-Барра [1]. В литературе имеются данные по синтетическим трансформациям диптерокарпола и его биологической активности. Так, диптерокарпол и его производные обладают такими видами активности как противораковой, иммуностимулирующей 23]. Описан ряд синтетических трансформаций диптерокарпола. Например, синтезированы полимерные производные *N*-винилпирролидона и диптерокарпола, а также его γ-лактона, полученного окислением диптерокарпола CrO_3 в AcOH [3]. На основе диптерокарпола описан полный синтез фармакологически неактивного 18-нортестостерона. Имеются литературные данные о том, что даже незначительные изменения в структуре влияют на проявление или отсутствие активности. Например, цитотоксичность даммарановых тритерпеноидов зависит от положения и количества гидроксильных групп: 7β-гидроксидиптерокарпол цитотоксичен в отношении клеток HeLacIC_{50} 100 μM и 200 μM и в отношении клеток COS-1, в то время как 7β,11α-дигидроксидиптерокарпол в отношении данных клеток был неактивен [4]. Путем химической деградации боковой цепи диптерокарпола можно получить разнообразные по структуре аналоги стероидов, которые благодаря гидрофобными алкильными группами, могут играть важную роль при взаимодействии с рецепторами.

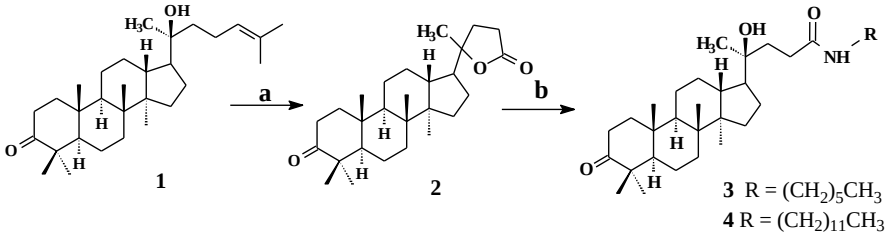
Таким образом, модификация боковой цепи диптерокарпола в направленном синтезе биологически активных соединений является перспективной.

Для нас представлял интерес синтез аминопроизводных тритерпеноидов типа даммарана.

Диптерокарпол **1** (20(*S*)-даммарен-24-он-3) выделяли из живицы Вьетнамского дерева *Dipterocarpusalatus* семейства Dipterocarpaceae с выходом 90%.

В качестве исходного соединения в синтезе длинноцепочечных аминов использовали триснорлактон **2**, который был получен в результате взаимодействия диптерокарпола **1** с 2 экв. озона в растворе CH_2Cl_2 **2** с

выходом 85% после колоночной хроматографии. Амино замещенные производные диптерокарпола **3**, **4** получали взаимодействием лактона **2** с гексил- и додециламинами при кипячении в тетрагидрофуране.



Условия и реагенты: a.O_3, AcOH, -40°C; **b**. RNH_2, THF, DMAP, Δ.

В спектре ЯМР ^{13}C соединений **3**, **4** наблюдалось сильнопольное смещение сигнала атома С24 с 176.5 до δ 175.6-175.4 м.д., а также присутствовал сигнал С20-гидроксигруппы при δ 76.5-76.8 м.д. по сравнению с исходным соединением. В спектре ЯМР ^{1}H наблюдались сигналы протонов H1' при δ 3.22-3.54 м.д. и уширенный сигнал NH группы при δ 5.12-5.15 м.д.
Таким образом, нами впервые синтезированы аминопроизводные побоковой цепи диптерокарпола

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ проект № 15-03-04058).

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Crabbé P., Ourisson G., Takahashi T.* Préparation de la 8,14-diméthyl 18-nor-testostérone. // *Tetrahedron*. -1958. - Vol. 3.- P. 279.
2. *Scholz D., Baumann K., Grassberger M., Wolff-Winiski B., Rihs G., Walter H., Meingassner J. G.* // Bioorg. Med. Chem. Lett.-2004.- Vol. 14. – P. 2983.
3. *Crabbe P., Ourisson G., Takahashi T.* Le dipterocarpol-1. Preparation de la 8,14-dimethyl 18-nor-testosteron. // Tetrahedron. -1958.- Vol. 3. - P. 279-302.
4. *Ukiya M., Kikuchi T., Tokuda H., Tabata K., Kimura Y., Arai T., Ezaki Y., Oseto O., T Suzuki T., Akihisa T.* // Chemistry&Biodiversity.- 2010.- Vol. 7. – P. 1871.

© Фаезова З.К., 2015

УДК547.917

З.Р.Файзуллина
студентБашГУ, г. Уфа,
Э.Т.Ямансарова
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г. Уфа

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Одним из перспективных направлений "зеленой химии" является разработка малостадийных технологических процессов с использованием возобновляемого сырья. Особый интерес представляет возможность использования растительной биомассы в производстве материалов для утилизации различных экотоксикантов и улучшения качества природной воды и почв. В связи с этим одной из актуальных задач химии и биотехнологии является разработка способов получения новых сорбционных материалов на основе полисахаридного и лигноцеллюлозного сырья без разделения растительной ткани на отдельные компоненты, что позволит производить недорогие сорбционные материалы.

Целью данной работы являлось изучение сорбционных свойствматериала, полученного химической модификацией соломы пшеницы (*Triticale sp*) .В качестве исходного сырья была использована солома пшеницы сорта Башкирская 26, выращенная в Куюргазинском районе республики Башкортостан в 2014г.

Стенки растительной клетки состоят из полисахаридов, основными из которых для злаковых культур являются целлюлоза и гемицеллюлоза. Они относятся к нейтральным полисахаридам и содержат, в основном, неионогенные функциональные группы, способные только к донорно-акцепторномувзаимодействию. Кроме этого они обладают малой пористостью. Поэтому проявляют невысокие сорбционные свойства по отношению к основным загрязнителям питьевой воды.

Это было показано на примере определения сорбционной активности измельченной соломы в отношении ионов Fe^{3+},Mn^{2+},Cu^{2+},фенола и белка по модельным растворам с заданной концентрацией. Эффективность сорбции определяли как отношение исходной концентрации к конечной. В результате было установлено, что материал, получаемый путем измельчения, обладают сорбционной способностью, сильно уступающей активированному углю.

Для увеличения сорбционной способности растительное сырье подвергали модификации. Известно, что обработка химическими

реагентами приводит к изменению микроструктуры клеточного матрикса, образованию новых функциональных групп и изменяет физико-химические свойства сорбционных материалов.

Экспериментальныеданные позволили установить, что в отношении неорганических ионов наибольшую эффективность сорбции проявляет материал, полученный из соломы пшеницы при щелочной обработке. Причем, по способности утилизировать Cu^{2+} и Mn^{2+} на 10% он превосходит активированный уголь, но малоэффективен против железа. Выявлено, что такой способ обработки мало влияет на способность материалов – утилизировать низко и высокомолекулярные органические вещества. Эффективность сорбции увеличивается в среднем на 8,2% для белка и 9,1% для фенола.

ЛИТЕРАТУРА:

1.http://www.technologywood.ru/svojstva-drevesiny/sorbcionnye-svojstva-drevesiny.html

2.*Скребец Т.Э., Боголицын К.Г.*,"Физикохимия состояния древесной матрицы" Учебное пособие -1999.

3.*Каблов В.Ф., Иощенко Ю.П., Кондруцкий Д.А.* "Новые перспективные композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков" //

© Файзуллина З.Р., 2015

УДК 549.67; 547.831.1

Н.А. Филиппова
ИНК РАН, г.Уфа
FNA1690@gmail.com
Д.Ф. Ишбульдин
УГНТУ, г.Уфа
dinarishbuldin@gmail.com
Н.Г. Григорьева
д-р хим. наук., доц. ИНК РАН, г.Уфа
ngg-ink@mail.ru

СИНТЕЗ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРО-МЕЗО-МАКРОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ

N-гетероциклические соединения широко используют для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, антиоксидантов, красителей, латекса, ингибиторов коррозии, сорбентов [1].

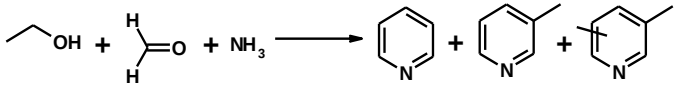
Одним из методов получения N-гетероциклических является конденсации карбонильных соединений с аммиаком (синтез пиридинов) или анилином (синтез хинолинов). Синтез пиридинов осуществляют под действием промотированных металлами алюмосиликатов при этом выход целевых продуктов составляет 40-60%. Синтез хинолинов осуществляют, как правило, в присутствии серной кислоты, что ведет к образованию кислых стоков и коррозионной среды.

Целью нашей работы является разработка селективных и экологически безопасных способов получения N-гетероциклов под действием цеолитных катализаторов.

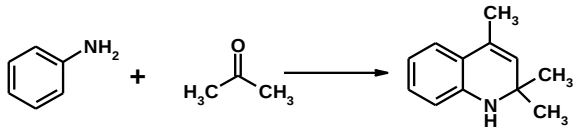
В работе исследованы каталитические свойства цеолита H-Y-MMM, имеющего комбинированную микро-мезо-макропористую структуру, в синтезе пиридинов и хинолинов. Цеолитный катализатор охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3).

Продукты реакции анализировали с помощью ГЖХ (хроматограф с ПИД, СКК l=25 м, фаза SE-30, температура анализа 50-280˚С с программированным нагревом 8˚С/мин) и ГХ-МС (фаза SPB-5, колонка 30 м × 0.25 мм, газ-носитель - гелий, температура программирования от 40 до 300˚С со скоростью 8˚С/мин, температура ионного источника 200˚С, энергия ионизации 70 эВ).

Синтез пиридинов осуществляли взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (V = 1см^3) при 200-400°С, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2-7 ч$^{-1}$, мольном соотношении C_2H_5OH:CH_2O:NH_3, равном 1,0: 0,8-1,1: 1,5-5,0.



Хинолины синтезировали реакцией анилина с ацетоном в стеклянном обогреваемом реакторе с мешалкой, обратным холодильником и термометром при 110–200˚С, в среде растворителя или без него, мольное соотношение анилин: ацетон = 1:5.



Исследовано влияние условий реакции (температура, объемная скорость подачи сырья, время реакции, мольное соотношение реагентов, природы растворителя, концентрации катализатора) на конверсию реагентов и состав образующихся продуктов.

Взаимодействие этанола с формальдегидом и аммиаком проходит с образованием пиридина, метилпиридинов и диметилпиридинов. Конверсия этанола под действием цеолита H-Y-MMM составляет 90% (400°C, 7 $ч^{-1}$), в составе продуктов преобладают метилпиридины (48–54%).

Пиридин наиболее селективно образуется при 200˚C, объемной скорости 7 $ч^{-1}$ и мольном соотношении $C_2H_5OH:CH_2O:NH_3$ = 1:1,1:1,5, пиколины – при 250-350˚C, 4-7 $ч^{-1}$ и соотношении реагентов 1:0,5-0,8:1,5.

Установлено, что при взаимодействии анилина с ацетоном в присутствии цеолита H-Y-MMM образуется 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (МДГХ). Конверсия анилина достигает 94% (при 200^0C, 12 ч, количество катализатора 55%), селективность образования МДГХ составляет 65%. Побочным продуктом реакции является N-фенилпропан-2-имин.

ЛИТЕРАТУРА:

1. KrishnaMohanV. V., NarenderN. SynthesisofN-heterocycliccompoundsoverzeolitemolecularsievecatalysts: anapproachtowardsgreenchemistry. Catal.Sci.Technol. 2012. 2. 471-487.

2. A. Hegedu¨ s, Z. Hell, T. Vargadi, A. Potor and I.Gresitsb. A, new synthesis of 1,2-dihydroquinolines via cyclocondensation using zeolite catalyst // Catalysis Letters. 2007. V. 117. 3–4.

© Филиппова Н.А., 2015

УДК 630.181 581.15

Г.Г. Хабибуллина
студент БашГУ, г. Уфа
xabibuna@mail.ru
В.С. Никитина
канд. хим. наук, доц., БашГУ, г. Уфа
nikvalent@mail.ru

ФИТОТЕСТИРОВАНИЕ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ИХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Растительные организмы имеют развитую химическую систему защиты, которая насчитывает множество разнообразных соединений, и изучение механизмов адаптации растений к антропогенным стрессорам имеет большое значение. В качестве биоиндикаторов состояния растений и среды их обитанияиспользуют вещества вторичного метаболизма.

Наиболее чувствительными в этом отношении веществами являются фенольные соединения. Отличительной особенностью фенольных соединений является их способность к образованию высокореакционных промежуточных продуктов типа семихинонных радикалов и орто-хинонов, взаимодействие с белками за счет образования водородных связей, а также склонность к комплексообразованию с ионами металлов. Кроме того, фенольные соединения проявляют антиоксидантные свойства, связывая активные формы кислорода они играют роль поглотителей УФ-лучей. В последние годы экспериментально изучается изменчивость концентрации флавоноидов в разных органах растений, выясняется взаимосвязь этого фактора с устойчивостью растений к воздействию стрессоров [1-3].

Почвы занимают особое место в экологических системах и выполняют огромное количество функций. Важнейшая из них – экологическая, обеспечивающая жизненное пространство для человека и живых организмов.В связи со сложной экологической обстановкой растения играют важную роль в жизни современных городов. Однако растительность в городе находится под сильным антропогенным давлением, подвергается химическому, физическому и биологическому воздействию. В наиболее угнетенном состоянии находятся растительный покров магистралей, автотрасс, улиц с интенсивным автомобильным движением, бульваров центральной части городов. Именно в таких местах в почве накапливаются разнообразные соединения естественного и антропогенного происхождения, обусловливающие ее загрязненность и токсичность.

Определить степень токсичности почвы можно с помощью биотестирования. Для этих целей применяется биотест на фитотоксичность (фитотест), который способен адекватно реагировать на экзогенное химическое воздействие, что проявляется в морфологических и физиологических изменениях при росте и развитии растений. Фитотест информативен, высоко чувствителен, характеризуется стабильностью получаемых результатов [4].

Целью данной работы являлось осуществление лабораторного фитотестирования образцов почв различной техногенной загрязненности, описанных в работе [3]. В качестве биотеста использовали кресс-салат *(Lepidiumsativum)*плазменный ГОСТ Р 52171-2003, ООО Агроника.

Показателем степени токсичности изучаемых почв считали, как количество выживших растений, так и биомассу проростков тестового растения. Выращивание тестового растения проводили на каждом диагностируемом участке. Кроме этого, вели визуальную оценку общего состояния тест - растений, а также осуществляли анализ содержания в них флавоноидов. Определение всех параметров выполнялось в пятикратной

повторности на четырнадцатые сутки с момента всхода тест – растений [5].

Визуальная оценка образцов кресс-салата показала, что в наилучшем состоянии находился кресс-салат, произраставший на контрольном участке. Образцы, произраставшие на II и III испытуемых участках, имели менее яркую окраску, по сравнению с контрольным образцом. В худшем состоянии относительно других исследуемых образцов находился кресс-салат, произраставший на I участке.

Всхожесть семян кресс-салата на почвах диагностируемых участков несколько ниже, чем на контрольном образце почвы. Так, наиболее резкое уменьшение количества проростков кресс-салата по сравнению с контролем отмечено на почвах I участка. Менее значительное уменьшение в отличие от контрольного образца наблюдается на II участке. Количество проростков на III испытуемом участке близко к контролю.

Биомасса растений, произрастающих на почвах, подверженных техногенным воздействиям, несколько меньше биомассы растений с контрольных образцов почв. Значительное отклонение от контроля отмечено на I участке, вероятно, образцы почв с этого участка испытывают наибольшую антропогенную нагрузку.

Таблица 1

Изменчивость содержания флавоноидов в кресс-салате, выращенном на испытуемых участках почвы

	Образцы кресс-салата			
	контроль	I	II	III
Содержание флавоноидов, мг/г сырья	0,9	0,6	0,7	0,9

Как видно из табл. 1, наименьшее количество флавоноидов содержится в образцах, произраставших на I и II участках, содержание флавоноидов в растениях с III участка близко к контролю. Эти результаты согласуется с результатами анализа накопления флавоноидов в растениях адаптированных к техногенным нагрузкам. Физико-химический анализ почв с исследуемых участков осуществлен [6]. Он включал в себя, анализ почв на атомно-абсорбционном спектрометре с определением содержания металлов, в том числе тяжелых металлов и микроэлементов. В используемой нами в качестве контроля почве отсутствует кадмий. Он угнетает рост и развитие растительных организмов. Обнаружено пониженное содержание в контрольной почве Pb, Zn, Cu по сравнению с

диагностируемыми. Более высокое содержание этих элементов в образцах почв, отобранных на I и II участках, согласуется с пониженным уровнем флавоноидов в растениях, произраставших на этих участках.

Таким образом, результаты фитотестирования и изучение изменчивости в уровнях накопления флавоноидов кресс-салатом показали, что как всхожесть, так и общее физиологическое состояние растений в развитии изменялись в зависимости от того, на какой почве они произрастали. Эти показатели ухудшались в ряду: контрольный участок = III участок>II участок>I участок.

Большей техногенной нагрузке подвержены исследуемые участки I и II по сравнению с другими участками. Атомно-абсорбционным методом установлено повышенное содержание на этих участках ионов Pb, Zn, Cu.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Немерешина О.Н., Гусев Н.Ф.* Влияние техногенного загрязнения на содержание флавонондов в растениях семейства норичниковых степного Предуралья // Вестник ОГУ. Естественные науки. 2004. №10. с. 123-126.
2. *Артёмкина Н.А., Т.Т. Горбачева.* Содержание фенолов в коре ели на разных стадиях техногенной сукцессии биогеоценозов Кольского полустрова. – Химия растительного сырья, 2009. №2. с. 111-116.
3. *Аюпова Р.Н., Никитина В.С.* Вторичные метаболиты высших растений и диагностика состояния окружающей среды. Сб. XVI международная научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий», (г. Тула, 2014 г.), с. 21-23.
4. *Кабиров Р.Р., Сагитова А.Р., Суханова Н.В.* Разработка и использование многокомпонентной тест – системы для оценки токсичности почвенного покрова городской территории // Экология, 1997, № 6 – с. 408 – 411.
5. *Дмитриев Е.А.* Теоретические и методологические проблемы почвоведения. М.: ГЕОС, 2001. 374 с.
6. *Аюпова Р.Н., Никитина В.С., Абдуллин М.И.* Накопление растениями фенольных соединений в условиях техногенного загрязнения среды. Сб. XXIII Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2015», (г. Уфа, 20-23 мая 2015 г.), с. 203-204.

© Хабибуллина Г.Г., 2015

УДК 547.917:544.7

А.А.Хабирова
студент БашГУ, г. Уфа
Э.Т.Ямансарова
канд. хим. наук, доц. БашГУ, г. Уфа

ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Проблема очистки воды от соединений различных металлов является весьма актуальной для многих отраслей промышленности: химической, металлургической, машиностроительной, в том числе гальванических производств. Загрязненная питьевая вода представляют угрозу для человека, так как содержит высокотоксичные вещества, среди которых наиболее опасные соединения тяжелых металлов. Попадая в окружающую среду, металлы могут образовывать чрезвычайно токсичные соединения, взаимодействуя с другими веществами. Кроме того, включаясь в пищевую цепь, они способны концентрироваться в организмах до количеств, в тысячи раз превосходящие их содержание в окружающей среде. Следует отметить, что металлы обладают ярко выраженным эффектом суммации, из-за чего совместное присутствие нескольких элементов усиливает их токсическое действие. В настоящее время для очистки воды от соединений металлов различных загрязнений используются различные методы, большинство из которых дорогостоящи и сложны в практическом применении. В этой связи весьма актуальным является разработка новых технологий, позволяющих эффективно извлекать загрязнения с минимальными затратами. Исследования последних лет показывают, что дорогие синтетические сорбенты могут быть заменены на полученные из природного сырья или отходов производств. В частности, известны материалы на основе отходов переработки подсолнечника, люцерны, фасоли, рисовой и гречневой шелухи, древесных опилок. Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью их, избирательностью катионообменными свойствами некоторых из них.

В качестве исходного сырья в работе использовали ржаную солому, собранную в конце вегетационного периода 2014г. в Ишимбайском районе РБ. Сорбционная способность материалов, получаемых модификацией ржаной соломы, сравнивалась со адсорбционными свойствами коммерческого диетического продукта «Лито» Три злака», содержащего отруби пшеницы, ячменя, овса и рекомендуемого в качестве источника пищевых волокон. Сравнение также проводилось с активированным углем марки АР-В производства ОАО "Сорбент".

В задачи исследования входило:

1)Определение сорбционной способности в отношении тяжелых металлов

2) Изучение влияния способа обработки сырья на эффективность сорбции фенола.

Для увеличения сорбционной способности растительное сырье подвергают модификации. Известно, что обработка химическими реагентами приводит к изменению микроструктуры клеточного матрикса, образованию новых функциональных групп и изменяет физико-химические свойства сорбционных материалов.

Целлюлоза является малореакционноспособным соединением по отношению к большинству реагентов. Однако в силу химического строения и надмолекулярной структуры при обработке концентрированными кислотами происходит растворение аморфной части целлюлозного волокна и укорочение длины макромолекул. Кроме этого увеличивается количество окисленных функциональных групп (формильных и карбоксильных), усиливающих процессы хемосорбции для обработанной целлюлозы.

Другим способом модификации целлюлозных материалов является щелочная обработка, которая увеличивает гидрофильность целлюлозных материалов за счет внедрения щелочи внутрь аморфных участков макромолекул их частичной деструкции.

Известно также, что эффективность способом разрушения клеточной структуры является глубокая заморозка до температуры ниже -15°С и затем быстрое размораживание. Это приводит к разрыву межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и изменению надмолекулярной организации целлюлозы.

Для оценки эффективности сорбции использовали метод фотоколориметрии, основанный на образовании окрашенных соединений железа (III) и марганца (II), меди (II).Остаточную концентрацию железа, марганца и меди, фенола в питьевой воде определяли по калибровочному графику после обработки сорбентами, полученными различными способами, а эффективность сорбции как отношение конечной концентрации к начальной, выраженной в %.

Таблица

Зависимость эффективности сорбции от способа обработки исходного сырья

Вид исследуемого материала	E, %		
	По железу	По марганцу	По меди

Промытая солома ржаная	96	78	78
Инклюдированная солома ржаная	77	95	95
Солома ржаная, подвергнутая низкотемпературной обработке	81	90	85
Пищевой диет. продукт «Лито» (образец сравнения)	82	83	82
Уголь активированный медицинский (образец сравнения)	93	93	93

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что полученные материалы из ржаной соломы путем а)последовательной обработки концентрированной соляной кислотой и концентрированным едким натром при нагревании б)замачиванием в разбавленном растворе едкого натра и последующей заморозкой до -18°С и быстрой разморозкой перегретым паром, обладают сорбционными свойствами и превышают в 1.1 - 2 раза по эффективности сорбции активированный медицинский уголь и пищевой диетический продукт «Лито», содержащий отруби, в отношении ионов железа, марганца, меди, органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА:

1.*Бимяков Н. А.* «Энтеросорбция»//Изд. М.: Химия, 1991. - 193 с

2.*Кряжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А.* // Изд.М.: Химия растит. сырья,2010. №1. С. 5.

3.*Н. И. Ткачева, С. В. Морозов, И. А. Григорьев, Д. М. Могнонов, Н. А. Колчанов* «Модификация целлюлозы - перспективное направление в создании новых материалов» //Изд. М.:Наука,2013г.

© Хабирова А.А., 2015

УДК 547.3

Л.И. Хусаинова
канд.хим.наук ИНК РАН, г. Уфа
khusainova_ink@mail.ru
Л.О. Хафизова
канд.хим.наук, доц. ИНК РАН, г. Уфа
Т.В. Тюмкина
канд.хим.наук, доц. ИНК РАН, г. Уфа

СИНТЕЗ БОРИРАНОВ РЕАКЦИЕЙ *α*-ОЛЕФИНОВ С $BCl_3 \cdot SMe_2$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРА Cp_2TiCl_2

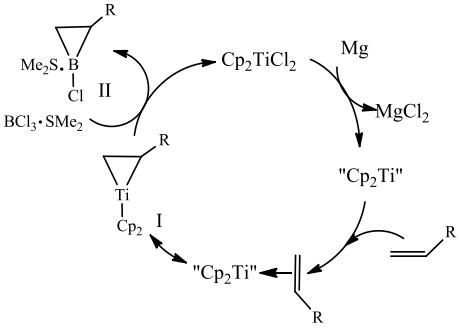
Борорганические соединения с атомом бора и углерода в цикле интересны как в практическом, так и теоретическом отношении. В последние годы напряженные трехчленные циклические борорганические соединения вызывают особый интерес исследователей [1]. В мировой литературе имеется очень ограниченное количество примеров синтеза насыщенных трехчленных борсодержащих циклов – бориранов [2-3].

Однако, до начала наших исследований в мировой литературе не появилось ни одного сообщения о возможности прямого циклоборирования непредельных соединений с использованием металлокомплексных катализаторов.

В данной работе мы сообщаем о разработанном нами новом методе синтеза бориранов реакцией α-олефинов с $BCl_3{\cdot}SMe_2$ в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2.

Мы предположили, что в условиях реакции происходит генерирование координационно-ненасыщенного «Cp_2Ti» восстановлением Cp_2TiCl_2 с помощью металлического Mg с одновременным образованием титанациклопропанового интермедиата **I**. Последний, вступая в обменную реакцию с BCl_3, превращается в соответствующий борациклопропан **II** (схема 1).

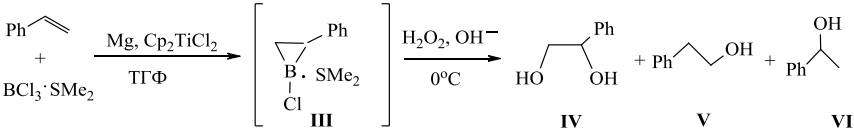
Схема 1



В качестве модельной реакции мы выбрали взаимодействие стирола с $BCl_3{\cdot}SMe_2$ в присутствии металлического Mg (акцептор ионов хлора) и катализатора Cp_2TiCl_2.

Установили, что при взаимодействии стирола с $BCl_3{\cdot}SMe_2$ в условиях (стирол : $BCl_3{\cdot}SMe_2$: Mg : [Ti] = 1 : 2 : 4 : 0.1, ТГФ, ~ 20°C, 14 часов) образуется 1-хлор-2-фенилбориран (**III**) с выходом 75 % (схема 2). Наилучшим катализатором в этой реакции является Cp_2TiCl_2.

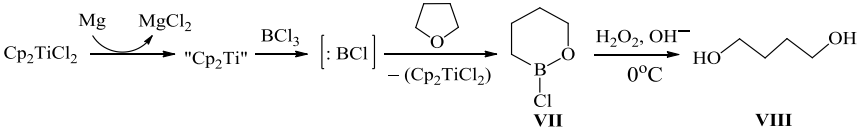
Схема 2



Образовавшийся 1-хлор-2-фенилбориран (**III**) был идентифицирован методом мультиядерной ^{1}H, ^{13}C, ^{11}B ЯМР спектроскопии. Циклоборирование проходит с полной конверсией исходного стирола, в результате которой селективно образуется бориран (**III**). О наличии трёхчленного цикла с одним ассиметрическим центром свидетельствует ABC спиновая система, характерная для подобных молекулярных структур. Так, метиленовые протоны борациклопропана являются диастереотопными и различие химических сдвигов достигает 1.01 м.д. [$\delta(C^3\underline{H}^a) = -0.39$ м.д., $\delta(C^3\underline{H}^b) = 0.62$ м.д.]. В спектре HSQC они коррелируют с сигналом углеродного атома при 17.36 м.д., а в гомоядерном COSY эксперименте наблюдается взаимодействие между протонами H^a метиленового фрагмента и вицинальным метиновым протоном цикла при $\delta(C^2\underline{H}) = 1.05$ м.д. [$\delta(\underline{C}^2H) = 25.0$ м.д.]. Таким образом, с помощью двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC) при комнатной температуре были сделаны отнесения сигналов циклического остова и ароматического заместителя, и подтверждена структура 1-хлор-2-фенилборирана (**III**). Полученный бориран находится в комплексе с SMe_2, сигналы которого в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{1}H проявляются при δ_C 18.74 м.д. и δ_H 1.26 м.д. В спектре ЯМР ^{11}B сигнал при $\delta(B) = 2$ м.д., наблюдаемый в области тетракоординированного атома бора[4], мы отнесли к комплексу (**III)** с SMe_2.

Одновременно, в спектре ЯМР ^{11}B содержится еще один, но более слабопольный сигнал, свидетельствующий о наличии другого борсодержащего соединения. Величина химического сдвига, соответствующая 30.0 м.д., предполагает наличие в молекуле фрагмента B-O[4]. На основании анализа двумерных спектров мы сделали вывод об образовании 2-хлор-1,2-оксаборинана (**VII**). Химические сдвиги ЯМР ^{13}C оксаборинанового цикла определены как 15.1 м.д. [$\delta(B\text{-}\underline{C}H_2)$], 23.5 м.д. и 30.6 м.д. [$\delta(\underline{C}H_2\text{-}\underline{C}H_2)$], 62.7 м.д. [$\delta(O\text{-}\underline{C}H_2)$]. Очевидно, соединение (**VII**) не является продуктом реакции циклоборирования стирола, а образуется в результате побочного процесса взаимодействия тетрагидрофурана и BCl_3 с участием катализатора Cp_2TiCl_2 (схема 3).

Схема 3



VII **VIII**

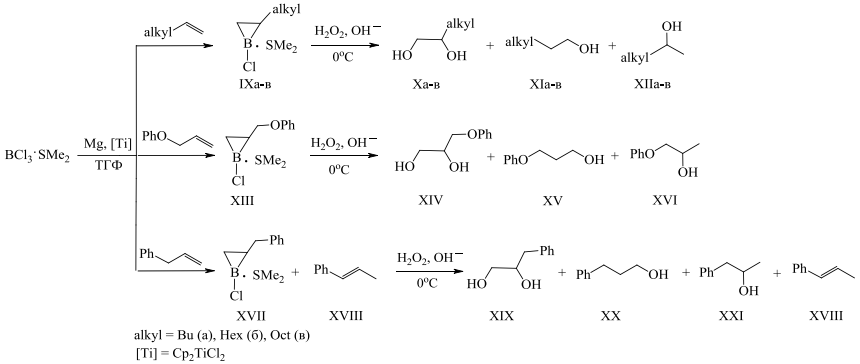
Внедрение низкокоординированных бороргани́ческих соединений по С–О связи в молекулу тетрагидрофурана под действием УФ-облучения описано[5- 6].

Окисление полученной реакционной массы H_2O_2 в щелочной среде, согласно методу [7-8], приводит к моноолам (**V-VI**) и диолу (**IV**) в соотношении (1:1:1) (схема 2). Суммарный выход спиртов (**IV-VI**) составляет ~75%. Наряду с **IV-VI** образуется бутан-1,4-диол (**VIII**), который является продуктом окисления 2-хлор-1,2-оксаборинана (**VII**).

Полученные спектральные данные ЯМР ^1H, ^{13}C, ^{11}B, двумерные эксперименты (COSY, HMBS, HSQS) полученного соединения (**III**), а также продуктов окисления позволили сделать вывод, что при взаимодействии стирола с $BCl_3{\cdot}SMe_2$ в тетрагидрофуране в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 образуется 1-хлор-2-фенилбориран в виде комплекса с SMe_2.

Для выяснения общего характера данной реакции мы исследовали взаимодействие $BCl_3{\cdot}SMe_2$ с такими α-олефинами как гекс-1-ен, октен-1-ен, дец-1-ен, аллилбензол и аллилфениловый эфир в описанных выше условиях с участием катализатора Cp_2TiCl_2. В каждом опыте получили 1-хлорбориранов (**IXа–в**,**XIII**,**XVII**) с удовлетворительными выходами (схема 4). В отличие от алифатических α-олефинов и аллилфенилового эфира реакция аллилбензола с $BCl_3{\cdot}SMe_2$ сопровождается образованием в условиях реакции наряду с целевым 2-бензил-1-хлорбориранoм (**XVII**) продукта изомеризации исходного аллилбензола − 1-фенилпропена (**XVIII**) в соотношении 2:3, соответственно (схема 4). При окислении замещенных 1-хлорбориранов (**IXа–в**, **XIII**, **XVII**) перекисью водорода образуются 1,2-диолы (**Xа–в**, **XIV**, **XIX**) и моноолы (**XIа–в**, **XIIа–в**, **XV**, **XVI**, **XX**, **XXI**). Соотношение диола и моноолов в каждом опыте составляет ~ 1:1:1.

Схема 4



Таким образом, нами впервые осуществлено прямое циклоборирование α-олефинов различной структуры с помощью $BCl_3 \cdot SMe_2$ в тетрагидрофуране в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 с получением ранее труднодоступных 1-хлорбориранов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, программа РФФИ (проект 14-03-00295) и стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (*СП-2783.2013.1).*

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Braunschweig H., Damme A., Dewhurst R.D., Ghosh S., Kramer T., Pfaffinger B., Radacki K., Vargas A.* J. Am. Chem. Soc. 2013. №135. P.1903.
2. *Klusik, H., Berndt, A.* Angew. Chem. Int. Ed. 1983. №22. P.877.
3. *Kropp, M., Bhamidapaty, K., Schuster, G.B.* J. Am. Chem. Soc. 1988. №110. P.6252.
4. *Wrackmeyer, B.* Annu. Rep. NMR Spectrosc. 1988, №20. P.61.
5. *Eisch, J.J., Shafii, B., Boleslawski, M.P.* Pure Appl. Chem. 1991. №63. P.365.
6. *Pachaly, B., West, R.* Angew. Chem. Int. Ed. 1984. №23. P.454.
7. *Хафизова, Л.О., Хусаинова, Л.И., Тюмкина, Т.В., Джемилев, У.М.*ЖОрХ. 2012. №48. С.759.
8. *Хусаинова, Л.И., Хафизова, Л.О., Тюмкина, Т.В., Джемилев, У.М.* ЖОрХ. 2014. №50. С.321.

©ХусаиноваЛ.И., 2015

УДК 547.824:542.91:548.737

Э.Ф.Хуснутдинова
канд.хим.наук, м.н.с. УфИХ РАН, г.Уфа,
elmah@inbox.ru
А.В.Петрова
аспирант БашГУ, г.Уфа
И.Е.Смирнова
канд.хим.наук, н.с. УфИХ РАН, г.Уфа
Н.И. Медведева
канд.хим.наук, н.с. УфИХ РАН, г.Уфа

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ – ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ АГЕНТОВ В ОТНОШЕНИИ СОЦИАЛЬНОЗНАЧИМЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Важным направлением медицинской химии и органического синтеза является изучение синтетических трансформаций растительных метаболитов, выбор которых в качестве объектов для исследований зависит от ряда факторов, прежде всего от доступности. Наибольшее внимание уделяется изучению превращений растительных метаболитов, о биологической активности которых имеются надежные сведения. Трансформации данных соединений проводятся с целью снижения токсичности и побочных эффектов, повышения или изменения базовой активности, повышения биодоступности. К числу метаболитов, отвечающих вышеназванным критериям, относятся пентациклические тритерпеноиды. Так, на основе бетулина, олеаноловой и урсоловой кислот получено большое число практически ценных соединений. В продолжение наших исследований по разработке фармакологических агентов в отношении социально значимых заболеваний, нами синтезированы новые азотсодержащие тритерпеновые производные и изучена их биологическая активность.

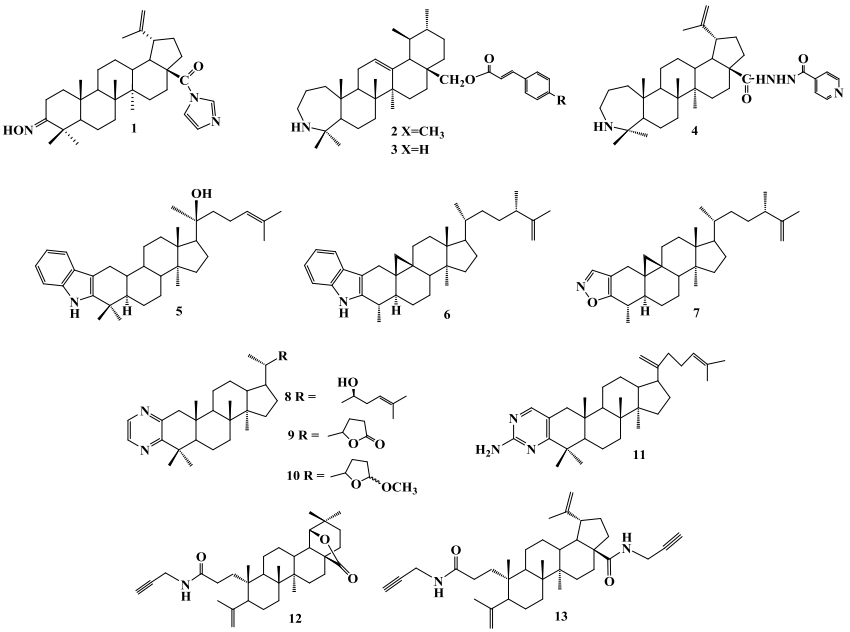
Так, осуществлен синтез имидазолида бетулоновой кислоты, который модифицировали по циклу А. При испытаниях *in vitro* наибольшую противоопухолевую активность показал 3-оксимино-луп-20(29)-ен-28-ил-1Н-имидазол-1-карбоксилат **1**, значительно ингибируя рост или индуцируя гибель клеток рака легкого, толстой кишки, молочной железы, центральной нервной системы, яичника, простаты, почки, лейкозов и меланомы. В исследованиях на мышах наблюдали его умеренное противоопухолевое действие на перевиваемые аденокарциному молочной железы Са755 и аденокарциному толстого кишечника АКАТОЛ.

Синтезирована группа функционализированных 3-дезоксо-3*a*-гомо-3*a*-аза-производных тритерпеноидов олеананового, урсанового и лупанового рядов. Проведен скрининг противотуберкулезной активности синтезированных соединений. Выявлены соединения-лидеры: 3-дезоксо-3*a*-гомо-3*a*-аза-28-*O*-метоксициннамоил-олеан-12(13)-ен **2**, 3-дезоксо-3*a*-гомо-3*a*-аза-28-*O*-циннамоил-олеан-12(13)-ен **3** и 3-дезоксо-3*a*-гомо-3*a*-аза-28-изоникотиноилгидразон-луп-20(29)-ен **4**, показавшие выраженную противотуберкулезную активность со значениями MIC (μM) иIC_{50}(μM) 3.1 и 1.79, 6.3 и 3.81, 5.0 и 4.21, соответственно.

Производные диптерокарпола и цикломузаленона с гетероциклическими 2,3-индольным **5**, **6** и 2,3-изоксазольным **7** фрагментами проявили антидиабетическую активность (ингибирование фермента α-глюкозидазы*invitro*), со значениями IC_{50} (μM) 37.53, 134.2 и 20.4,которая оказалась выше, чем у известного гипогликемического лекарственного препарата Акарбоза (Глюкобай) IC_{50} =397.61 μM в 3, 10 и 20 раз, соответственно.

Синтезирована новая группа гетероциклических производных на основе диптерокарпола с 2,3-пиразино- **8-10** и 2'-амино-2,3-пиримидино- **11** фрагментами, которая отобрана для изучения противораковой активности.

На основе доступных 3,4-секокислот олеананового и лупанового типов хлорангидридным методом синтезированы новые пропаргиламиды и обнаружена их селективная цитотоксичность в отношении клеток лейкоза и рака молочной железы. Соединение **12** проявило высокую цитотоксичность, вызывая гибель клеток лейкоза SR до -22.71% и лейкоза CCRF-CEM **—** до 35.35%. Для соединения **13** выявлена цитотоксичность в отношении клеток рака молочной железы MDA-MB-231/ATCC(ингибирование до 33.51%).



Таким образом, синтезированы новые тритерпеновые производные ряда лупана, олеанана, урсана, даммарана и циклоартана с имидазольными, гетероциклическими, алкильными, а также аминными фрагментами. Отобраны соединения лидеры для углубленного изучения активности *invivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ проект № 15-03-04058)

© Хуснутдинова Э.Ф., 2015

УДК 547.743.1; 547.897

Е.А. Черепанова
канд.биo.наук, ИБГ РАН, г. Уфа.
А.Р. Ляпина
магистр 1-го г.о. инженерного факультета БашГУ, г.Уфа
Starlit93@inbox.ru
В.С. Никитина
доцент кафедры ТХиМ, к.х.н,.БашГУ, г. Уфа.

РОЛЬ ОКСАЛАТОКСИДАЗЫ В ИНДУКЦИИ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ К СЕПТОРИОЗУ ЭНДОФИТНЫМИ БАКТЕРИЯМИ РОДА *BACILLUS*

На фоне активного внедрения биопрепаратов в сельскохозяйственную практику, к сожалению, еще слабо изученными остаются биохимические процессы, происходящие у растений под влиянием эндофитных бактерий. Их можно проследить, искусственно внедряя патогенные микроорганизмы. Такое вмешательство вызывает у растений широкий спектр иммунных реакций, направленных на изоляцию вредителя от питательных веществ и последующее его уничтожение.

Целью данной работы являлось изучение роли бактериальных и растительных оксалатоксидаз в процессах генерации пероксида водорода и формирования индуцированной бактериями *Bacillus subtilis* штамм 26Д, *Bacillus thuringiensis* штаммы 10 и 11 устойчивости пшеницы сорта *Казахстанская* к патогенному грибку *Septoria nodorum* DC Berk.

Таблица 1

Влияние *B. subtilis* 26Д на уровень H_2O_2 и активность окисления фенольных соединений 3-х сут проростков пшеницы

Варианты опыта №1	Время культивирования в среде с бактериями, мин			
	5	10	15	30
Содержание H_2O_2 в среде инкубации, nM H_2O_2/ мл среды				
Контрольные проростки	450±14	470±11	500±21	520±31
Проростки, обработанные *B. subtilis 26Д*	410±20	480±50	2030±30	1080±46

Оксалатоксидазная активность в культуральном фильтрате бактерий

Таблица 2

Образец	Активность оксалатоксидазы (ед/мл культуральной жидкости)	
	1 сут культивирования	30 сут культивирования
B. subtilis 26Д	1,44±0,1	0,92±0,06
B. thuringiensis ВКПМ B-5689	1,26±0,04	1,48±0,08
B. thuringiensis ВКПМ B-5689	1,48±0,04	1,3±0,06

Обнаружено, что эндофитные бактерии рода *Bacillus* способны разлагать щавелевую кислоту по оксалатоксидазному пути с образованием

пероксида водорода, который детектировался в присутствии коммерческой пероксидазы хрена и хромогенного субстрата (*о*-)фенилендиамина. При этом среди изученных штаммов наиболее высокой оксалатоксидазной активностью в культуральном фильтрате обладал штамм *B.subtilis* 26Д .

Обнаружено, что эндофитные бактерии рода Bacillus снижают поражаемость листьев пшеницы септориозом. При этом способность индуцировать устойчивость растений пшеницы штаммами инсектопатогеной бактерий B.thuringiensis выявлена впервые.

Выявлено, что бактерии рода Bacillus способны продуцировать оксалатоксидазу в некоторых случаях даже на уровне растительной оксалатоксидазы. При этом активность оксалатоксидазы в синтезируемой штаммами инсектопатогеной бактерий B.thuringiensis показана впервые.

Определен оптимум pH и температуры для бактериальной оксалатоксидазы.

Показано, что усиление устойчивости пшеницы к S. nodorum коррелирует с активацией оксалатоксидазы в предобработанных эндосимбиотическими бактериями растениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов И.В., Черепанова Е.А., Бурханова Г.Ф., Сорокань А.В., Кузьмина О.И. Стурктурно-функциональные особенности изопероксидаз растений//Биохимия. 2011. Т.76. №6. С.749-763.

2. Тарчевский И.А. Сигнальные системы клеток растений // М.: Наука. 2002. 294 с.

3. 4. 5. Desender S., Andrivon P., Val F. Activation of defense reaction in Solanaceae: where is the specificity? // Cellular Microbiology. 2007. V. 9(1). P. 21-30.

Hippeli S., Heiser I., Elstner E. F. Activated oxygen and free oxygen radicals in pathology: New insights and analogies between animals and plants // Plant Physiol. Biochem. 1999. V. 37. P. 167-178.

Мерзляк М.Н. Активированный кислород и жизнедеятельность растений. // Соросовский образ. журнал. 1999. № 9. С 20-26.

УДК 547.464.7

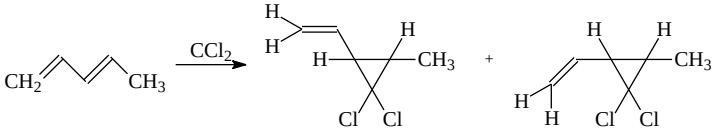
Г. Н. Шайхуллина,
Е. А. Яковенко
аспирант УГНТУ, г.Уфа
Г. З. Раскильдина
канд. хим. наук, доц УГНТУ, г.Уфа

ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ ЦИС- И ТРАНС-ПИПЕРИЛЕНА

Замещенные *гем*-дихлорциклопропаны находят широкое применение в органическом синтезе [1]. Они образуются в условиях межфазного катализа в ходе присоединения дихлоркарбенов по двойным связям олефинов [2,3].

Было проведено взаимодействие пиперилена с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа. Основными продуктами являются *цис*- и *транс*-1-метил-2-этилен-*гем*-дихлорциклопропаны.

Дихлоркарбенированием из 1,3-пентадиена при охлаждение были получены *цис*- и *транс*-1-метил-2-этилен-гем-дихлорциклопропаны и проанализированы их спектральные характеристики.



Строение выделенных соединений установлено на основании данных ЯМР ^{1}H.

Было определено, что *транс*-1-метил-2-этилен-гем-дихлорциклопропана соотносится к *цис*-1-метил-2-этилен-гем-дихлорциклопропана как 2 к 1.

Исследования выполнены в рамках программы фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К. – 2015-2016 г.» (Участник молодежного научно-инновационного конкурса).

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Богомазова А. А., Михайлова Н. Н., Злотский С. С*. Успехи химии *гем*-дигалогенциклопропанов. Основные методы получения и превращения. – Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. - 89 с.

2. *Куковинец О. С., Николаева С. В., Кунакова Р. В.* Циклопропаны (свойства, синтез, применение). – Уфа. -2006. -152 с

УДК 54.057

З. Р. Шакирова,
А. Р. Туктаров,
У. М. Джемилев
ИНК РАН, г. Уфа, ink@anrb.ru

НОВЫЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ C_{60}-ФУЛЛЕРЕНА С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ Ti-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С момента открытия фуллеренов основные усилия исследователей были направлены, преимущественно, на разработку препаративных методов введения в молекулы фуллеренов заместителей различной природы, в том числе содержащих функциональные и металлоорганические группы с целью повышения не только растворимости производных углеродных кластеров в органических и водных средах, но и придания последним новых разнообразных свойств для их практического применения.

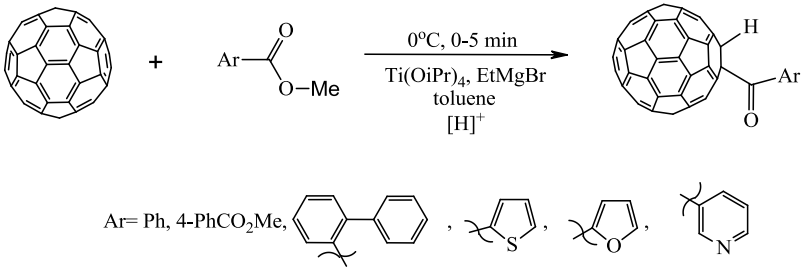
Исследования в данном направлении как у нас в стране, так и за рубежом увенчались успехом и были разработаны достаточно селективные методы введения функциональных групп в молекулы фуллеренов с помощью электрофильных и нуклеофильных реагентов.

При этом наибольшую популярность и практическую ценность среди производных углеродных кластеров представляют фуллеропирролидины и метанофуллерены. Если синтез фуллеропирролидинов, в основном, проводят в условиях реакции Прато [1], то методы синтеза метанофуллеренов основаны на применении преимущественно двух реакций – это взаимодействие фуллеренов с генерируемыми*insitu* α-галогенкарбанионами (реакция Бингеля-Хирша) [2-4] или циклоприсоединение к углеродным кластерам диазосоединений [5]. Реакция Бингеля-Хирша, как правило, применяется в качестве препаративного метода синтеза практически важныхметанофуллеренов. С другой стороны взаимодействие фуллеренов с диазосоединениями обладает большим синтетическим потенциалом, поскольку наряду с метанофуллеренами в этой реакции могут быть получены гомо- или пиразолинофуллерены. А использование металлокомплексного катализа в реакциях углеродных кластеров с диазопроизводными позволяет добиться высокой селективности в получении указанных [2+1]- и [2+3]-циклоаддуктов.

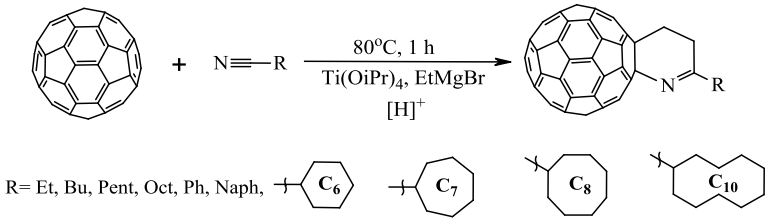
С целью разработки наряду с упомянутыми выше методами нового, эффективного способа введения функциональных групп в молекулы фуллеренов мы обратили внимание на широко применяемую реакцию

Кулинковича [6-9], позволяющую из олефинов, эфиров карбоновых кислот и EtMgBr в присутствии комплексов Ti получать циклопропанолы с высокими выходами. Мы предположили, что замена олефина в реакции Кулинковича на молекулу фуллерена C_{60} приведет к разработке нового перспективного метода синтеза метанофуллеренов с различными функциональными группами при мостиковом углеродном атоме, синтез которых другими способами является сложным и многостадийным.

В результате проведенных авторами исследований установлено [10], что при взаимодействии фуллерена C_{60} в атмосфере аргона с метиловыми эфирами арилкарбоновых кислот в присутствии катализатора Ti(O*i*-Pr)$_4$ и EtMgBr в толуоле при 0 ^oC при соотношении исходных компонентов реакции 1:10:10:40 соответственно, после гидролиза реакционной массы с помощью 5 % водного раствора HCl, образуются преимущественно арилфуллеренилкетоны с выходом 40-60 %. Проведение реакции при ~ 20^oC способствует образованию наряду с целевым аддуктом и побочных производных C_{60}, а именно, 1,2-дигидрофуллерена и 1-этил-1,2-дигидрофуллерена в соотношении 3:3:1 с общим выходом ~63%.

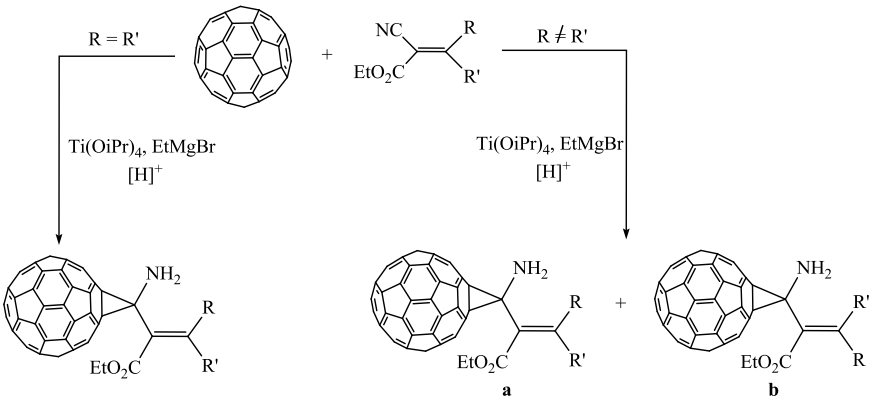


В развитие указанных выше исследований, нами впервые осуществлена реакция C_{60}-фуллерена с нитрилами ароматических и алифатических карбоновых кислот в присутствии избытка EtMgBr, катализируемая Ti(O*i*-Pr)$_4$, приводящая к получению фуллеротетрагидропиридинов [11].



Представлялось интересным, в каком направлении будет проходить обсуждаемая реакция, если в качестве исходных мономеров будут использованы соединения, одновременно содержащие сложноэфирную и нитрильную группы. Для реализации выдвинутой идеи мы осуществили взаимодействие фуллерена C_{60} с α-цианоакрилатами в разработанных выше условиях.

В результате обнаружили [12], что при взаимодействии фуллерена C_{60} в атмосфере аргона с этилцианоакрилатами в присутствии $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ и EtMgBr в хлорбензоле при 100 °C при соотношении исходных компонентов реакции C_{60} :цианоакрилат : [Mg] : [Ti], равном 1 : 15 : 30 : 10 соответственно, через 15 мин после гидролиза реакционной массы с помощью 5 % водного раствора HCl, образуется преимущественно ранее труднодоступный аминометанофуллерен с выходом 30-60 %. Показано, что цианоакрилаты с симметричными заместителями вступают в обсуждаемую реакцию с селективным образованием индивидуальных метанофуллеренов, в то время как не симметричные α-цианоакрилаты в аналогичных условиях, как и следовало ожидать, приводят к смеси стереоизомерныхаддуктов C_{60}, разделение которых в настоящее время не представляется возможным.



Таким образом, нами разработан новый, перспективный метод функционализации углеродных кластеров с помощью эфиров и нитрилов карбоновых кислот, позволяющий в зависимости от природы исходных реагентов получать фуллеренилкетоны, тетрагидропиридинофуллерены или аминометанофуллерены, что открывает широкие перспективы использования этого метода для синтеза ранее не описанных и

труднодоступных производных фуллерена, представляющих широкий практический интерес для получения веществ и материалов многоцелевого назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований(грант № 15-03-01042\15)и гранта Президента РФ (НШ-2136.2014.3).

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Prato, M., Maggini, M., Giacometti, C., Scorrano, G., Sandona, G., Farnia, G.* // Tetrahedron. 1996. 52. 5221.
2.*Bingel, C.* // Chem.Ber. 1993. 126. 1957.
3. *Camps, X., Hirsch, A.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1997. 1595.
4. *Hirsch, A.* // Synthesis. 1995. 895.
5. *Tuktarov, A. R., Dzhemilev, U. M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. 79. 585.
6. *Kulinkovich, O. G., Sviridov, S. V., Vasilevskii, D. A., Pritytskaya, T. S.* // Russ. J. Org. Chem. 1989. 25. 2027.
7. *Kulinkovich, O. G., Savchenko, A. I., Sviridov, S. V., Vasilevski, D. A.* // Mendeleev Commun. 1993. 230.
8. *Kulinkovich, O. G., De Meijere, A.* // *Chem. Rev*. 2000. 100. 2789.
9. *Wolan, A., Six, Y.* // *Tetrahedron*. 2010. 66. 15.
10. *Dzhemilev, U. M., Famutdinova, M. A., Popod'ko, N. R., Tuktarov, A.R.* // Tetrahedron Lett. 2013. 54. 3260.
11. *Tuktarov, A. R., Khuzin, A. A., Shakirova, Z. R., Dzhemilev, U. M.* // Tetrahedron Lett. 2014. 55. 5003.
12. *Tuktarov, A. R., Shakirova, Z. R., Khuzin, A. R., Dzhemilev, U. M.* // Synthesis.2015. inprint.

© Шакирова З.Р., 2015

УДК 547.972.35+678.048

Д.М. Шаяхметова
студент БашГУ, г.Уфа
Э.Р. Каримова
ст.преп БашГУ, г.Уфа
М.И. Абдуллин
д-р хим.наук, проф. БашГУ, г.Уфа
Л.А. Балтина
д-р хим.наук, в.н.с. УфИХ РАН, г.Уфа
Л.В.Спирихин
канд.хим.наук, с.н.с. УфИХ РАН, г.Уфа
Р.М.Кондратенко

д-р хим.наук, проф. БГМУ, г.Уфа
Р.Р. Фархутдинов
д-р мед.наук, проф. БГМУ, г.Уфа
И.В. Петрова
м.н.с. ЦНИЛ БГМУ
e-mail: elza-karimova@mail.ru

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРОВ КВЕРЦЕТИНА

Неблагоприятные факторы окружающей среды такие, как токсичные отходы производства, пищевые добавки в продуктах питания, лекарственные препараты, средства бытовой химии, оказывают на организм человека дополнительную нагрузку и ослабляют его иммунную систему. Многие загрязнители являются окислителями и способствуют образованию свободных радикалов окисления (СРО) и продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) биомембран клеток. Свободно-радикальные окислительные реакции усиливаются и стрессогенными факторами. СРО и ПОЛ — это чрезвычайно активные вещества, способные повреждать жизненно важные молекулы и клеточные структуры, нарушать обменные процессы. При их длительном воздействии снижается общая резистентность организма, увеличивается распространенность хронических заболеваний, онкологической патологии, аллергических заболеваний, иммунодефицитных состояний.

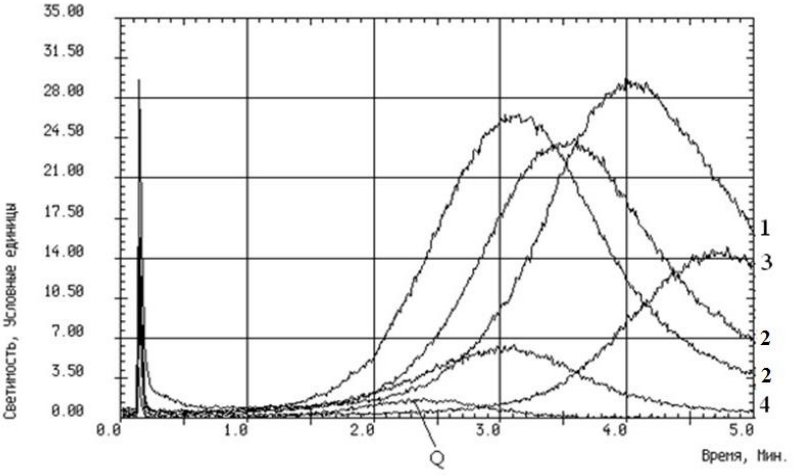
Сильными антиоксидантами являются биофлавоноиды, которые широко распространены в растительном мире. Они являются природными красителями и обусловливают цвет фруктов, плодов, овощей, цветов. Флавоноиды нетоксичны и являются синергистами аскорбиновой кислоты в продуктах питания, что способствует их взаимной защите от разрушения и более высокой биологической эффективности.

Основной проблемой в оценке биоактивности кверцетина, рутина и родственных им флавоноидов является их низкая биодоступность. Химическая модификация кверцетина путем введения новых функциональных групп представляет интерес в плане получения соединений, обладающих более высокой растворимостью в органических или водных средах, а также новых биологически активных веществ.

Ранее нами был синтезирован ряд простых и сложных эфиров кверцетина (Q), в том числе пента-О-бензоат кверцетина (2), 3,7,3',4'-тетра-О-метиловый (3) и 3,7,4'-триметиловый (4) эфиры кверцетина [1].

Хемилюминесцентным методом изучена антиоксидантная активность эфиров кверцетина 2, 3 и 4 с контролем 1 в процессах свободно-радикального окисления *in vitro*в модельных системах, генерирующих

активные формы кислорода (АФК) и перекисное окисление липидов (ПОЛ). Метиловые эфиры кверцетина 3 и 4 изменяли показатели хемилюминесценции, уменьшая спонтанное свечение и быструю вспышку в дозозависимой форме. Наиболее активным оказался триметиловый эфир 4 в концентрации 0,1 мг/мл, активность которого была аналогичной таковой кверцетина. Таким образом, метиловые эфиры кверцетина 3 и 4 способны подавлять генерацию АФК и ПОЛ в модельных системах, что говорит об антиоксидантных свойствах исследованных веществ, которые зависят от количества свободных фенольных гидроксилов в молекуле и концентрации испытуемого образца. Пента-О-бензоат кверцетина 2 антиоксидантной активности не обнаружил.



1. *Каримова Э.Р., Балтина Л.А., Спирихин Л.В., Абдуллин М.И.* Синтез и ЯМР спектры бензиловых эфиров кверцетина // ЖОХ, В.84. №9. 2014. С.1471-1475.

© Каримова Э.Р., 2015

УДК 378.124(063)

О.С. Куковинец
д-р хим. наук, проф., БашГУ, г. Уфа
Э.Т.Ямансарова
канд.хим. наук, БашГУ, г. Уфа

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ ДИСЦИПЛИН ВАРИАТИВНОЙ ЧАСТИ УЧЕБНОГО ПЛАНА ДЛЯ БАКАЛАВРОВ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НА ИНЖЕНЕРНОМ ФАКУЛЬТЕТЕ БАШГОСУНИВЕРСИТЕТА

Концепция современного университетского образования подразумевает переход на двухуровневую систему образования и подготовку специалистов, умеющих решать фундаментальные научные задачи и способных адаптироваться в минимально короткие сроки и с максимальной отдачей в условиях производства.

На инженерном факультете БашГУ осуществляется подготовка бакалавров направления 04.03.01 «Химия, физика и механика материалов», профиля «Медицинские и биоматериалы». Некоторые особенности основной образовательной программы продиктованы спецификой Республики Башкортостан. Если вузы других регионов, реализующих ООП данного направления, в основном, ориентированы на изучение неорганических материалов, то в Башкирии с ее развитой нефтехимической, химической и биохимической отраслью, более востребованы специалисты по синтетическим и природным материалам. С этой целью на инженерном факультете БашГУ при составлении рабочего учебного плана и основной образовательной программы в вариативную часть включены дисциплины отражающие специфику региона, такие как. «Основы биохимии», «Основы микробиологии», «Основы химии биоматериалов», «Биохимическое материаловедение» и другие.

Существенный эффект в повышении качества обучения достигается внедрением в учебный процесс таких программ, которые бы обеспечивали преподавание предметов не линейно, а по спирали, возвращаясь к изученному материалу на качественно новом уровне. Например, тема «Биополимеры» рассматривается в разных аспектах при изучении дисциплин «Органическая химия», «Высокомолекулярные соединения», «Основы химии биоматериалов». «Химия и технология биополимерных материалов».

При подготовке бакалавров данного профиля важно выработать у них умение и навыки работы с природными и синтетическими биополимерами, овладение основными приемами выделения, синтеза и идентификации этих соединений. Поэтому, для закрепления теоретически полученных знаний при изучении специальных дисциплин вводятся практические и лабораторные занятия.

Целью лабораторных практикумов является приобретение студентами углубленных теоретических представлений и практических навыков экспериментальной работы. При этом решается задача ознакомления студентов с основными компонентами растительных и животных материалов, превращением природных веществ в жизненном цикле и при их переработке, в организме человека, приемами их выделения и методами

анализа, используемыми в технологии фармацевтических и медицинских материалов. Каждая работа выполняется студентом индивидуально после изучения теоретического введения, плана работы и описания методик. Защита выполненных лабораторных работ осуществляется индивидуально в устной форме и заключается в изложении теоретических основ данного раздела каждой дисциплины, хода выполнения работы, представления собственных наблюдений по ходу работы, необходимых расчетов и графиков.

Обязательным условием освоения программы бакалавриата направления «Химия, физика и механика материалов», профиля «Медицинские и биоматериалы» является выполнение законченного научного исследования на старших курсах. В этой связи в учебный план введена обязательная научно-исследовательская работа в шестом – восьмом семестрах, призванная помочь в подготовке выпускной квалификационной работы бакалавра. Каждая работа выполняется студентом индивидуально после изучения теоретического материала, проработки литературных данных, составления подробного плана исследования. Отчет о выполнении исследовательской работы представляется в виде публичного выступления каждый семестр.

Выпускники бакалавриата этого направления могут повысить свою квалификацию в магистратуре по профессионально-образовательным программам «Полимерное материаловедение» «Биохимическая технология» направления «Химия».

© Куковинец О.С., Ямансарова Э.Т. 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	
О.А. Аймаков. РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОРМОВЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	
В.Р. Ахметова. МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ H_2S И МЕРКАПТАНОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К S,N-СОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ, МАКРОЦИКЛАМ И ПОЛИМЕРАМ	
А.Б. Глазырин, М.И. Абдуллин. ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА	
А.Н. Лобов. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	
С.В. Колесов. ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ	
Н.Н. Сигаева. ГЛИКОЗАМИНОГЛИКАНЫ В МЕДИЦИНЕ И БИОТЕХНОЛОГИЯХ	
М.П. Яковлева. МЕТОДЫ СИНТЕЗА МАКРОЛИДОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ	
М.И. Абдуллин, Д.Р. Кинзибаев. РАДИКАЛЬНАЯ ПРИВИВКА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА К СИНДИОТАКТИЧЕСКОМУ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНУ	
М.И. Абдуллин, А.Б. Глазырин, Д.Р. Кинзибаев. ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ	
И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Вишневская, В.В. Вишневский. ИЗМЕНЕНИЕ ПАРОПРОНИЦАЕМОСТИ МАТЕРИАЛОВ С МЕМБРАННЫМ ПОКРЫТИЕМ С ПОМОЩЬЮ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ	
И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Вишневская, В.В. Вишневский. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	
О.А. Аймаков, В. Кухар, А. Шарипова, А.Ш. Жанжаксина, Р. Каипназаров. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КАЗАХСТАНСКОГО ТОРФА	
О.А. Аймаков. ПОИСК И СОЗДАНИЕ БИОПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	

Р.М. Алиева, А.Ш. Сунагатуллина, Р.Н. Шахмаев, В.В. Зорин. ТВЕРДОФАЗНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛ-3-ОКСОГЕКСАНОАТА ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ИЗОМЕРАМИ 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНА	
А.В. Апаева, Э.Т. Ямансарова. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭКСТРАКЦИЮ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЗЕЛЕНОЙ МАССЫ ГРЕЧИХИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ЭКСТРАГЕНТОВ	
А.В. Апаева, Э.Т. Ямансарова. ТРАВА ГРЕЧИХИ ПОСЕВНОЙ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА РУТИНА	
Э.Р. Атнабаева, С.В. Бусалкина, М.И. Абдуллин, А.Б. Глазырин, Р.М. Султанова. НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ГРУППЫ	
М.С. Бабаев, Ю.С. Чернышева. О ВОЗМОЖНОСТЯХ РЕГУЛИРОВАНИЯ РАЗМЕРОВ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИАЛЛИЛ- N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ	
Р.Ф. Багаутдинов, Н.Д. Рябцева, В.С. Никитина. ПОИСК СОРБЕНТОВ И СПОСОБОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТЬ	
Л.А. Бадыкова, Р.Х. Мударисова. СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА	
В.Ж. Бикулова, Ф.М. Латыпова, Л.Р. Мухаметдинова. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	
Р.Р. Билялова, Э.Т. Ямансарова. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИСАХАРИДОВ	
Ю.Г. Борисова, М.Д. Андреева, Г.З. Раскильдина, АЛКИЛИРОВАНИЕ 5-ЭТИЛ-5-ОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ЦИС-1,4-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2	
С.В. Бубеннов, А.Р. Гатаулин, Р.М. Гизатуллин, Н.Г. Григорьева. МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ Y В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ОЛЕФИНОВ C_5	
В.Ф. Валиев, Р.Р. Мавлеткулова, Г.З. Раскильдина. СИНТЕЗ N,N–БИС[(2,2-ДИХЛОРОЦИКЛОПРОПИЛ)МЕТИЛ(ФЕНИЛ)МЕТАНАМИНА	
Р.Р. Вильданова, Н.Н. Сигаева, О.С. Куковинец, С.В. Колесов. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ ГЕЛЬ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЦИТОСТАТИКА МИТОМИЦИНА С	

Л.И. Власова, С.С. Файзуллина, О.С.Куковинец . ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5-БЕНЗИЛАМИНО-ЭКЗО-3-АЗАТРИЦИКЛО[5.2.1.0^{2,6}]ДЕКАН-4-ОНОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НООТРОПНЫХ ПРЕПАРАТОВ	
Ю.Р. Газимова, В.С. Никитина. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВЕ НА УРОВЕНЬ НАКОПЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ У РАСТЕНИЙ	
М.Р. Гарифуллина. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА	
А.Р. Гатауллина. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ	
Н.Н. Гибадуллина, Д.Р. Латыпова. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА НА ОСНОВЕ 1,1,1,5,5,5-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА	
Э.Р. Гиззатова, П.С. Смирнов. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ CHEMICAL_DIF_SOLUTION ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ РЕАКЦИЙ	
И.В. Григорьев, С.А. Мустафина. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ	
И.Г. Григоров, А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, С.В. Борисов, Н.А. Сабирзянов. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ	
Н.В. Громыко, Э.Т. Ямансарова. СОРБЕНТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	
В.А. Егоров, А.М. Галеева, Л.С. Хасанова, Ф.А. Гималова. СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ	
Р.Р. Еникеева, Л.А. Баева. СИНТЕЗ γ-КЕТОСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАНТИОЛАТА НАТРИЯ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ	
Р.Р. Еникеева, Л.А. Баева. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕТИЛ-5-ТИАГЕКСАН-2-ОНА	
Г.Р. Исмагилова, В.С. Никитина. БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ	
Г.Б. Ибрагимова, А.Г. Бадамшин. СИНТЕЗ НОВЫХ	

ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА	
А.А. Кадиров, В.С. Никитина, Н.Д. Рябцева, М.И. Абдуллин. ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ РОСТА ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ И БИОПРЕПАРАТА «БАЙКАЛ ЭМ-1» УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ	
А.В. Комарова, А.Б. Глазырин, Р.Р. Кинзябулатов, М.И. Абдуллин. СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННОГО СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА	
А.В. Комарова, А.Б. Глазырин, И. С. Гайсин, М.И. Абдуллин. МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРИРОВАННОГО СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА АЛКОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	
А.А. Кравченко, Р.Р. Салахутдинов, Р.Р. Саяхов, В.А.Выдрина, М.П. Яковлева, Г.Ю.Ишмуратов. ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ (-)-МЕНТОЛАКТОНА ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОМ В CH_2Cl_2	
О.С. Куковинец, Э.Т. Ямансарова, О.Б. Зворыгина. ПОЛИСАХАРИДЫ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ЭНДО- И ЭКЗОТОКСИНОВ	
А.Э. Курбанбаева, У.К. Ахмедов, У.Т. Асатов. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ	
A.E. Kurbanbaeva , U.K. Akhmedov , U.T. Asatov. OBTAINING AND STUDY OF NEW COMPOSITE DEMULSIFIERS USING LOCAL RAW MATERIALS	
А.В. Кучин, Г.Г. Терехов, Т.В. Хуршкайнен. ИННОВАЦИОННАЯ БИОТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СЕЛЬСКОГО И ЛЕСНОГО ХОЗЯЙСТВА	
Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, И.С. Назаров. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА (-)-α-ПИНЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИН СУЛЬФАТА	
Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, И.С. Назаров. ТОЗИЛГИДРАЗИД В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА МОНОТЕРПЕНОВ	
Л.П. Логина. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (+)-4α-АЦЕТИЛ-2-КАРЕНА	

Л.П. Логина. ОЗОНОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ (+)-4α-АЦЕТИЛ-2-КАРЕНА	
А.Г. Махмутова, А.Б. Глазырин, М.И. Абдуллин. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАННЫХ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ	
Н.И. Медведева, Т.В.Лопатина, И.Е.Смирнова, О.Б.Казакова. СИНТЕЗ И ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ 3-ГИДРАЗИДО-ГИДРАЗОНОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ	
С.Р. Миниахметова. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛОЗЫ	
Т.П. Мудрик, Л.Ю. Степанова. ПРИМЕНЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ БАКТЕРИЦИДОВ И ФУНГИЦИДОВ	
Т.П. Мудрик, Л.Ю. Степанова. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
Т.П. Мудрик, Л.Ю. Степанова. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНТИСТАТИКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРОВ	
А. Т. Мухамедзянов, А.А. Мухамедзянова. ПОЛИМЕРНО-ПЕКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН	
В.С. Никитина, Э.З. Яминева. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИФРУКТОЗАНА ИНУЛИНА СИНТОНАМИ – АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, ГЛИЦИНОМ, ТАУРИНОМ	
В.С. Никитина, Э.З. Яминева. ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ИНУЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ТАУРИНОМ	
Ю.М.Нуретдинова, Г.Ф. Вафина. СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБАМАТНЫХ КАРКАСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ	
С.И. Погребной. СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ	
С.И. Погребной. СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНОВ И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ	
Г.З. Раскильдина, В. Ф. Валиев, С.К. Арыстанова, И.П. Байкова, Р.М. Султанова. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМАЛЕЙ ГЛИЦЕРИНА	
М.К. Ронжина, Р.Ф. Акдавлетов, С.С. Вершинин. СВОЙСТВА БИ-	

ОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ. ТЕНДЕНЦИИ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ БИОПЛАСТИКОВ В РОССИИ	
А.С. Сагдеева, А.Б. Глазырин. ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА	
А.Ф. Сагитова , Р.Х. Мударисова, О.С. Куковинец. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ФАРМАКОФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕКТИНОВ С ИОНАМИ МЕДИ (II)	
О.С. Садомцева, В.В. Шакирова, В.В. Уранова, М.В. Фадеева, А.Д. Кожина, Б.А. Багирян. РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ СОРБЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА НИКЕЛЬ-МАРГАНЦЕВОМ СОРБЕНТЕ-КАТАЛИЗАТОРЕ	
В.П. Саметов, О.С. Куковинец, И.В. Галяутдинов, З.Р. Садретдинова. АЛКИНИРОВАНИЕ 20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА В ЛИТИЙ-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ	
А.В. Сидоров. НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАБИЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	
Л.Ю. Степанова, Я.М. Абдрашитов, Т.П. Мудрик, В.Д. Шаповалов. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ	
О.М. Судакова, Р.Н. Галиахметов. ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В СВЕТЛЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА	
Н.С. Сукман. СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАЗОИЗАТИНОВ	
Н.С. Сукман. СИНТЕЗ КАРБНИТРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРО[ОКСИНДОЛ-ЦИКЛОПРОПАНОВ]	
Т.В. Тюмкина, Л.О. Хафизова, Д.Н. Исламов, Л.И. Хусаинова, ПРЯМОЕ ЦИКЛОБОРИРОВАНИЕ α-ОЛЕФИНОВ С УЧАСТИЕМ bcl3, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ Cp_2ZrCl_2: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
З.К. Фаезова, И.Е.Смирнова. СИНТЕЗ АМИДОВ НА ОСНОВЕ ДАММАРАНОВОГО ТРИТЕРПЕНОИДА ДИПТЕРОКАРПОЛА	
З.Р. Файзуллина, Э.Т. Ямансарова. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ	

Н.А. Филиппова, Д.Ф. Ишбульдин, Н.Г. Григорьева. СИНТЕЗ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРО-МЕЗО-МАКРО-ПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ	
Г.Г. Хабибуллина, В.С. Никитина. ФИТОТЕСТИРОВАНИЕ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ИХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	
А.А. Хабирова, Э.Т. Ямансарова. ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ	
Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина. СИНТЕЗ БОРИРАНОВ РЕАКЦИЕЙ α-ОЛЕФИНОВ С $bcl_3 \cdot sme_2$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРА Cp_2TiCl_2	
Э.Ф. Хуснутдинова, А.В. Петрова, И.Е. Смирнова, Н.И. Медведева. СИНТЕЗ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ – ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ АГЕНТОВ В ОТНОШЕНИИ СОЦИАЛЬНОЗНАЧИМЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ	
Е.А. Черепанова, А.Р. Ляпина, В.С. Никитина. РОЛЬ ОКСАЛАТОКСИДАЗЫ В ИНДУКЦИИ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ К СЕПТОРИОЗУ ЭНДОФИТНЫМИ БАКТЕРИЯМИ РОДА *BACILLUS*	
Г. Н. Шайхуллина, Е. А. Яковенко, Г. З. Раскильдина. ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ ЦИС- И ТРАНС-ПИПЕРИЛЕНА	
З. Р. Шакирова, А. Р. Туктаров, У. М. Джемилев. НОВЫЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ C_{60}-ФУЛЛЕРЕНА С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ Ti-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
Д.М. Шаяхметова, Э.Р. Каримова, М.И. Абдуллин, Л.А. Балтина, Л.В. Спирихин, Р.М. Кондратенко, Р.Р. Фархутдинов, И.В. Петрова. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРОВ КВЕРЦЕТИНА	
О.С. Куковинец, Э.Т. Ямансарова. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ ДИСЦИПЛИН ВАРИАТИВНОЙ ЧАСТИ УЧЕБНОГО ПЛАНА ДЛЯ БАКАЛАВРОВ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НА ИНЖЕНЕРНОМ ФАКУЛЬТЕТЕ БАШГОСУНИВЕРСИТЕТА	