Российская академия наук
Администрация Пермского края
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН
Институт технической химии Уральского отделения
Российской академии наук

VII Всероссийская конференция
с международным участием
посвященная 50-летию академической науки на Урале

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

5 – 9 сентября 2022

ПЕРМЬ

Российская академия наук
Администрация Пермского края
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН
Институт технической химии Уральского отделения
Российской академии наук

VII Всероссийская конференция
с международным участием,
посвященная 50-летию академической науки на Урале

Техническая химия. От теории к практике

5 – 9 сентября 2022 г.

Пермь 2022

УДК 66.0(082)
ББК 35.10Я 431
Т 38

Редактор–составитель: Г.В. Чернова

Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале.: Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН. – Пермь, 2022. – 210 с.

В сборник включены материалы VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале. Издание предназначено для ученых, аспирантов, студентов химического профиля, профессорско-преподавательского состава высшей школы, а так же инженеров, химиков-технологов реального сектора экономики.

© Институт технической химии УрО РАН, 2022

Организационный комитет

VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале.

В.Н. Стрельников	председатель, чл.-корр. РАН, Пермь
О.Н. Чупахин	зам. председателя, академик РАН, Екатеринбург
А.В. Аксенов	профессор, Ставрополь
М. Балашою	в.н.с., Бухарест, Румыния
В.В. Вольхин	д.х.н., профессор, Пермь
А.Н. Крестовский	ФГУП ФЦДТ «Союз», Дзержинский Московской обл.
И.В. Машевская	д.х.н., профессор, Пермь
В.Я. Сосновских	д.х.н., профессор, Екатеринбург
А.С. Фисюк	д.х.н., профессор, Омск
Ю.В. Шкляев	д.х.н., профессор, Пермь

СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ

Г.В. Чернова	к.т.н., Пермь

Конференция проходит при финансовой поддержке Администрации Пермского края

СОДЕРЖАНИЕ

Андрейков Е.И.Химия модифицирования каменноугольных и нефтяных пеков, как сырья для углеродных материалов 16
M.Balasoiu Investigation of nanoparticles and their composites by small-angle scattering methods 17
Буланова А.В., Шафигулин Р.В. Катализаторы реакции восстановления кислорода в щелочных электролитах: влияние метода синтеза, состава каталитической системы и природы носителя на их активность 18
Вальцифер И.В., Шамсутдинов А.Ш., Кондрашова Н.Б., Пьянкова А.В. Огнетушащие порошковые составы комбинированного Газогенерирующего воздействия 19
Дёмин А.М., Краснов В.П. Дизайн материалов на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4 для диагностики и терапии рака 20
Ефимова А.А., Попов А.С., Абрамова Т.А., Казанцев А.В., Лукашев Н.В., Ярославов А.А. Биодеградируемые РН-чувствительные системы на основе полимеров и липосом для биомедицинского применения 21
Лисичкин Г.В. Очистка поверхности акваторий от нефтяных загрязнений: методы и материалы 22
Сеничев В.Ю., Погорельцев Э.В. Взаимосвязь абразивной стойкости уретансодержащих эластомеров и их строения 23
Ситников П.А., Торлопов М.А., Михайлов В.И., Мартаков И.С., Легкий Ф.В., Друзь Ю.И., Васенева И.Н., Удоратина Е.В. Эмульсии пикеринга на основе нанокристаллических полисахаридов: получение, свойства, применение 24
Аверкина А.С., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А. Получение гибридного порошкового материала AgIi-SiO_2 как нового осадкопреобразующего реагента 25
Ардакова Е.А., Виноградов Н.А., Глотов А.П., Вутолкина А.В., Пимерзин А.А. Влияние силикатного модуля цеолита на соотношение реакций изомеризации и крекинга в процессе гидроизомеризации триглицеридов жирных кислот 26
Савастьянова М.А., Поляков Д.И., Асташина Н.Б. Разработка рецептуры наполнителей для модификации силиконового материала с целью создания протезов лица 27
Ахмедов Э.Л., Багирзаде Г.А Колебательные спектры тетра мандалатных комплексов димолибдена 28
Бабаева Т.А., Мамедов С.Э., Мамедова А.З., Ахмедов Э.И. Превращение метанола в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 29
Балацкий Д.В., Тутов М.В., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. Тонкопленочные хемосенорные покрытия для детектирования ионов тяжелых металлов 30
Тарганов И.Е., Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из маточных растворов осаждения цветных металлов, образующихся при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов 31
Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г.Сорбция ионов цветных металлов на исходных и модифицированных гидразидами кремнеземах 32
Боймурадова А.К., Шмыгалев А.С. , Суздальцев А.В. Электролетический

способ получения кремния из расплава NaI-KI-K_2SiF_6 33
Боровикова Л.Н., Горкуша Г.В., Гаркушина И.С.Влияние природы полимера стабилизатора на спектральные характеристики наночастиц висмута 34
Валеева А.Р., Бикбулатова Г.М. Синтез фенолоформальдегидной смолы с замещением синтетического фенола древесной пиролизной жидкостью 35
Валиуллина А.И., Грачев А.Н., Бикбулатова Г.М., Башкиров В.Н Применение биополиолов, полученных из жидких продуктов пиролиза древесных отходов 36
Валуева С.В., Боровикова Л.Н Влияние полимерного стабилизатора на ширину запрещенной зоны наночастиц серебра. 37
Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. Реакционная способность системы "хлорангидрид карбоновой кислоты - спирт" в растворе и на границе раздела фаз 38
Чеканова Л.Г., Ваулина В.Н., Харитонова А.В., Мулюкова А.Б., Рубцов И.М. Гидразоны как собиратели для флотации руд цветных металлов 39
Верхоланцева А.О., Аликина Е.Н. Исследование растворимости антипирина и ацетилсалициловой кислоты в воде при 283К 40
Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Катализаторы электрохимического восстановления кислорода на основе углеродных материалов, модифицированных некоторыми переходными металлами 41
Носов В.В., Волошин А.И.Ингибиторы газогидратообразования на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений 42
Нечаев А.И., Воронина Н.С., Вальцифер В.А. Реологические свойства растворов акрилатных полимеров при влиянии низкомолекулярных электролитов и кислотности среды 43
Gahramanov T.O. Shape-selective reactionns with mfi type zeolites alkylation of toluene and ethylbenzene with metanol, ethanol and 2-propanol 44
Гайсин А.И., Вахонина Т.А., Фазлеева Г.М., Калинин А.А., Шмелев А.Г., Исламова Л.Н., Мухтаров А.Ш., Хаматгалимов А.Р., Балакина М.Ю. Синтез метакриловых сополимеров с хиноксалиновыми хромофорами в боковой цепи, проявляющих квадратичный нелинейно-оптический отклик 45
Гаркушина И.С., Горкуша Г. В., Боровикова Л.Н. Влияние концентрации наночастиц висмута на размерные характеристики полученных композитов 46
Гафурова А.А., Дедков С.А., Малюков А.В., Букреева К.С., Ведяшкина А.М.,Хименко Л.Л., Мелихова Е.В., Томилин О.Б., Курбатов В.Г., Малков Г.В. Определение состава полимерного материала для фотолитографического процесса с рабочей длиной волны 248 нм 47
Горбунова М.Н., Белоглазова Ю.А., Лемкина Л.М. Полимерные нанокомпозиты серебра медико-биологического назначения 48
Гусейнгулиева К.Ф., Ахмедов Э.Л., Багирзаде Г.А. ИК и КР спектры аддуктов типа $Mo2(O_2CH)_4L_2$ (L – диметилсулфоксид– DMCO) 49
Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Успенский С.А., Хаптаханова П.А., Каныгин В.В. Определение бора в инъекционных препаратах наночастиц элементного бора методом аэс дпт 50
Дабижа О.Н., Михайлова Т.А., Шилова О.А. Агрегативная устойчивость смесей желатин-поливиниловый спирт 51

Реологические свойства сверхразветвленных олигоглицидолов и их производныхДаровских А.В., Бакешко А.В., Романова Л.Б., Баринова Л.С., Михайлов Ю.М. 52
Тимохина А.Е., Галошева Н.С., Демина А.Ю., Петракова Н.В., Чижевская С.В. Синтез гидроксиапатита, допированного ионами церия (III) и щелочных элементов, из прекурсоров, осажденных из растворов 53
Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Термостойкие эпоксидные полимерные материалы анионной полимеризации 54
Докучаев И.С., Максимов Н.М. Влияние сульфидирования на превращение модельного углеводородного сырья на катализаторе гидроочистки 55
Долгих А.В., Рябов В.Г., Чудинов А.Н. Исследование влияния соотношения растворитель/гудрон на качество сырьевых компонентов процесса FCC 56
Заболотных С.А., Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г. Влияние температуры на адсорбцию ионов Re(VII) модифицированным диоксидом кремния 57
Злочевская П.В., Лапина Ю.Т., Золотухина И.И. Восстановление каталитической системы Pd/C в синтезе гексанитрогексаазаизовюрцитана 58
Стрельников В.Н., Ибрагимов Э.Н., Вольф И.Г., Ибрагимов Н.Г. Комплексные биметальные соединения гетеронуклеарной структуры как эффективные катализаторы горения энергетических конденсированных систем 59
Кабак А.С. , Андрейков Е.И., Красикова А.П. Водороддонорная способность антраценовой фракции каменноугольной смолы. Применение антраценовой фракции для рециклинга полимерных композиционных материалов 60
Казарина О.В., Агеенко В.Н., Головачёва А.А. Влияние состава смесей моноэтаноламина, этиленгликоля и хлорида холина на их плотность, вязкость и способность поглощения углекислого газа 61
Колиненко К.А., Крестовский А.Н., Малкова Н.В., Василевская Н.И., Огаркова О.И., Ватуева О.Б., Павлова Е.Е. Композитные фейерверочные составы на основе баллиститных порохов 62
Кондрашова Н.Б., Сивцева А.В., Ерошенко Д. В., Вальцифер В.А Сравнительная оценка сорбционной способности магнитных систем FexOy–SiO2, полученных различными способами, на примере сорбции доксорубицина 63
Копытин К.А., Гапчина А.В., Парийчук М.Ю., Мартина Ю.В., Гришина В.П. Изучение сорбционных свойств композиционного адсорбента на основе каркасной структуры галлата марганца 64
Корнилицина Е.В., Лебедева Е.А., Трухинов Д.К., Астафьева С.А. Влияние функциональных добавок на механические свойства абс пластика 65
Криничная Е.П., Клименко И.В., Логинов Б.А., Журавлева Т.С., Завьялов С.А. Особенности структуры и электропроводность пленочных металлополимерных нанокомпозитов 66
Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А. Исследование свойств полимерных материалов с оболочкой из полианилина 67
Ласточкин Д.А., Мальцев С.А., Васильева П.Д., Худякова Е.С., Томина Е.В. Синтез наноразмерного ванадат-фосфата иттрия микроволновым и спрей-пиролитическим методами 68

Равновесия при комплексообразовании N-(2-гидроксибензоил)-N'-(п-тозил)гидразина с ионами Лахтина Н.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., ЧекановаЛ.Г. 69
Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Истомина Т.С., Трухинов Д.К., Корнилицина Е.В., Ильиных Г.В., Слюсарь Н.Н. Характеристика извлеченных углеродных волокон из углепластиков методами пиролиза и сольволиза 70
Чвилёв А.С., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С. Исследование сорбции тартрат-ионов материалом на основе хитозана 71
Лебедева И.И., Вальцифер В.А. Возможности гидротермального синтеза в регулировании морфологии оксида алюминия и диоксида титана 72
Лебедева К.Н., Порозова С.Е., Старков Д.А. Распределение сферического порошка ZrO2-3 мол.% Y2O3 в материале наплавки 73
Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Блинов А.В., Тараванов М.А., Леонтьев П.С. Синтез и исследование процесса взаимодействия наноразмерного силиката железа с незаменимыми аминокислотами 74
Макарова М.А., Сеничев В.Ю. Снижение кристаллизуемости полиуретанов на основе олиготетраметиленоксиддиола 75
Малков Г.В., Далинкевич А.А., Курбатов В.Г., Капашаров А.Т., Каледин В.О., Страхов В.Л., Мараховский С.С., Асеев А.В. Разработка высокотеплостойкого термореактивного связующего для пултрузионного способа получения полимерных композиционных материалов. 76
Malkova A.N., Sipyagina N.A., Dobrovolsky Y.A., Ukshe A.E., Konev D.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Lermontov S.A. Electrochemical properties of carbon aerogel electrodes: dependence on synthesis temperature 77
Матвеев Е.С., Алябышева И.В., Кочетова Н.А. Электрические свойства композиционных электролитов эвтектического состава на основе индата бария 78
Махмудова Н.И., Ильяслы Т.М., Мамедов С.Э. Исследование свойств каталитический композиции нанопорошка РЗЭхMg01-хAl_2O_4 с цеолитом HZSM-5 в диспропорционировании толуола и этилбензола 79
Мельник Е. А., Сысолятина А. А, Щербинин П.А., Холмогорова А. С., Осипова В. А. Влияние строения поверхностных групп тиокарбамоилированных полисилсесквиоксанов на их селективные свойства по отношению к ионам серебра 80
Мирзалиева С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мамедов Э.С. Влияние условий термопаровой обработки на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в термокаталитическом превращнии газоконденсата 81
А.В. Мирошникова, А.С. Казаченко, А.М. Скрипников , Ю.Н. Маляр, Б.Н. Кузнецов, О.П. Таран Гидрирование древесины пихты водородом в среде этанола в присутствии катализатора NiCuMo/SiO_2 82
Kotelnikova N.E., Mikhailidi A.M. Plant-derived microcrystalline, microfibrilar and nanocelluloses. A short review 83
Мокрушин А.С., Нагорнов И.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т. Газочувствительные материалы для химических газовых сенсоров 84
Моренко И.В., Елисеева Е.А., Исаева И.Ю., Остаева Г.Ю. Медно-никелевые

нанокомпозиты: синтез и структура 85
Носов В.В. Разработка «зеленых» ингибиторов газогидратообразования 86
Обревко В.О., Орган В.М., Погорелая Л.А., Таболина Ю.С., Тростин Г.Ю., Хименко Л.Л., Курбатов В.Г., Арасланкин С.В., Мелихова Е.В., Фарафонова О.В., Сорин Е.С., Баймуратова Р.К. Новые самозаживляющиеся сополимеры на основе металлохелатных мономеров акрилата 87
Огородников В.Э., Соломевич С.О., Едчик А. В., Пристромова Ю. И., Белькевич А.М., Юркштович Т.Л., Бычковский П.М. Закономерности получения фосфорилированной окисленной целлюлозы 88
Остаева Г.Ю., Елисеева Е.А., Исаева И.Ю., Моренко И.В. Высокотемпературная посторбаботка медьсодержащих частиц, стабилизированных поли-n-винилпирролидоном 89
Ощепкова Т.Е., Аверкина А.С., Кондрашова Н.Б. Термическое поведение гибридных порошковых материалов AgI-SiO2 90
Ватуева О.Б., Крестовский А.Н., Малкова Н.В., Павлова Е.Е., Колиненко К.А. Создание нового низкотемпературного газогенерирующего полимерного материала гражданского назначения 91
Палько Н.Н., Гришина М.А. Метод ALTEQ для оценки конформационных состояний металлоорганический комплексов 92
Палько Н.Н., Гришина М.А. Особенности взаимодействия аминокислот с наночастицей диоксида титана 93
Папулова Г.Н., Квасников М.Ю. Подглазурное деколирование фарфоро-фаянсовых изделий 94
М.В. Перепада, В.Ю. Сеничев, А.И. Слободинюк, А.В.Савчук. Влияние структуры полимерных цепей полиуретанов и полиуретанмочевин, синтезированных на основе изофорондиизоцианата, на их деформационное поведение 95
Першин Е.А., Фарберова Е.А., Лимонов Н.В., Ходяшев Н.Б. Влияние связующего на пористую структуру гранулированных активированных углей 96
Петрова Ю.С., Чусовитина М.А., Жарков Г.П., Неудачина Л.К., Пестов А.В. Разделение и концентрирование ионов металлов с использованием О-сульфоаминополистирола 97
Перепилицына Е.О., Тарасов А.Е., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. Петров А.О., Филатова Н.В., Мумятова В.А., Карпов С.В., Шастин А.В., Новые полиазотистые сверхразветвленные полимеры на основе S-триазина 98
Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю. Влияние относительной влажности воздуха на износостойкость полиуретанмочевин 99
Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е., Каченюк М.Н. Особенности консолидации углерод-керамического композиционного материала методом искрового плазменного спекания 100
Попок В.Н., Бычин Н.В. Линеаризация и обобщенные зависимости напряжение–деформация для наполненных эластомеров 101
Преображенский И.И., Путляев В.И. Гидрогели на основе акрилатных производных полиэтиленгликоля: синтез и свойства 102
Псянчин А.А., Захаров В.П., Захарова Е.М. Разрушение частиц

алюмосиликатных микросфер в процессе переработки полимерных композитов на основе вторичного полипропилена 103
Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г. Влияние керновых пигментов с оболочкой из полианилина на адгезию покрытий 104
Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В. Исследование сорбции из жидких растворов некоторых флавоноидов методом вэжх 105
Савастьянова М.А., Ухин К.О., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А. Синтез и исследование свойств модификаторов горения на основе диоксида циркония 106
Савчук А.В., Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю. Влияние наполнителей на свойства защитных покрытий на основе эпоксиуретановых олигомеров 107
Саенко Е.В., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А. Влияние ионов переходных металлов на структурно-текстурные характеристики оксида марганца как сорбента для стронция 108
Саитов Д.Б., Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства и процессы комплексообразования N-бензилоил-N′-(8-хинолилсульфонил)гидразина с ионами Co(II) 109
Сивцева А.В., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А. Синтез оксида цинка с улучшенными текстурно-структурными характеристиками 110
Сысолятина А. А, Мельник Е. А., Холмогорова А. С., Осипова В. А. Влияние условий тиокарбамоилирования полисилсесквиоксанов на их селективные свойства по отношению к ионам серебра 111
Терентьев А.В., Варфоломеева В.В. Особенности реакции гидролиза формилхлорида 112
Терещенко М. Д., Лесников И. И., Калягина Т.С., Дианова А.А., Хименко Л. Л., Кустова Т. П., Фарафонова О.В., Сидельцев М.Е., Кузнецов И.Е., Аккуратов А.В. Синтез кремнийсодержащего производного бензодитеофена для сопряженных полупроводниковых полимеров P-типа 113
Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г. Сорбция ванадия (V) и ванадия (IV) на диоксиде кремния 114
Тишин Д.С., Никитина Е.Ю., Шадрина Е.В., Ларионов Л.П., Добринская М.Н., Хонина Т.Г., Чупахин О.Н. Биоактивный нанокомпозитный кремнийжелезоглицеролатный гидрогель, модифицированный хитозаном 115
Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Каталитические свойства мезопористого силикагеля, допированного лантаном и модифицированного серебром в реакции гидрирования бензола и ксилолов 116
Трухинов Д.К., Корнилицина Е.В., Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Нуруллаев Э.М., Онискив В.Д. Влияние гамма излучения на прочность абс-пластика, наполненного рубленным углеродным волокном 117
Лебедева И.И., Ухин К.О., Савастьянова М.А., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н., Мокрушин И.Г. Влияние параметров синтеза на свойства комбинированных металлооксидных катализаторов на основе оксидов железа и кобальта 118
Фидченко М.М., Алехина М.Б. Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для очистки сточных вод от ПАВ 119
Храмцов П.В. Синтез наночастиц берлинской лазури и их применение в

иммуноанализе 120
Целищев Ю.Г., Вальцифер В.А. Реологические и вязкоупругие свойства олигомерной композиции с дисперсными наполнителями 121
Чудинов А.Н., Першин Д.В., Кузьминых К.Г., Поносова К.А. Анализ влияния продолжительности паровой дезактивации на параметры катализаторов процесса FCC 122
Шамсутдинов А.Ш., Пьянкова А.В., Вальцифер И.В., Кондрашова Н.Б. Получение комплексных супергидрофобных функциональных наполнителей на основе нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния 123
Шилыковская Д.О. Растворимость и экстракционная способность систем на основе смесей неонолов АФ 9-6 И АФ 9-12 124
Шмелев А.А., Шафигулин Р.В, Буланова А.В. Фотокаталитические свойства мезопористого диоксида титана, допированного лантаном, в реакции окисления метилового оранжевого и ализаринового красного С 125
Шумова О.А., Белый В.А., Кузиванов И.М., Федорова И.В. Исследование фотодеструкции полилактида с терпеновыми стабилизаторами 126
Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Кривцова Н.С., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Стороженко П.А. Синтез, свойства, термотрансформация олигомерных органогафнийоксаниттрийоксаналюмоксанов. 127
Аксенов А. В., Аксенов Д.А., Аксенова И.В., Аксенов Н.А. Новые синтетические подходы к биологически активным соединениям с использованием необычной реакционной способности нитроолефинов 128
Васильев П.М., Перфильев М.А., Мальцев Д.В., Лузина О.А., Спасов А.А., Бабков Д.А., Гришко В.В., Назаров М.А., Толмачева И.А., Кочетков А.Н. Консенсусное ансамблевое мультитаргетное нейросетевое моделирование фармакологической активности химических соединений 129
Данагулян Г.Г. Региоселективность реакций в конденсированных и неаннелированных системах пиримидинов и азолов 130
Кузнецов Н.Ю. Конструирование пиперидиноновых гетероциклов с помощью аллилборанов 131
Лузина О.А., Филимонов А.С., Салахутдинов Н.Ф. Направленная функционализация вторичных метаболитов лишайников 132
Носова Э.В., Мошкина Т.Н., Жилина Е.Ф., Липунова Г.Н. Новые 2,4-дизамещенные хиназолины в качестве флуорофоров 133
Островский В.А., Мирон С.Б. Импортозамещение синтетических лекарственных средств в современных условиях. Взгляд химика-технолога 134
Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л. Новые 2,6-дизамещенные производные 4-пирона с полезными свойствами 135
Фисюк А.С. Новая перегруппировка 4-арилбензоксазолов и их гетероаналогов. 4-арил-3-аминопиридин-2(1H)-оны как люминесцентные красители 136
Shutalev A. D., Fesenko A. A., Kuvakin A. S., Yankov A. N. Novel (thio)semicarbazone-based polyaza macrocycles: synthesis, reactivity, and metal-binding capacity 137
Агафонова Н.А., Щегольков Е.В., Перминова А.Н., Бургарт Я.В., Салоутин

В.И. Синтез 3-полифторалкил-4-аминопиразолов и их биологическая активность 138
Адекенов С.М. Функционализация природных сесквитерпеновых лактонов. Новые биологически активные соединения. Строение и свойства 139
Н.А. Аксенов , Д.А. Аксенов , И.В. Аксенова , Н.К. Кирилов , Д.С. Аксенова Включает ли электрофильная активация нитроалканов в полифосфорной кислоте образование нитрилоксидов? 140
Аманжан А., Шульц Э.Э., Савельев В.А., Адекенов С.М. Новые гетероциклические соединения на основе гармина. Строение и биологическая активность 141
Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. Изучение процесса парофазного окислительного аммонолиза 4-хлор- о-ксилола на V–Sb–Bi– Zr /γ-Al_2O_3–оксидном катализаторе 142
Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. Парофазный окислительный аммонолиз 4-хлор-о-ксилола. I. Методика проведения и анализ экспериментов 143
Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. Парофазный окислительный аммонолиз 4-хлор-о-ксилола. II. Пути превращения 4-хлор-о-ксилола и 4-хлор-о-толунитрила 144
Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. Парофазный окислительный аммонолиз 4-хлор-о-ксилола. III. Пути образования побочных продуктов 145
Баймуратов М.Р., Еськин М.М., Потоцкая А.С., Леонова М.В., Климочкин Ю.Н. Синтез и свойства диэтилового эфира 2-(адамантан-1-ил)циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты 146
Байсаров Г.М., Душкин А.В., Евсеенко В.И., Адекенов С.М. Синтез фармакологически активных композитов пиностробина и его оксима 147
Бакиев А.Н., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Синтез и исследование оптических и электрохимических свойств новых PUSH-PULL хромофоров, содержащих различные электроноакцепторные фрагменты 148
Балтина Л.А. Синтез производных глицирризиновой кислоты - ингибиторов флавивируса денге 149
Половинкина М.А., Осипова В.П., Берберова Н.Т. Реакция тиолов с супероксид анион-радикалом 150
Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Кудрякова Н.О. Супрамолекулярные системы на основе макрогетероциклических комплексов D-металлов для фотовольтаических ячеек. 151
Бобова А.И., Бороздин И.А., Лукьянова А.А., Попов Я.Ю., Митрофанова Е.В., Хименко Л.Л., Фарафонова О.В., Курбатов В.Г., Даровских А.В. Получение комплексов включения никорандила с γ-циклодекстрином и его водорастворимым нитратом и исследование их антиоксидантной способности 152
Галеев А.Р., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Трехкомпонентный синтез замещенных м-гетариланилинов 153
B.Sh. Ganiev, V.A. Chertkov Comparison of experimental and calculated isotropic chemical shifts of cyanuric acid 154
Голубева А.В., Васильев П.М., Перфильев М.А., Королева А.Р., Гришко В.В., Назаров М.А., Толмачева И.А. Оценка методом докинга аффинности некоторых хемотипов природных соединений к биомишеням

антидепрессивной активности 155

Голубенкова А.С., Голанцов Н.Е., Воскресенский Л.Г. Домино-реакции 2-имидазолинов и электронодефицитных алкинов 156
Гырдымова Ю.В., Родыгин К.С. Винилирование терпеноидов карбидом кальция – эффективный подход к синтезу мономеров 157
Данагулян Г.Г., Аракелян М.Р., Островский В.А., Аксенов Н.А., Аксенов А.В. Изучение синтеза и строения 4-(1-Н-пиразол-1-ил)пиримидинов и их реакций с электрофильными реагентами 158
Данагулян Г.Г., Паносян Г.А., Гарибян В.К. Региоселективность дейтерообмена в азоло[1,5-a] пиримидинах 159
М.С. Денисов Комплексы палладия (II): синтез и МАО ингибирующая активность 160
Елькина Н.А., Грищенко М.В., Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Махаева Г.Ф., Болтнева Н.П., Рудакова Е.В., Ковалева Н.В., Салоутин В.И. Новые агенты для терапии болезни альцгеймера на основе такрина и 2-арилгидразоно-1,3-дикетонов 161
Елькина Н.А., Грищенко М.В., Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Махаева Г.Ф., Болтнева Н.П., Рудакова Е.В., Ковалева Н.В., Салоутин В.И. Новые агенты для терапии болезни альцгеймера на основе такрина и 2-арилгидразоно-1,3-дикетонов 162
Ермакова Л.С., Глушков В.А. Бидентатные лиганды на основе 1,2,4-триазоло[3,4-a]изохинолина и бензо[c]-1,2,4-триазоло[3,4-a]азепина 163
Ефимов И.В., Матвеева М.Д., Воскресенский Л.Г. Синтез и фотофизические свойства новых борондипиррометенов, содержащих гетероциклические либо ароильные фрагменты в 1 и 7 положениях 164
Зайцев В.П., Шелухо Е.Р., Щевников Д.М., Яковлева Е.Д., Показеев К.М. IMDAV подход в синтезе разнообразных полигетероциклических соединений 165
Зимницкий Н. С., Коротаев В. Ю., Кутяшев И. Б., Барков А. Ю., Сосновских В. Я. Дизайн карбо - и гетероциклов на основе семикуркуминоидов 166
Зиновьева А.Д., Борисова Т.Н. Новый подход к синтезу производных индоло[8,7-b]индолизинов и пиридо[1,2-a: 3,4-b']дииндолов 167
Караваева Л.В., Вырщиков Р.Д., Решетов П.В. Некаталитическое восстановление тетрафторбората 1-метил-2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолиния 168
Керимли Ф.Ш., Мамедов С.Э. Изомеризация фракции С8 ароматических углеводородов на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 169
Клименко И.В., Астахова Т.Ю., Тимохина Е.Н., Лобанов А.В. Молекулярная агрегация фталоцианина алюминия в бинарной системе вода-ДМФА 170
Клименко И.В., Трусова Е.А., Афзал А.М., Лобанов А.В. Комплекс фталоцианин алюминия – бескислородный графен для биомедицинских приложений 171
Козинская Л.К., Мирхамитова Д.Х. Синтез 4′,4′′-диформилдибензо-18-краун-6 по реакции Гриньяра 172
Королева А.Р., Васильев П.М., Перфильев М.А., Мальцев Д.В., Голубева А.В.,

Гришко В.В., Назаров М.А., Толмачева И.А. Прогноз in silico анксиолитических свойств некоторых хемотипов природных соединений 173
Коротаев В.Ю., Кутяшев И.Б., Санников М.С., Барков А.Ю., Кочнев И.А., Зимницкий Н.С., Сосновских В.Я. Восстановительная циклизация 3-нитро-2-трифтор(трихлор)метил-4-фенацилхроманов 174
Крайнова Г.Ф., Гришко В.В. Синтез триазолов на основе 3,4-секо-23-норлупановых метилкетонов 175
Красникова Т.А. Необычные кислотно-катализируемые реакции 2-метилазотистых гетероциклов с пространственно - затрудненными 1,2-бензохинонами 176
Кувакин А.С., Шуталев А.Д., Фесенко А.А. Синтез новых β-изотиоцианатокетонов на основе арилиденацетонов 177
Кузнецов А.С., Краснова А.И., Пулина Н.А., Полежаева В. Д. Синтез 4-(гет)арил-2-бензоилметиленгидразино-4-оксобут-2-еновых кислот и изучение их биологической активности 178
Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Абдуллаева Ф.А. Антиокислительное действие тиобензамида 179
Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Абдуллаева Ф.А. Некоторые (2, 4, 6 – триметилфенил) – 1,3 – бисксантогенаты как превентивные антиоксиданты 180
Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Абдуллаева Ф.А. Кинетика и механизм антиоксидантного действия фенилтиоацетоморфолида 181
Кущ С.О., Сурнина Е.А., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Превращения полифторалкил-3-оксоэфиров, альдегидов и 1,3-диаминов в гетероаннелированные пиридины 182
Ларин А.А., Газиева Г.А., Муравьёв Н.В., Ферштат Л.Л. Соли 1,2,4-триазолил – и тетразолилфуроксанов с полиазотными основаниями 183
Лукманова Д.Н. , Дмитриев М.В. , Баландина С.Ю. , Машевская И.В. Взаимодействие гетарено[e]пиррол-2,3-дионов с тиолами: синтез 5-тиозамещенных производных 3-гидрокси-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-онов, обладающих противомикробными свойствами 184
Мифтяхова А.Р., Сидаков М.Б., Борисова Т.Н., Варламов А.В. Трехкомпонентный синтез 3-функционально замещенных 5,6-дигидропирроло[2,1-a]изохинолинов. 185
Воробьев П.Б., Михайловская Т.П. Реакционная способность изомерных метилпиридинов в условиях газофазного каталитического окисления 186
Морозов В.В., Шкляев Ю.В. Синтез полигетероциклических соединений содержащих 4-азахинолиновый фрагмент 187
Назаров М.А., Толмачева И.А., Гришко В.В. Внутримолекулярная циклизация 1,10-секотритерпеновых 1,4-дикетонов 188
Нечаев И. В., Черкаев Г. В., Шереметев А. Б. Новая трехкомпонентная реакция с участием in situ образующихся 1-гидроксииндолизинов 189
Никеров Д.С., Резников А.Н., Нарушева Н.А., Ашаткина М.А., Климочкин Ю.Н. Асимметрический синтез бициклических ɣ-бутиролактонов на основе хиральных аддуктов михаэля 190
Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Цатурян А.А., Ломова Т.Н. Донорно-акцепторные

системы на основе замещенного фталоцианина и акцепторов различной природы как компоненты фотоактивных материалов 191
Осипова В.П., Осипова А.Д., Половинкина М.А., Великородов А.В., Берберова Н.Т. Антирадикальная и железохелатирующая активность новых гидроксипроизводных халконов 192
Панова М.А., Щербаков К.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Полифторарилсодержащие хромоны в SNAr реакциях с пиразолом 193
Перевощикова А.Н., Шкляев Ю.В. Перегруппировка вагнера-меервейна в синтезе азотсодержащих гетероциклов по реакции Риттера 194
Перетягин Д.А., Михайловский А.Г., Рудакова И.П., Старкова А.В., Чащина С.В., Першина Н.Н., Лихтенштейн Е.С. Синтез и биологическая активность 6,7-диэтокси-3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолинов 195
Перфильев М.А., Васильев П.М., Мальцев Д.В., Голубева А.В., Королева А.Р., Кочетков А.Н. Методология валидации 3d-моделей биомишеней различных видов психотропной активности 196
Плеханова И.В., Рожкова Ю.С., Горбунов А.А., Шкляев Ю.В. Взаимодействие 3,3-диметил-2-ферроценилбутан-2-ола с нитрилами по реакции Риттера 197
Половинкина М.А., Осипова В.П., Осипова А.Д., Федотова О.В., Берберова Н.Т. Радикал-перехватывающая и восстановительная активность производных кумарина 198
Половникова А.А., Назаров М.А., Толмачева И.А., Гришко В.В. Синтез 4,5-дигидро-NH-пиразолов на основе тритерпеновых α,β-ненасыщенных альдегидов 199
Родыгин К.С., Самойленко Д.Е. Электрохимически промотируемый синтез триазолов в ионных жидкостях 200
Рожкова Ю.С., Сторожева Т.С., Горбунов А.А., Шереметев А.Б., Шкляев Ю.В. 4-амино-3-цианофуразан в синтезе новых N,O-гетероциклов 201
Семенова И.А., Осянин В.А. [3+2]-циклоприсоединение азометин-илида на основе саркозина и параформа к электронодефицитным 4H-хроменам 202
Слободинюк Д.Г., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Влияние строения замещенных 2,4,6-трифенилпиримидинов на их термические, фотофизические и электрохимические свойства 203
Смоляк А.А., Горбунов А.А., Шкляев Ю.В. Синтез производных 3-арил-3,4-дигидроизохинолина на основе стильбена по реакции Риттера 204
Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Удаление фенола из воды с использованием активного угля на основе кожуры плодов тамаринда 205
Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние интенсивности массопереноса на окислительную переработку костры льна в ванилин и целлюлозу 206
Тарасова Н.М., Ким Д.Г. Галогенциклизация 2-аллилсульфанил-4-метил-1,3-тиазолов 207
Толоконников Е.Г., Байсаров Г.М., Адекенов Бекболат С., Угай В., Хабаров И.А. Моделирование и оптимизация процесса экстракции сырья serratula coronata L. 208
Топанов П.А., Машевская И.В., Дмитриев М.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н.

Нуклеофильное присоединение оксиндола к гетарено[e]пиррол-2,3-дионам 209
Костюченко А.С., Ульянкин Е.Б., Самсоненко А.Л., Фисюк А.С. Новые подходы к синтезу конденсированных производных тиофена и тиазола 210
Устинов И.И., Кравченко М.А. Синтез метиловых эфиров N-(5,7-динитрохинолин-8-ил)глицина и N-(5,7-динитрохинолин-8-ил)β-аланина 211
Федорова И.В., Чукичева И.Ю., Логинова И.В., Кучин А.В. Окисление алкилфенолов диоксидом хлора 212
Харламова Т.В., Габдракипов А.В. Химическое моделирование полифункционального производного пурпурина: синтез и структурные характеристики 213
Харламова Т.В., Габдракипов А.В., Сейдахметова Р.Б. Синтез, структура и оценка цитотоксичности фторбензоатов ализарина 214
Cherepanov I.S. Influence of N6-glycosylated adenine on triticum aestivum L primery metabolites formation 215
Чертов С.С., Спичева М.В., Столповская Н.В., Шихалиев Х.С. Модификация эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла моноэтаноламидом 216
Чичева Д.С. , Красных Е.Л. Сравнение реакционной способности монокарбоновых кислот в реакциях этерификации неопентилгликолем 217
Чухланцева А. Н., Шкляева Е. В., Абашев Г. Г. Новые 2,6-дицианоанилины, содержащие различные N,N-дизамещенные анилиновые фрагменты 218
Шамагулова К. А., Махмутова В. П., Пестов А. В. Переэтерификация диметил- и диэтилкарбоната аллиловым спиртом 219
Шумова О.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Эффективность алюминийсодержащих катализаторов в реакции анилина с камфеном 220
Шумова О.А., Белый В.А, Кузиванов И.М., Федорова И.В. Исследование фотодеструкции полилактида с терпеновыми стабилизаторами 221
Щегольков Е.В., Агафонова Н.А., Лапшин Л.С., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. 5-полифторалкил-антипирины как перспективная платформа для создания биологически активных соединений 222
Якушева А.Б., Чухланцева А.Н., Слободинюк Д.Г., Шкляева Е. В., Абашев Г.Г.Синтез новых хромофоров, содержащих полинитрилные акцепторы 223

Секция «Полимеры и композиты. Гетерогенные процессы»
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ХИМИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ И НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ, КАК СЫРЬЯ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Андрейков Е.И.[1,2]

[1]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург;

[2]АО «ВУХИН», г. Екатеринбург;

cc@ios.uran.ru

Рассмотрена роль реакций переноса водорода в термических процессах модифицирования каменноугольных и нефтяных пеков, обусловливающих изменение характеристик пеков и структурных параметров получаемых из них карбонизатов.

При термообработке нефтяных и каменноугольных пеков в жидкой фазе протекают реакции, инициируемые отщеплением атомов водорода, которые не превращаются в молекулярный водород, а реагируют с соединениями пеков, акцепторами водорода. Эти реакции относятся к реакциям переноса водорода и протекают в температурном интервале 320-400ºС с достаточно большой скоростью. Установлено, что стабилизация водородом радикальных продуктов пиролиза нефтяных остатков благоприятствует образованию мезофазы и дальнейшему образованию анизотропного кокса, а реакции рекомбинации радикальных продуктов приводят к образованию изотропных коксов [1].

Модификация каменноугольных и нефтяных пеков путем удаления обработкой растворителями или дистилляцией фракций с донорным (подвижным) водородом, удалением донорного водорода окислением или реакцией с акцепторами водорода приводит к увеличению изотропности получаемых коксов. Фракционирование пеков с увеличением содержания фракций с подвижным водородом, гидрирование и добавка к пекам продуктов с подвижным водородом способствуют увеличению анизотропии.

Практическое значение имеют реакции переноса водорода от каменноугольных и нефтяных пеков, растворителей в процессах термического сольволиза полимеров, которые позволяют, наряду с модификацией пеков, утилизировать полимерные отходы с получением химической продукции.

Работа выполнена в рамках проекта АААА-А19-119012290113-8.

1. Yokono T., Obara T., Sanada Y., Shimomura S. and Imamura T. Characterization of carbonization reaction of petroleum residues by means of high temperature ESR and transferable hydrogen // Carbon. – 1986. V. 24, I. 1. P. 29-32.

INVESTIGATION OF NANOPARTICLES AND THEIR COMPOSITES BY SMALL-ANGLE SCATTERING METHODS

M.Balasoiu[1,2,3]

[1]*Horia Hulubei National Institute for Physics and Nuclear Engineering, Bucharest, Romania*

[2]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

[3]*CCDMIABWest University of Timisoara, Timisoara, Romania*

Small-angle neutron and X-ray scattering (SANS and SAXS) are powerful techniques for obtaining valuable information related to the structure and morphology of nanoparticles and their composites. In this work examples of SANS and SAXS analysis of such systems (nanoparticles, colloids, ferrofluids, and functionalized nanoparticles with substances of biomedical interest) will be presented and discussed.

[1] M. Balasoiu, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov et al., Rom. Journ. Phys. **55**(7–8) 782 (2010)

[2] M. Balasoiu, L. A. Ischenko, S. V. Stolyar et al., J. Optoelectron. Adv. Mater.-RC **4**(12) 2136 (2010)

[3] M. Balasoiu, O. I. Ivankov, D.V. Soloviov et al., J. Optoelectron. Adv. Mater. **17**(7-8) 1114 (2015)

[4] L. Popescu, D. Buzatu, M. Balasoiu et al, Rom. Journ. Phys., **64** 818 (2019)

[5] S.N. Lysenko, A.V. Lebedev, S.A. Astaf'eva et al, Phys. Scr. **95** 044007 (2020)

[6] Maria Balasoiu, Daniela Buzatu, Olexander Ivankov et al., U.P.B. Sci. Bull., Series A, 82(4) 249 (2020)

[7] C.G. Chilom, B. Zorilă, M. Bacalum et al. Chemistry and Physics of Lipids **226** 104851 (2020)

[8] C.G. Chilom, N. Sandu, M. Balasoiu et al, International Journal of Biological Macromolecules **164** 3559 (2020)

[9] N. Cazacu, C.G. Chilom, S. Iftimie et al, Nanomaterials **12** 249 (2022)

КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА, СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА ИХ АКТИВНОСТЬ

Буланова А.В., Шафигулин Р.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева, г. Самара

av.bul@yandex.ru

Нехватка энергии в мире и загрязнение окружающей среды стали основными факторами, сдерживающими развитие промышленности, которая остро нуждается в освоении новых возобновляемых источников энергии, являющихся альтернативой традиционных энергоносителей. Поэтому в последние годы ученые ускорили разработку новых источников энергии и новых «чистых» технологий производства электроэнергии. Среди них водородная энергетика рассматривается как наиболее идеальный возобновляемый источник энергии для человека в будущем благодаря разнообразным формам ее использования и своим преимуществам в области экологической безопасности. Переход к водородной энергетике позволит существенно улучшить экологическую ситуацию, а также решить ряд других проблем, и здесь топливные элементы (ТЭ) играют ключевую роль. Стоимость ТЭ существенно зависит от применяемых в них платиновых катализаторов, поэтому разработка недорогих эффективных, устойчивых к деградации электрокатализаторов играет важную роль в создании ТЭ нового поколения.

Исследования посвящены поиску эффективных неплатиновых катализаторов реакции восстановления кислорода (ORR), протекающей в щелочных топливных элементах (ТЭ).

Синтезированы катализаторы ORR на различных носителях, содержащих в качестве активной фазы переходные металлы (Ni, Co, Cr, Cu), а также допированных фталоцианинами этих металлов с использованием различных методов. Некоторые синтезированные образцы содержали небольшое количество палладия. Изучены активность синтезированных катализаторов, оценено влияние метода синтеза, природы носителя, состава катализаторов на эффективность ORR.

При выполнении физико-химических исследований катализаторов применяли современное оборудование; квантохимические расчеты проводили на суперкомпьютере с использованием программного обеспечения Gaussian 09. Моделирование осуществлялось методом теории функционала плотности (DFT), при использовании функционала b3lyp. Используемый базис - 6-311G**.

Работа выполнена а рамках проекта РФФИ № 19-53-80033 БРИКС_т.

ОГНЕТУШАЩИЕ ПОРОШКОВЫЕ СОСТАВЫ КОМБИНИРОВАННОГО ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Вальцифер И.В., Шамсутдинов А.Ш., Кондрашова Н.Б., Пьянкова А.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

valtsifer.i@itcras.ru

В горных выработках, опасных из-за образования взрывоопасной концентрации метана и наличия взвешенной угольной пыли используются автоматические средства локализации взрывов. Их эффективность напрямую зависит от скорости создания пламегасящего заслона из частиц огнетушащего порошкового состава (ОПС), перекрывающего поперечное сечение выработки. Системы локализации взрывов способны подавить источник возгорания на начальной стадии в процессе дефлаграции, когда распространение фронта пламени проходит на дозвуковых скоростях горения.

Исключение проскоков пламени за пределы пламегасящего порошкового заслона возможно реализовать только с помощью быстрого выброса ОПС навстречу движения фронта пламени через форсуночную систему распыла. С целью сокращения времени выброса и, соответственно, времени создания локализующего заслона был разработан ОПС со сниженной когезией между частицами дисперсной системы и с меньшим значением энергии, необходимой для реализации процесса течения.

В ходе исследования было установлено, что создание ОПС с меньшим значением энергии течения возможно за счет использования модифицированного диоксида кремния с монодиспресными частицами сферической формы, размером ~55 нм. Данная композиция обладает высокой текучестью (удельная энергия течения 7,87 мДж/г, когезия 0,395 кПа), супергидрофобностью (краевой угол смачивания 168°) и низким влагопоглощением. Благодаря предложенному способу одностадийного синтеза супергидрофобного диоксида кремния поверхностные свойства были достигнуты без проведения его дополнительной постсинтетической модификации.

Использование кристаллогидратов позволяет увеличить газогенерирующую способность и уменьшить температуру очага возгорания, что делают его перспективным компонентом ОПС, предназначенным для автоматических средств локализации взрывов. Проведенные натурные испытания разработанных ОПС показали перспективность данных исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта "Огнетушащий порошковый состав комбинированного газогенерирующего воздействия" 18.03.2021 № С-26/543.

ДИЗАЙН МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ РАКА

Дёмин А.М., Краснов В.П.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Россия, Екатеринбург

amd2002@mail.ru

Одной из приоритетных задач современной наномедицины является разработка новых высокоэффективных материалов для диагностики рака и средств направленной доставки противоопухолевых препаратов в опухолевые клетки. Использование материалов на основе магнитных наночастиц (МНЧ), позволяет проводить визуализацию их биораспределения и накопления в тканях методом магнито-резонансной томографии (МРТ), а также увеличить их терапевтический эффект за счёт гипертермии, обусловленной разогреванием магнитных ядер при наложении внешнего магнитного поля.

Доклад посвящен дизайну оболочки нанокомпозитных материалов на основе МНЧ. Показано, что использование поверхностно-активных веществ и варьирование условий нанесения SiO_2-покрытия может приводить к изменению их морфологии или к увеличению удельной площади поверхности наночастиц. Это позволяет увеличивать уровень загрузки на них биологически активных соединений, что продемонстрировано на примере функционализации МНЧ pH-зависимым встраивающимся пептидом (pHLIP) [1]) или доксорубицином (Dox) [2]. Для pHLIP-модифицированных МНЧ показана возможность их использования в качестве МРТ-контрастных агентов на различных биологических моделях в опытах *in vitro* и *in vivo*. Для Dox-загруженных МНЧ всесторонне изучен токсический эффект на клетки различных опухолевых линий, а также эффект высвобождения препарата под воздействием магнитного поля, приводящего к усилению цитотоксического эффекта. Мы полагаем, что полученные материалы могут быть использованы в дальнейшем для разработки диагностических или магнито-восприимчивых материалов для направленной химиотерапии рака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (075-15-2020-777).

1. Demin A.M., Pershina A.G., Minin A.S., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 36800.
2. Дёмин А.М., Вахрушев А.В., Валова М.С. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* 5 (2021) 987.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ЛИПОСОМ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Ефимова А.А., Попов А.С., Абрамова Т.А., Казанцев А.В., Лукашев Н.В., Ярославов А.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

ephimova@genebee.msu.su

Повышение эффективности доставки биоактивных веществ к целевым клеткам является актуальной задачей фармакологии. Для ее решения в качестве наноразмерных биосовместимых контейнеров для иммобилизации биоактивных веществ часто используют липосомы (бислойные липидные везикулы). Использование липосом, содержащих pH-чувствительный липид-переключатель, позволяет высвободить инкапсулированное лекарство после попадания контейнера в области с пониженным значением pH, например, в опухоли, места воспалений или внутриклеточное пространство. Несмотря на довольно широкий выбор стимул-чувствительных липосом, получение контейнеров, способных быстро высвобождать большую часть инкапсулированного вещества за короткое время, остается актуальной задачей.

Мы предлагаем новый способ получения pH-чувствительных липосом посредством включения в мембрану специфического амфифильного переключателя- производного литохолевой кислоты. Переключатель способен менять ориентацию в липидной мембране в зависимости от кислотности/основности внешнего раствора, что сопровождается разупорядочением бислоя и быстрым высвобождением инкапсулированного вещества. Для повышения эффективности доставки и увеличения терапевтического эффекта липосомы концентрируют на поверхности биодеградируемого полимерного носителя. Биоразлагаемые компоненты (полимер и липосомы) обеспечивают выведение контейнеров из организма после выполнения транспортной функции. При этом состав липидной мембраны оказывает существенное влияние на свойства формируемых комплексов. Следует учитывать геометрию формирующих мембрану липидов, фазовое состояние бислоя, концентрацию заряженных липидов. Липосомы, рекомендованные в качестве носителей лекарств, содержат в своем составе холестерин, повышающий стабильность липосом в биологическом окружении. Информация о влиянии состава липосом на строение и свойства мультилипосомальных контейнеров является ключевой, так как определяет возможное биомедицинское применение мультилипосомальных конъюгатов и может быть использована для управления их свойствами.

ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ АКВАТОРИЙ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ: МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Лисичкин Г.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

lisich@petrol.chem.msu.ru

В докладе последовательно рассмотрены основные проблемы, связанные с загрязнением поверхности водоемов нефтью и/или нефтепродуктами. Проанализирована зависимость опасности нефтяного загрязнения от географической широты местности, показано, что наиболее опасны разливы нефти в северных широтах, особенно в Арктике. Приведена классификация источников нефтяных загрязнений, включающая наряду с аварийными разливами, утечки, происходящие в результате штатной эксплуатации оборудования и нефтепроводов. Представлены статистические данные по величинам утечек нефти в течение последних двух десятилетий. Приведены примеры аварийных разливов нефти. Кратко описано влияние нефтяных загрязнений на биоту.

Ликвидация нефтяных загрязнений поверхности акваторий представляет собой сложную научно-техническую задачу, которая включает несколько этапов: устранение «толстых» плёнок путём сжигания или механического сбора; разрушение и утилизация тонких плёнок действием реагентов, сорбентов или микроорганизмов; финишная очистка акваторий адсорбционным методом. Хотя каждый из перечисленных способов борьбы с нефтяными загрязнениями имеет существенные недостатки, наиболее предпочтительным методом является сорбция.

К настоящему времени накоплен значительный опыт применения сорбентов для ликвидации плёночных нефтяных загрязнений. Анализ патентных данных свидетельствует об эффективности использования природных и синтетических сорбционных материалов, таких как отходы сельскохозяйственного производства (рисовая и гречишная шелуха), отходов промышленности строительных материалов, отходов производства органических полимеров. Однако повышенной эффективностью обладают термически- или химически-модифицированные материалы. Модифицирование позволяет повысить гидрофобность и, следовательно, нефтеёмкость сорбента. Особый интерес представляют плавающие сорбенты – композиции гидрофобизованных минеральных подложек, нефтеокисляющих микроорганизмов и N,P-содержащих соединений, которые после поглощения нефтяного загрязнения (вытеснение воздуха из пор сорбента) тонут и подвергаются биологической деструкции.

ВЗАИМОСВЯЗЬ АБРАЗИВНОЙ СТОЙКОСТИ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ И ИХ СТРОЕНИЯ

Сеничев В.Ю., Погорельцев Э.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

senichev85@yandex.ru

Уретансодержащие эластомеры широко используются в промышленности для производства изделий, к которым предъявляются повышенные требования к абразивной стойкости (футеровка элементов сепарационных и обогатительных установок, покрытие труб для перекачки суспензий и проч.). Поэтому вопрос снижения их абразивного износа является актуальной проблемой, решение которой связано в первую очередь с оптимизацией химического строения таких материалов.

В работе исследовано влияние химической структуры уретансодержащих эластомеров на их износостойкость. Функция зависимости степени объемного износа исследованных эластомеров от содержания жестких сегментов имеет явно выраженную форму с экстремумом. Установлено, что лучшей износостойкостью обладают полиуретаны и полиуретанмочевины с некоторым оптимальным содержанием жестких сегментов, уровень которого зависит от химической природы используемых при синтезе олигомеров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 122011900165-2) и проекта «Химические продукты в недропользовании» Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование» с использованием оборудования ЦКП «Исследование материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИСАХАРИДОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Ситников П.А., Торлопов М.А., Михайлов В.И., Мартаков И.С., Легкий Ф.В., Друзь Ю.И., Васенева И.Н., Удоратина Е.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

sitnikov-pa@mail.ru

Эмульсии, стабилизированные наночастицами, известные как эмульсии Пикеринга, привлекают все большее внимание в качестве альтернативы ПАВ. Применение нанокристаллов полисахаридов в качестве активных компонентов при формировании подобных эмульсий – новое, активно развивающееся направление в области создания материалов, контактирующих с живыми системами.

В ходе выполнения работы были получены и комплексно охарактеризованы полисахаридные нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ) стержневидной морфологии, нанокристаллы целлюлозы дисковидной морфологии (дНКЦ), наночастицы оксигидроксида алюминия, магнетита (Fe_3O_4), а также гибридные металлоксид/полисахаридные частицы с различным соотношением компонентов. Проведен синтез и комплексное исследование свойств эмульсий на основе вазелинового и оливкового масел, нефти стабилизированных исходными и гибридными частицами, в том числе содержащих в масляной фазе гидрофобные биологически-активные соединения.

Проведено in vitro и in vivo изучение поведения масляных эмульсий в ЖКТ млекопитающих. На модели *Drosophila Melanogaster* изучено влияние наночастиц и эмульсий, в том числе содержащих фукоксантин, на продолжительность жизни и кишечную проницаемость. На модели лабораторных мышей изучена острая и хроническая токсичность частиц и эмульсий, а также возможность предотвращения нейродегенерации у лабораторных мышей (эмульсия с донепезилом). Проведено исследование степени изменения гематологических и биохимических параметров крови крыс при хроническом потреблении витамина D3 и ионола в составе эмульсии оливкового масла, стабилизированной гибридными частицами НКЦ/Fe_3O_4.

Использование НКЦ и НКХ для формирования эмульсий Пикеринга в системе нефть/вода обеспечивает сохранение контакта вода/воздух на границе раздела, способствуя более эффективному окислению нефти бактериями *Rhodococcus egvi* в аэробной среде при наличии минеральных солей азота, калия и фосфора в окружающей среде. Полученные результаты являются научной основой для разработки технологий ликвидации разливов нефти на водных поверхностях.

Работа поддержана грантами РНФ № 19-73-10091 и 22-23-00271.

УСТНЫЕ И СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА $AgI\text{-}SiO_2$ КАК НОВОГО ОСАДКОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО РЕАГЕНТА

Аверкина А.С., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

Anastasiya.Av11@yandex.ru

Иодид серебра является наиболее известным реагентом, используемым для борьбы с опасными природными явлениями, такими как градовые облака и туманы. Иодид серебра обладает рядом эксплуатационных свойств, ограничивающих его применение. Одним из таких недостатков является активность только при отрицательных температурах, благодаря сродству кристаллов иодида серебра и кристаллов льда. При повышении температуры атмосферы, активность иодида серебра снижается и при положительных температурах он выступает только в качестве образователя нисходящих потоков, вследствие чего эффективность его воздействия на туман составляет не более 10-15 %.

С целью увеличения эксплуатационного ресурса иодида серебра предложены несколько способов синтеза гибридного порошкового реагента на основе $AgI\text{-}SiO_2$, где кремнеоксидная структура выполняет функции дополнительных центров конденсации влаги: метод «Пастоформирование» и «Гидротермальная темплатная соконденсация». Принципиальным отличием предложенных методов является степень сформированности кремнеоксидной структуры на момент роста кристаллов иодида серебра. В специально разработанной климатической камере исследована эффективность гибридного порошкового реагента на основе $AgI\text{-}SiO_2$ в отношении разрушения туманов, созданных при температурах выше нуля. Установлено, что при использовании осадкопреобразующего реагента длительность разрушения тумана сократилась в 1,5-2 раза в независимости от метода получения.

Таким образом, благодаря предложенным способам синтеза осадкопреобразующего реагента на основе $AgI\text{-}SiO_2$ достигнуто повышение эксплуатационного ресурса иодида серебра в деструкции тумана при положительных температурах окружающей среды.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ ЦЕОЛИТА НА СООТНОШЕНИЕ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И КРЕКИНГА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Ардакова Е.А.,[1] Виноградов Н.А.[1], Глотов А.П.[2], Вутолкина А.В.[2], Пимерзин А.А.[1,2,3]

[1]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

[2]*Московский государственный университет, Москва, Россия*

[3]*ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, Россия*

miss.ardakova@gmail.com

Одним из перспективных направлений развития нефтепереработки в настоящее время является использования биовозобновляемых источников сырья, например, технических растительных масел. Их совместная гидропереработка с нефтяным сырьем позволяет получать высококачественные компоненты дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками. Традиционные каталитические композиции, применяемые в процессе гидроизомеризации дизельных фракций на основе Ni (Co) и Mo (W), нанесенных на пористый γ-Al_2O_3, не могут обеспечить необходимое качество получаемого продукта.

Эффективным методом улучшения рабочих характеристик катализатора является внедрение в состав носителя цеолитного компонента, который за счет кислотных активных центров, участвует в реакциях, протекающих по карбений-ионному механизму, т.е. реакциях крекинга и изомеризации. Реакции изомеризации являются желательными в процессе гидроизомеризации дизельных фракций.

В работе были использованы коммерчески доступные цеолиты Y с силикатными модулями 30, 60 и 80. В качестве связующего использовался псевдобемит, содержание цеолитного компонента составляло 10%. Приготовленные носители исследовались методом низкотемпературной адсорбции азота, где было установлено, что с увеличением соотношения Si/Al цеолита увеличивается удельная поверхность и объем пор носителя. Далее полученные носители пропитывались по влагоемкости раствором, который был приготовлен с использованием в качестве прекурсоров цитрата никеля и фосфорномолибденовой кислоты.

Готовые катализаторы исследовали методами ТПД аммиака, низкотемпературной адсорбцией азота, ПЭМ, РФЭС и РФА. Также была оценена каталитическая активность образцов на проточной лабораторной микрореакторной установке. В результате было установлено, что использование добавки цеолита позволяет получить конверсию сырья в реакциях ГДО 100 %. Помимо этого, было обнаружено, что увеличение силикатного модуля приводит к увеличению доли реакций изомеризации по сравнению с реакциями крекинга. Кроме того, установлено, что использование цеолита с высоким силикатным модулем приводит к снижению активности катализатора, что связано с уменьшением количества активных кислотных центров.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-79-10140).

Литература

1. Varakin A.N., Salnikov V.A., Nikulshina M.S., Maslakov K.I., Mozhaev A.V., Nikulshin P.A. *Cat. Tod*. **2017**, *292,* 110-120.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СИЛИКОНОВОГО МАТЕРИАЛА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ПРОТЕЗОВ ЛИЦА

Савастьянова М.А.[1], Поляков Д.И. [2], Асташина Н.Б. [3]

[1] «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

[2]Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, Москва

[3]Пермский государственный медицинский университет им. академика Е.А. Вагнера

astashina.nb@gmail.com

Для отработки методов индивидуализации формы и цвета протезов лица (эпитезов), был модифицирован отечественный силиконовый материал, сертифицированный для пищевой промышленности. Усовершенствование указанного полимера произведено за счет введения в базовый состав гидрофобизированного оксида кремния в разных пропорциях. Для оценки термоокислительной стабильности полученных полимерных материалов произведено их форсированное старение под действием озона и ультрафиолетового излучения, в соответствии со стандартом ASTM F1980. В ходе исследования установлено, что модифицированные силиконовые полимеры отличаются высокой термоокислительной стабильностью. Помимо того, разработаны методы индивидуализации цвета протеза ушной раковины, за счет введения пигментов, для придания изделию цвета кожи человека, использование которых, не приводит к уменьшению стабильности свойств силиконовых материалов, в частности к выраженному изменению их внешнего вида при длительной эксплуатации под воздействием климатических условий.

Важной эксплуатационной характеристикой является ремонтопригодность любой замещающей медицинской конструкции. В связи с этим одной из важнейших задач является обеспечение возможности обновления наружного слоя силиконовой конструкции, без повреждения ее основы. Для решения этой задачи было изучено адгезионное взаимодействие между состаренным силиконовым материалом и нанесенным новым слоем, в виде покрытия. Установлено, что наполнитель - гидрофобизированный диоксид кремния позволяет существенно повысить как прочностные, так и адгезионные свойства образцов силикона.

Исследование проведено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта «Разработка бионического протеза уха на основе интеллектуальных и медицинских 3D -технологий».

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТЕТРА МАНДАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИМОЛИБДЕНА

Ахмедов Э.Л., Багирзаде Г.А

Азербайджанский медицинский университет, Баку

eldar.ehmedov.1950@mail.ru

Среди димерных соединений молибдена со связью металл–металл высокой кратности наибольшей устойчивостью обладают тетракарбоксилатные производные [1], строение которых было впервые изучено на примере тетра ацетата димолибдена. Целью настоящей работы является детальное исследование в широком спектральном диапазоне ИК и КР спектров биядерных тетра-μ-мандалатов Mo (II), содержащих оптические L- и D-изомеры миндальной кислоты. Синтез биядерного тетра-μ-мандалата димолибдена с L-изомером миндальной кислоты проводили по методике, разработанной нами ранее для получения аналогичного соединения с рацемической и D-миндальной кислоты [2]. Изучены ИК спектры (в области 400–4000 $см^{-1}$) комплекса Mo (II) с рацемической, а также D- и L - миндальной кислотой. Для сравнения приведены спектры свободной кислоты и калиевой соли ее D-изомера. Основные частоты, найденные в ИК спектрах комплексов, и их отнесение даны в таблице. В ИК спектре (табл.)

Таблица. Основные колебательные частоты ($см^{-1}$) в ИК спектрах поглощения свободной и координированной миндальной кислоты и их отнесение

Соединение	ν(OH)	ν_{as}(COO)	ν_s(COO)	δ(COO)	Δν(COO)
$C_6H_5CH(OH)COOH$ рацемат	3400	1720	1300	731	420
$C_6H_5CH(OH)COOH$ D-изомер	3455	1730	1310	731	420
$C_6H_5CH(OH)COOH$ L-изомер	3455	1730	1310	730	420
$C_6H_5CH(OH)COOK$ D-изомер	3500-3200 с.ш	1717	1415	720	300
$Mo_2[OOCCH(OH)C_6H_5]_4$	3465	1538	1428	732	110
Mo_2[D (-) $OOCCH(OH)C_6H_5]_4$	3515	1540	1425	738	115
Mo_2[L (+) $OOCCH(OH)C_6H_5]_4$	3505	1530	1422	735	108

L-миндальной кислоты в области **ν**(COO) наблюдаются две интенсивные полосы поглощения около 1730 и 1310 $см^{-1}$, относящиеся к ν_{as} (COO) и ν_s (COO). При координации эти полосы смещаются до 1530 и 1422 $см^{-1}$ соответственно, что характерно для карбоксилатных групп с выравненными связями COO. Данные табл. показывают, что гидроксигруппа L-миндальной кислоты не участвует в связях с атомами металла, так как в спектрах Mo_2(L-(+)-$OOCCH(OH)C_6H_5)_4$] значение **ν**(OH) смещается на 50 $см^{-1}$ в высокочастотную область по сравнению с ее значением в спектрах свободной L-миндальной кислоты.

Литература

1. Коттон Ф. А., Уолтон Р. *Кратные связи металл – металл.* М.: Мир,1985, 535с.

2. Ахмедов Э.Л., Котельникова А.С., Евстафьева О.Н. *Ж. неорган. химии*, 1980, Т. 25, №12, С. 3305.

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

Бабаева Т.А.[1], Мамедов С.Э.[1], Мамедова А.З.[2], Ахмедов Э.И.[1]

[1]*Бакинский Государственный Университет, Баку*

[2]*Азербайджанский Государственный университет нефти и промышленности, Баку*

azeri09@mail.ru

Ксилолы, особенно п-ксилол является ценным полупродуктом нефтехимии. Получение ароматических углеводородов из альтернативного ненефтяного сырья, природного газа, метанола и биоэтанола является одним из приоритетных направлений.

Цель настоящей работы – изучение физико-химических и каталитических свойств катализаторов на основе цеолита ZSM-5 модифицированных переходными металлами (La, Zr,Cr) в процессе превращения метанола в п-ксилол. Для приготовления катализаторов использовали Н-форму цеолита ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=33). Модифицирование цеолита проводили методом пропитки. Содержание модификаторов в катализаторах составляло 1,0-7,0 мас.%. Эксперименты проводили в проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора (4см^3) в интервале температур 300-400°С и объемной скорости подачи метанола равном 2ч$^{-1}$. При низкой температуре (300°С) катализаторы проявляют высокую селективность в образовании алкенов C_2-C_3, причем с увеличением концентрации модификаторов в цеолите до 7,0 мас.% происходит возрастание выхода алкенов C_2-C_3. С увеличением температуры происходит возрастание выхода жидких продуктов. Наибольший выход жидких продуктов (34,0-41,5 мас.%) наблюдается при температуре 400. Наибольший выход ароматических углеводородов достигаются на катализаторах модифицированных La и Zr. В результате модифицирования происходит также возрастание содержания п-ксилола в смеси ксилолов. На немодифицированном HZSM-5 селективность по п-ксилолу составляет всего 30,2%. Максимальная селективность по п-ксилолу достигается на катализаторах 5%La-HZSM-5 и составляет 62,3%. По степени селективности по п-ксилолу в зависимости от природы переходного металла катализаторы располагаются в ряд:

La-HZSM-5 > Zr-HZSM-5 > Cr-HZSM-5

Промотирующее влияние переходных металлов на пара селективность катализаторов связано перераспределением кислотных центров и изменением удельной поверхности и микропористой структуры катализаторов в процесе модифицирования.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ХЕМОСЕНОРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Балацкий Д.В., Тутов М.В., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю.

[1]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

denis.balatskiy@bk.ru

Разработан способ получения хемосенсорных покрытий микрометровой толщины на поверхности полиметилметакрилата для определения ионов меди и ртути. Покрытия получали путем нанесения водно-метанольной суспензии силоксанакрилатного латекса с растворенным люминофором и последующей сушкой. В исследованных системах сенсорный отклик формируется за счет одновременной реализации эффектов фотоиндуцированного переноса электрона и резонансного переноса энергии. В качестве прекурсоров для синтеза люминофоров были выбраны амино-функционализированные γ-лактамы родамина 6Ж на основе гидразина и этилендиамина. Активная аминогруппа таких соединений открывает широкие возможности для химической модификации в мягких условиях. В работе реализован метод функционализации, основанный на реакции конденсации активированных карбонильных групп с аминогруппой γ-лактама родамина 6Ж. Взаимодействием N-амино-γ-лактама родамина 6Ж с 4-диметиламинобензальдегидом получено производное, обеспечивающее предел обнаружения ионов меди при содержании 10^{-7} моль/л.

Силоксанакрилатные покрытия, содержащие люминофор, характеризовались высокой прозрачностью, однородностью, хорошей проницаемостью для ионов металлов. В присутствии ионов металлов, сенсорный отклик (изменение оптической плотности или интенсивности люминесценции) в водно-метанольных растворах развивался в течение 1-2 минут. Обратимость отклика сенсорного покрытия после взаимодействия с ионами металлов обеспечивалась кратковременной обработкой 5М раствором HCl с последующей нейтрализацией раствором аммиака.

Разработанные покрытия могут найти применение в портативных микрофлюидных устройствах для анализа ионов тяжелых металлов в поверхностных водах в полевых условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-53-76016 ЭРА_т.

СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ОСАЖДЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СУПЕРСПЛАВОВ

Тарганов И.Е., Бардыш А.В., Трошкина И.Д.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

troshkina.i.d@muctr.ru

Развитие научно-технического прогресса во многом зависит от доступа к уникальным по своим свойствам материалам, содержащим редкие элементы. Одним из таких элементов является рений, до 80 % которого применяется в авиакосмической промышленности. Активные месторождения рения в России практически отсутствуют, хотя потребность различных отраслей в рении растет и может быть в значительной степени удовлетворена благодаря переработке вторичного сырья, себестоимость которой часто ниже, чем для первичного сырья. Разработка малоотходных ресурсосберегающих технологических схем имеет существенное преимущество и с экологической точки зрения.

Первичное концентрирование и разделение редких элементов, часто и рения, осуществляется синтетическими ионообменными материалами, благодаря их высокой селективности, однако они имеют некоторые недостатки в виде высокой стоимости и длительного времени установления равновесия.

Решением этих проблем может стать применение активированных углей, благодаря их небольшой, в сравнении с классическими синтетическими гранулированными ионообменными смолами, стоимости и лучшим кинетическим характеристикам.

Цель работы – определение сорбционных характеристик модифицированного активированного угля при извлечении рения из маточного раствора осаждения никель-кобальтового концентрата, получаемого при комплексной переработке отходов ренийсодержащего жаропрочного сплава второго поколения.

Исходный активированный уголь марки ВСК-300, используемый для модификации, изготовлен в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из скорлупы кокосового ореха.

Определены его равновесные сорбционные характеристики при сорбции рения из маточного раствора после корректировки значения pH до 2. Изотерма сорбции рения имеет линейный характер. Изучена десорбция рения аммиачным раствором и устойчивость сорбента в сорбционно-десорбционных циклах.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРАЗИДАМИ КРЕМНЕЗЕМАХ

Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

tdbatueva@mail.ru

В качестве сорбентов цветных металлов из водных растворов использовали остатки солянокислотного выщелачивания отходов от производства абразивного материала из металлургических шлаков никелевого производства, содержащих 92 % диоксида кремния, в исходном виде и после модифицирования поверхности гидразидами (ГД) и диметилгидразидами (ДМГД) трет-карбоновых кислот Versatic $CH_3R_1R_2CC(O)OH$ фракций C_{10-19}.

Для полученных сорбентов определены текстурные характеристики (табл.) и изучена сорбционная емкость по отношению к цветным металлам - меди, никелю, кобальту. Прививка на поверхность функциональных групп сокращает величину удельной поверхности и приводит к снижению сорбционной емкости. Однако, на модифицированных сорбентах возможно отделение Cu(II) и Ni(II) от Co(II) в интервале pH 1,0–4,0 из солянокислых растворов.

Таблица. Текстурные и сорбционные характеристики исходного и модифицированных сорбентов

№	Сорбенты	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$V_{пор.}$, $см^3/г$	$d_{пор.}$, нм	E^m, ммоль/г								
					pH 1,3			pH 4,0			pH 6,0		
					Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
I	SiO_2	366,0	0,61	6,2	-	-	1,4	0,4	0,1	1,6	2,6	0,2	1,7
II	I + ГД 1019	20,8	0,07	8,8	-	-	0,8	-	-	0,9	1,7	-	0,7
III	I + ДМГД 1019	6,8	0,02	11,8	-	-	0,9	-	-	0,9	1,8	-	0,8

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №*20-69-46066.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН Касикову А.Г. за предоставленные образцы.

ЭЛЕКТРОЛЕТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА NaI-KI-K_2SiF_6

Боймурадова А.К.[1,2], Шмыгалев А.С. [1,2], Суздальцев А.В. [1,2]

[1]*Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, у. Мира, 28*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*

**e-mail: arianaboimuradova@yandex.ru*

В настоящее время кремний и материалы на его основе находят все большее применение в микроэлектронике, металлургии и энергетике. Активные разработки ведутся при создании новых устройств преобразования и накопления энергии, для изготовления которых базовым материалом является кремний в виде субмикронных и наноразмерных частиц с воспроизводимой морфологией. Большой интерес вызывают способы получения кремния электролизом расплавленных солей, поскольку такие способы позволяют управляемо получать осадки кремния различной морфологии (нано- и микроразмерные волокна, иглы и трубки, тонкие сплошные пленки) с заданным содержанием микропримесей. Получение таких осадков кремния открывает новые возможности повышения эффективности литий-ионных химических источников тока и фотоэлектрических элементов. Кроме того нано- и микроразмерный кремний может применяться в качестве компонента сплавов, легирующих добавок и при производстве микроэлектроники.

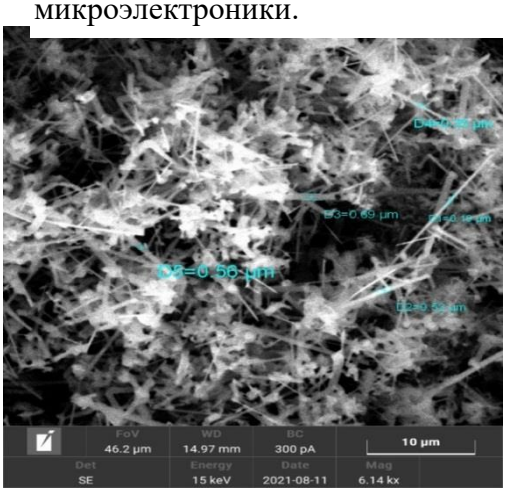


Рис 1. Микрофотография типичных осадков кремния с различными размерными характеристиками волокон

В ходе работы нами проведена и разработана методика электролитического способа получения кремния из йодидного расплава NaI-KI, содержащего K_2SiF_6, в атмосфере аргона при температуре от 650 до 750 °C. Использование данного электролита позволяет стабилизировать ионный состав и концентрацию кремнийсодержащих электроактивных ионов при электролизе, что благоприятно отразится на воспроизводимости осадка.

Для электролитического осаждения использовали электролит, приготовленный из химически чистых йодидов калия и натрия, а также гексафторсиликата калия в количестве NaI – 56 мас.%; KI – 44 мас.% с добавкой 7 мас.% K_2SiF_6. Электролиз вели при катодной плотности тока от 0,001 до 0,005 А/см^2. Микрофотография типичного осадка кремния приведена на Рис. 1. В результате работы показана принципиальная возможность электролитического получения кремния из йодидно-фторидного расплава в виде нано- и микроразмерных волокон кремния диаметром от 82 нм до 560 нм.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА СТАБИЛИЗАТОРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА

Боровикова Л.Н.[1], Горкуша Г.В.[1,2], Гаркушина И.С.[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*

[2] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт* diadora3@mail.ru

Наночастицы висмута (Bi-НЧ) все чаще находят применение в медицине, благодаря своей биосовместимости, антимикробным свойствам, большой площади поверхности и высокой стабильности. Определяющим фактором их применения в медицине является устойчивость Bi-НЧ в растворе, которая определяется методами их синтеза и типом стабилизатора. В работе исследовалось влияние природы полимера стабилизатора на спектральные характеристики и устойчивость в растворе композитов Bi-НЧ, при различных концентрационных соотношениях НЧ/полимер. В качестве стабилизаторов были выбраны амфифильный полимер - поливинилпирролидон (ПВП ММ 10 000), незаряженный в условиях синтеза и полианион - поливиниловый спирт (ПВС ММ 10 000). Bi-НЧ были получены восстановлением нитрата висмута боргидридом натрия по методике, описанной в [1]. Концентрация полимеров была постоянна ($C_{ПВП/ПВС}$ =1 ммоль/л), а Bi-НЧ варьировалась ($C_{Bi-НЧ}$ =1; 0,1 и 0,01ммоль/л). В случае Bi-НЧ– ПВС, композиты были устойчивы в растворе более 1 месяца, а Bi-НЧ-ПВП не более 2 недель. Поскольку при отсутствии полимера Bi-НЧ сразу выпадали в осадок, устойчивость их в растворе обеспечивалась адсорбцией полимера на НЧ. Адсорбция ПВП на Bi-НЧ возможна только за счет гидрофобных взаимодействий, а в случае ПВС, возможны и электростатические взаимодействия. Таким образом, природа ПВС обеспечивает более длительную устойчивость Bi-НЧ в водном растворе. По данным УФ-видимой спектроскопии с ростом концентрации Bi-НЧ в растворе наблюдалось увеличение величины оптической плотности, а вид спектров поглощения отличался наличием «плеча» при 245-290 нм в системе Bi-НЧ–ПВС, которое отсутствовало у Bi-НЧ–ПВП, что согласуется с [1], где так же наблюдались изменения в спектрах композитов Bi-НЧ при изменении природы стабилизатора. Проведенные исследования позволят расширить представления о влиянии природы полимеров на физико –химические свойства композитов Bi-НЧ, а также синтезировать устойчивые в растворе системы, что позволит шире использовать НЧ в медицине.

1. Боровикова Л.Н., Коротких Е.М., Полякова И.В., Киппер А.И., Лаврентьев В.К., Писарев О.А. //Жур. Физ. химии. – 2018. – Т.92. – № 11.– С. 1760–1764.

СИНТЕЗ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЕНОЛА ДРЕВЕСНОЙ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Валеева А.Р., Бикбулатова Г.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

samirhanova@rambler.ru

При производстве фенолоформальдегидной смолы (ФФС) используется дорогой синтетический фенол, стоимость которого растет. Поиск альтернативных составляющих ФФС, способных заменить фенол без потерь качества, является актуальным вопросом. Таким альтернативным источником фенольных соединений может служить жидкость, полученная в ходе переработки древесных отходов методом пиролиза – пиролизная жидкость (ПЖ). В исследовательской работе изучена возможность замещения до 40% фенола пиролизной жидкостью, которая была получена вследствие термической переработки древесной щепы, методом быстрого абляционного пиролиза на установке FPP-02. Древесная щепа получена из отходов фанерного производства преимущественно березовой породы. Выход жидких продуктов составляет 50-52%. В ходе исследования установлено негативное влияние на свойства ФФС некоторых компонентов ПЖ, таких как кислоты, нейтральные и углеводные соединения. Для их изоляции жидкость подвергается трёхэтапной обработке, включающей в себя перегонку и экстракцию.

В качестве эталонного использовалась ФФС марки СФЖ - 3014. Синтез с замещение 40% фенола пиролизной жидкостью, проходит в стандартном, характерном для промышленного производства, режиме, изменению подвергаются лишь пиковые температуры выдержки, на более мягкие для предотвращения преждевременной полной полимеризации реакционной смеси [1].

Установлено что смола с замещением 40% фенола пиролизной жидкостью, не теряет своих водостойких качеств и отвечает требованиям ГОСТ 20907-2016 по показателю проточности. Однако, стоит отметить повышенное содержание доли свободного формальдегида, что требует проведения дополнительных исследований по подбору мольных соотношений основных компонентов смолы.

1. Прочность фенолоформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций / А. Р. Валеева, А. И. Сабирзянова и др.// Химия и химическая технология в -XXI веке – Томск. - 2021. – С. 240-241. – EDN ENCPKK.

ПРИМЕНЕНИЕ БИОПОЛИОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

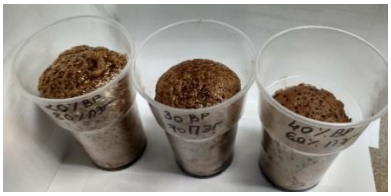
Валиуллина А.И., Грачев А.Н., Бикбулатова Г.М., Башкиров В.Н

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань

almi.sabirzyanova@yandex.ru

Каждый год увеличивается количество производственных и бытовых отходов жизнедеятельности человека и 70% из них имеют органическую природу. Одним из направлений, позволяющих эффективно утилизировать органическое сырьё, с получением в результате переработки новых материалов и энергии является использование жидких продуктов пиролиза древесных отходов деревообрабатывающей промышленности в производстве пенополиуретанов (ППУ). [1]

Так были получены образцы полиуретановой композиции полиольный компонент которого на 40% замещен пиролизной жидкостью из березовых опилок. Проведённый сравнительный анализ химической структуры полученных лабораторных образцов ППУ, позволяет сделать вывод, что модификация полиольного компонента ППУ пиролизной жидкостью не вносит существенных изменений в химическую структуру получаемого продукта, кроме увеличения содержания функциональных групп у образцов из бионефти, в отличие от стандартного образца.



Результаты проведенных работ позволяют сделать вывод, что жидкие продукты пиролиза биомассы содержат реакционно-способные ОН-группы, благодаря которым становится возможным их использование в синтезе жестких пенополиуретанов.

Литература

1. Влияние времени прессования и продолжительности хранения на прочность фенолоформальдегидной смолы с 40%-ным замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов / А. Р. Валеева, А. И. Валиуллина, С. А. Забелкин [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 3(51). – С. 116-121.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СТАБИЛИЗАТОРА НА ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Валуева С.В., Боровикова Л.Н.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
svalu67@mail.ru

Наночастицы серебра (НЧ Ag^0) находят широкое применение в медицине в качестве биосовместимых и биорастворимых антимикробных повязок для лечения ран и ожогов, в терапии рака и т.д. [1]. Определяющим фактором использования НЧ является их устойчивость в растворе, которая, в свою очередь, во многом зависит от типа полимерного стабилизатора (ПС). Различия в характере и эффективности стабилизации должно отражаться на физико-химических свойствах серебросодержащих нанодисперсий. В настоящей работе НЧ Ag^0 были получены в ходе восстановления азотнокислого серебра боргидридом натрия в присутствии водорастворимых ПС близкой молекулярной массы, но различного химического строения и топологии: поливинилпирролидона (**1**), бычьего сывороточного альбумина (**2**), статистических сополимеров 4-акрилоилморфолина (**3**) или 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы (**4**) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом; графт-сополимера с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты при степени полимеризации m боковых цепей m=270 (**5**). На основании полученных спектрофотометрических данных, для исследованных нанодисперсий Ag^0/ПС, была рассчитана ширина запрещенной зоны E_g – минимальной энергии, необходимой для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости металлов. Расчет E_g (**табл.**) был проведен вблизи края полосы спектра поглощения по уравнению $Dh\gamma = (h\gamma - E_g)^n$, где D - величина оптической плотности, h - постоянная Планка, γ - частота фотонов, n - параметр, который связан с различными типами электронных переходов, в нашем случае равный 1/2.

Таблица. Значения ширины запрещенной зоны E_g для нанодисперсий Ag^0/ПС.

ПС	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
E_g, **эв**	4.9	5.3	5.6	6.0	6.1

Изменение величины параметра E_g в ряду изученных ПС позволяет предположить, что на эффективность стабилизации НЧ серебра полимером оказывает влияние химическое строение и топология ПС.

1. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Вылегжанина М.Э., Назарова О.В., Панарин Е.Ф.// Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – вып. 7. – С. 924-932.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ "ХЛОРАНГИДРИД КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ - СПИРТ" В РАСТВОРЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.

Самарский университет, Самара

varf2@ssau.ru

Сегодня значительно возрос интерес к изучению механизмов химических реакций протекающих с участием водородных связей. Неаддитивность водородно-связанной системы способствует появлению новых свойств, ранее не проявляющих себя. Новый взгляд на создание условий для протекания реакций в системе «хлорангидрид карбоновой кислоты – спирт» связан с реакционной способностью образующихся тримолекулярных водородно-связанных комплексов.

Задача исследования заключается в развитии подходов применения каталитической способности водородных связей для поиска энергетически более выгодных путей реакции. На основании детального изучения механизма реакции взаимодействия хлорангидрида карбоновой кислоты и спирта было показано, что один из возможных способов управления отдельным процессом – создание условий для образования водородных связей, которые повлияют на изменение энергетического профиля реакции. Реализация выгодного пути в растворе осуществляется посредством включения в процесс третьего участника реакции: реактант или продукт. При осуществлении каталитической реакции на границе раздела фаз в общей схеме процесса третьим участником выступает адсорбент. При этом для установления новых схем реакции, эффективных и селективных, необходимо чёткое понимание взаимосвязи между структурой поверхности катализатора и реакционной способностью. Решающее влияние на направление и путь протекания реакции оказывают динамические факторы: состав и структура предреакционных комплексов со специфическими взаимодействиями, строение переходного состояния. Вклад внутри- и межмолекулярной водородной связи в структурно-энергетические параметры молекул оценили используя индекс нековалентных взаимодействий (NCI). Методом B3LYP/aug-cc-pVDZ получены свободные энергии активации реакции $\Delta G^{\neq}$.

Научная тематика относится к одному из направлений современных фундаментальных исследований на долгосрочный период (2021 – 2030 годы): «поиск методов контроля химических реакций на уровне отдельных реагирующих молекул».

ГИДРАЗОНЫ КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чеканова Л.Г., Ваулина В.Н., Харитонова А.В., Мулюкова А.Б., Рубцов И.М.

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь

larchek.07@mail.ru

Гидразоны являются полидентатными хелатообразующими лигандами и представляют интерес как реагенты для концентрирования ионов цветных металлов. Ранее [1] нами была показана принципиальная возможность применения некоторых гидразонов ацетона в процессах ионной флотации. В данной работе представлены результаты исследования гидразонов, полученных из ацетона и гидразидов карбоновых кислот (2-этилгексановой (Г2-ЭГ), изобутиловой (ГИБ), триметилуксусной (ГТУ)) в качестве собирателей для флотации сульфидных медно-никелевых руд Печенгского рудного поля. Предполагалось, что введение разветвленных алифатических радикалов в молекулу реагентов повысит их гидролитическую устойчивость в водных растворах и собирательные свойства по отношению к сульфидным минералам никеля и меди.

Показатели флотации: степень извлечения металла в концентрат и его содержание в концентрате сравнивали с показателями базового опыта с бутилксантогенатом калия (БКК) – промышленным собирателем. Определено, что применение гидразонов с короткоцепочечными радикалами (ГТУ и ГИБ) позволяет повысить качество концентрата. Например, содержание никеля в концентрате с ГТУ составляет 1,00 %, меди – 0,43 %; с БКК – 0,89 и 0,37 % соответственно. Однако отмечено понижение извлечения металлов с ГТУ и ГИБ в среднем на 1,5 – 2 %. Иная закономерность установлена при флотации с Г2-ЭГ: при сопоставимом с базовым опытом качестве концентрата повышается степень извлечения никеля на 2,7 %, меди на 1,0 %; а также снижаются потери металлов с хвостами. Следует отметить, что все опыты проведены в условиях, благоприятных для БКК. Для улучшения показателей флотации при использовании гидразонов необходима доработка реагентного режима.

[1] Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Ельчищева Ю.Б., Муксинова Д.А. // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 2. С. 117–121.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АНТИПИРИНА И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ ПРИ 283К

Верхоланцева А.О., Аликина Е.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

verxolanceva_anna@mail.ru

В настоящее время существует множество различных систем, используемых для экстракции металлов. Одной из таких систем является система антипирин – ацетилсалициловая кислота – вода. В подобных системах не используются органические растворители, что позволяет придерживаться принципов «зеленой химии» и создавать безопасные условия труда при работе с такими системами. Для исследования процессов фазообразования возможно построить диаграмму состояния «состав – свойство», определяющую фазовое состояние компонентов в системе. Для построения такой диаграммы необходимо знать значения растворимости антипирина и ацетилсалициловой кислоты.

Значение растворимости отдельных компонентов при определенной температуре важно знать при исследовании растворимости трехкомпонентной системы, для определения точек эвтоники и перитоники.

Была исследована растворимость антипирина и ацетилсалициловой кислоты при температуре 10°С (283К).

Для определения растворимости антипирина использовали рефрактометрический метод. Строили зависимость показателя преломления от концентрации антипирина в жидкой фазе; на пересечении двух прямолинейных участков определяли значение растворимости, которое составило 38,5 %. Чистоту исследуемого антипирина предварительно проверяли методом броматометрического потенциометрического титрования.

Из-за очень низкой растворимости ацетилсалициловой кислоты в воде для ее определения вместо рефрактометрического метода был выбран спектрофотометрический. Был снят спектр поглощения ацетилсалициловой кислоты, а также построен градуировочный график для ее определения (λ_{max} = 276 нм). По данным спектрофотометрического анализа получили значение растворимости ацетилсалициловой кислоты 0,21 %. Чистоту исследуемой ацетилсалициловой кислоты предварительно проверяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования.

КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), Самара

winyur@yandex.ru

Исследуемые катализаторы УНТ_СоФц_Pd, УНТ_CuФц_Pd, ГО_СоФц_Pd, ГО_CuФц_Pd и УДА_СоФц_Pd были получены при последовательной обработке реакционной смеси ультразвуком и высокотемпературной обработке в инертной атмосфере азота. Носителями выступили углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ГО) и ультрадисперсные алмазы (УДА). Модификаторами были фталоцианины металлов (меди и кобальта), а также хлорид палладия.

Реакцию восстановления кислорода на синтезированных катализаторах исследовали с помощью потенциометрического метода. Для снятия вольтамперных характеристик использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с вращающимся дисковым электродом (ВЭД). Анод был представлен платиновым электродом, в качестве электрода сравнения применялся хлорсеребряный электрод. Стеклоуглеродный электрод с нанесенными катализаторами выступал в роли катода. Снятие характеристик проводили в режиме линейной вольтамперометрии.

При сравнении катализаторов на одинаковых носителях, но разным допирующим металлом было выявлено, что материалы на основе фталоцианина кобальта демонстрируют меньшие начальный потенциал и потенциал полуволны, что свидетельствует об их большей каталитической активности по сравнению с фталоцианином меди.

При варьировании носителя катализатора установлено, что наименьшей активностью характеризуются катализаторы на основе ГО, чуть лучшей – на основе УДА, а наивысшая активность проявлялась у материалов на носителе УНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и рамочной программы БРИКС в рамках научного проекта № 19-53-80033

ИНГИБИТОРЫ ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Носов В.В., Волошин А.И.

ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа

nosovvv-ufa@bnipi.rosneft.ru

Образование ледоподобных твердых газовых гидратов, происходящее в условиях высоких давлений и низких температур, является одной из причин осложнения технологических процессов при добыче и транспортировке газонасыщенной нефти.

Для предупреждения образования газогидратов во внутрискважинном оборудовании и наземных коммуникациях наиболее широкое распространение получили химические методы, в основе которых лежит использование ингибиторов, действие которых основано на изменении термобарических условий образования гидратов, ингибирования зарождения и роста их кристаллов и формирования крупных кристаллических агломераций [1,2].

Представлен обзор современного состояния в области химического ингибирования газогидратообразования при добыче и транспортировке газонасыщенной нефти. Рассмотрены структура и свойства современных термодинамических и низкодозируемых (кинетические и антиагломераты) ингибиторов газогидратообразования на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений, применяемых для предупреждения и борьбы с формированием газовых гидратов в нефти. Проанализированы основные направления разработки новых видов высокоэффективных и экологически безопасных ингибиторов газогидратообразования. Причина преобладания полимеров на основе амидов, по-видимому, связана с механизмом ингибирования, структурой полимера (отношение поверхности полимера к объему). Среди неамидных полимеров - полисахариды, высокомолекулярные соединения и полиуретаны на основе акрилатных/метакрилатных эфиров, а также оксиды полиаминов (из-за эффективности и совместимости с рассолами с высоким содержанием солей), вероятно, демонстрируют наилучший потенциал для коммерческого развития в качестве низкодозируемых кинетических ингибиторов газогидратообразования.

1. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press. 2016. 400 p.

2. Voloshin A., Nifantiev N., Egorov M., Alimbekov R., Dokichev V. Development and Implementation of Green Inhibitors of Gas Hydrate Formation in the Fields of Western Siberia // SPE Russian Petroleum Technology Conference, October 2021. DOI: 10.2118/206470-MS.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЛИЯНИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

Нечаев А.И., Воронина Н.С., Вальцифер В.А.

«ИТХ УрО РАН», Пермь

voronina.n@itcras.ru

Одним из нетривиальных явлений, связанных с использованием высокомолекулярных полимеров, является эффект Томса, за счет которого происходит снижение гидравлического сопротивления турбулентных потоков жидкостей. Такие полимерные добавки применяют в тех областях, где возникает необходимость в транспортировке больших объёмов жидкости, например, в нефтедобывающей промышленности при перекачке воды, нефти, эмульсий, нефтепродуктов. Поскольку эффект Томса зависит от размера макромолекулярных клубков, то для ионогенных полимеров на величину эффекта значительное влияние оказывают pH и ионная сила.

Основной задачей данного исследования является установление влияния ионной силы раствора и кислотности среды на размеры макромолекулярных клубков и реологические свойства акрилатных сополимеров АА-АН-АМПСNa и, как следствие, на эффект снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков данными сополимерами.

Установлено, что увеличение содержания звеньев АМПСNa в сополимерах АА-АН-АМПСNa приводит как к увеличению размеров полимерных клубков, так и к снижению влияния ионной силы раствора на средний размер макромолекулярных клубков. Определено, что введение АМПСNa, содержащей сильную кислотную группу – SO^{3-}, способствует увеличению устойчивости макромолекул к повышенной кислотности среды вплоть до pH 1,65. Методом капиллярной турбулентной вискозиметрии установлено отсутствие влияния низкомолекулярных электролитов (до ионной силы раствора 1,9 моль·л$^{-1}$) и повышенной кислотности среды (до pH 1,65) на эффект снижения гидродинамического сопротивления акрилатным сополимером АА-АН-АМПСNa с мольным соотношением [65]:[15]:[20].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590013 р_а.

SHAPE-SELECTIVE REACTIONNS WITH MFI TYPE ZEOLITES ALKYLATION OF TOLUENE AND ETHYLBENZENE WITH METANOL, ETHANOL AND 2-PROPANOL

Gahramanov T.O.

Baku State University, Baku

taleh_bdu@mail.ru

In order to increase para-selectivity of ZSM-5 zeolites with different contents of rare-earth metals (REM) by impregnation the modified catalysts were prepared and used in the reaction of toluene and ethylbenzene alkylation with methanol and ethanol. The acid properties and microporous structure of the modified ZSM-5 were investigated by X-ray phase analysis, low-temperature ammonia adsorption and IR spectroscopy. When REM is introduced into HZSM-5, the interaction of various REM structures with zeolite framework occurs and the zeolite calcination results in localization of the modifier in micropores and their distribution on the zeolite surface, where they in interaction with surface OH-groups and OH-groups located in the zeolite channels decrease the concentration of strong acid centers and increase the number of new Lewis acid centers. With increasing REM content in zeolite, a decrease in the strength and concentration of brandsteady acid centers was observed. The specific surface area and pore volume of HZSM-5 also decreased with increasing modifier content. Thus, the modification of HZSM-5 zeolite resulted in a decrease in the pore volume and the ratio of Brandsted and Lewis acid centers, which play a crucial role in the catalytic activity of alkylation and the para-selectivity of HZSM-5. As the content of the modifier in HZSM-5 increased by 7.0 wt%, a further increase in its para-selectivity was observed. However, there was a sharp decrease in toluene and ethylbenzene conversion. Conversion of toluene and ethylbenzene decreased to 12.3 and 15.5 %, respectively. HZSM-5 showed the lowest selectivity for p-isomers among the studied samples. Modified zeolites showed higher selectivities for p-isomers. Maximum selectivity for p-isopropyltoluene (72.4%), p-diethylbenzene (78.5%) and p-ethyltoluene (80.6%) is achieved on 5% REM-HZSM-5 catalysts. The 5% REM-HZSM-5 catalyst demonstrates high para-selectivity mainly due to both a change in the porous structure and an optimal combination of Brandster and Lewis acid centers.

СИНТЕЗ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ХИНОКСАЛИНОВЫМИ ХРОМОФОРАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ КВАДРАТИЧНЫЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК

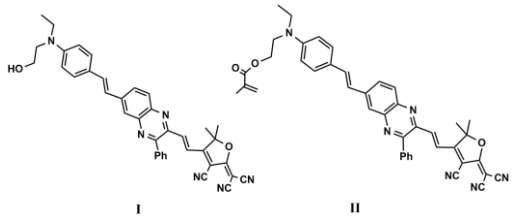
Гайсин А.И.[1], Вахонина Т.А.[1], Фазлеева Г.М.[1], Калинин А.А.[1], Шмелев А.Г.[1,2], Исламова Л.Н.[1], Мухтаров А.Ш.[1], Хаматгалимов А.Р.[1], Балакина М.Ю.[1]

[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань*

[2]*КФТИ им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН ,Казань,*

adelgaysin@ya.ru

Впервые получены метакриловые полимеры, содержащие в боковой цепи дипольные хромофоры с хиноксалиновым фрагментом в пи-электронном мостике, и изучена их квадратичная нелинейно оптическая (НЛО) активность. Сополимеры получали двумя способами: функционализацией сополимеров ММА-МАК хромофором **I** с использованием реакции этерификации и радикальной сополимеризацией ММА с мономером **II**. Физико-химические характеристики синтезированных сополимеров определяются способом синтеза: сополимеры, полученные первым способом, имеют большую молекулярную массу и характеризуются более высокими (на ~30 ^{o}C) температурами стеклования, батохромным сдвигом максимума полосы поглощения, несколько меньшим сольватохромным эффектом по сравнению с сополимерами, полученными вторым способом. НЛО коэффициенты, d_{33}, материалов, изготовленных на основе этих полимеров, измерены методом генерации второй гармоники (фемтосекундный лазер с несущей длиной волны 1028 нм, частотой следования импульсов 3 кГц и длительностью 200 фс). Сополимеры, полученные вторым способом, характеризуются заметно более высокими (в ~2 раза) значениями НЛО коэффициентов. Материалы на основе синтезированных полимеров, показали хорошую временную и термическую стабильность НЛО отклика.



I II

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ; проект № 21-13-00206.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Гаркушина И.С.[1], Горкуша Г. В.[1,2], Боровикова Л.Н.[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

[2] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург*

irin-g16@yandex.ru

Композиты на основе полимеров с наночастицами металлов обладают важными свойствами, берущими начало в природе как неорганических компонент, так и полимеров. Наночастицы висмута (Bi-НЧ) перспективны для применения в медицине в качестве контрастного вещества при проведении компьютерной томографии, в комбинированной терапии рака, фототермической и лучевой терапиях, тераностике и доставке лекарств. Исследование размерных характеристик устойчивых в водном растворе композитов Bi-НЧ с полимерами имеет большое значение для их применения. В работе исследовалось влияние различных концентрации Bi-НЧ на размерные характеристики композитов в водном растворе. В качестве стабилизаторов были выбраны амфифильный полимер - поливинилпирролидон (ПВП ММ 10 000), незаряженный в условиях синтеза и полианион - поливиниловый спирт (ПВС ММ 10 000). Bi-НЧ были получены восстановлением из азотнокислого висмута боргидридом натрия. Концентрация полимеров $C_{ПВП/ПВС}$ = 1 ммоль/л была постоянна, а Bi-НЧ варьировалась ($C_{Bi\text{-}НЧ}$ = 0.01; 0.1 и 1 ммоль/л). Определенные методом динамического светорассеяния гидродинамические радиусы (R_h) композитов имели полимодальное распределение по размерам. Отмечено наличие «свободного» полимера (R_h=2-4 нм), и агрегатов микронных размеров. R_h Bi-НЧ зависел от концентрации Bi-НЧ: с увеличением $C_{Bi\text{-}НЧ}$ R_h композитов снижался (таблица 1). При этом R_h композитов с ПВП были значительно ниже, что делает их более перспективными для дальнейших исследований с целью применения в медицине.

Таблица 1. Гидродинамические радиусы композитов.

$C_{Bi\text{-}НЧ}$, ммоль/л	<R_h>, нм	
	Bi-НЧ– ПВП	Bi-НЧ– ПВС
0.01	147	175
0.10	85	124
1.00	-	120

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С РАБОЧЕЙ ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 248 НМ

Гафурова А.А.[2], Дедков С.А.[2], Малюков А.В.[3], Букреева К.С.[3], Ведяшкина А.М.[4], Хименко Л.Л.[2], Мелихова Е.В.[3], Томилин О.Б.[4], Курбатов В.Г.[1], Малков Г.В.[1]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

[2]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь*

[3]*Липецкий государственный технический университет, Липецк*

[4]*Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва, Саранск*

gaff.alice@yandex.ru

Современную жизнь невозможно представить без микроэлектроники, она сопровождает нас повсюду: от привычных нам банковских карточек, компьютеров и телефонов, до военной техники и космических аппаратов. В настоящее время ключевой технологией изготовления интегральных схем для микроэлектроники является процесс получения определенного рисунка транзисторов и проводников на поверхности кремниевой подложки методами литографии. Наиболее распространена фотолитография, в которой для переноса рисунка с матрицы на подложку используются видимый или УФ-свет. Фоторезисты являются одним из главных элементов этого процесса, без которого нанесение рисунка на поверхность материала будет невозможным.

В настоящий момент в нашей стране отсутствует промышленное производство фоторезистов, чувствительных к актиничному излучению 193-350 нм, а ввоз их из-за границы был приостановлен. В связи с этим без разработки фоточувствительных материалов для микроэлектроники невозможно обеспечить стабильность и конкурентоспособность отечественного производства в данной области, что обуславливает актуальность данной работы.

Проведен анализ литературных источников и определены структуры компонентов, наиболее широко применяемые в составе фоторезистов на 248 нм. С помощью комплекса современных физико-химических методов анализа таких как ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, турбидиметрическое титрование, ДСК, ВЭЖХ произведен анализ зарубежного промышленно выпускаемого аналога фоторезиста. В итоге был сделан вывод о составе, композиционной однородности и ММР полимерной основы фоторезиста. Определен состав растворителей и их соотношение в аналоге. Полученные сведения позволяют перейти к синтезу полимерной основы, а также созданию композиции фоторезиста с рабочей длиной волны 248 нм. *Работа выполнена по теме Государственного задания № АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.*

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Горбунова М.Н.[1], Белоглазова Ю.А.[1], Лемкина Л.М.[2]

[1]«ИТХ УрО РАН», Пермь

[2]«ИЭГМ УрО РАН», Пермь

mngorb@yandex.ru

В последние годы наблюдается всплеск исследований, посвященных синтезу серебряных нанокомпозиционных материалов, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине и фармации.

Известно, что металлические частицы нестабильны и стремятся к агломерации, и в отсутствие стабилизаторов происходит образование больших агрегатов. Перспективными стабилизаторами являются полифункциональные сополимеры, содержащие в своем составе ацетильные, гидразиновые, карбонильные, амидные группы. В настоящей работе приведены результаты получения новых серебряных нанокомпозитов на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов, 2-азанорборненов и диаллиламинофосфониевых солей. Синтез нанокомпозитов проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном (или спиртовом) растворе сополимеров. Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании золей с изолированными наночастицами серебра, что подтверждено данными SEM микроскопии и РФА анализа.

Огромная ниша, в которой сейчас используются наноматериалы, связана с созданием нанокомпозитов медико-биологического назначения. Металлполимерные нанокомпозиты рассматриваются в качестве перспективных лекарственных средств нового поколения, предназначенных для терапии раковых опухолей. Синтезированные нанокомпозиты обладают высокой цитотоксической активностью в отношении культур клеток рабдомиосаркомы RD и меланомы MS.

Показана высокая бактерицидная активность полученных нанокомпозитов серебра. Отобраны перспективные биоцидные агенты, обладающие антимикробными свойствами в отношении бактериальных биопленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках гранта № 19-43-590019–р_а.

Аналитические, спектроскопические и биологические исследования были выполнены с использованием центра коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества».

ИК И КР СПЕКТРЫ АДДУКТОВ ТИПА $Mo_2(O_2CH)_4L_2$ (L – ДИМЕТИЛСУЛФОКСИД– DMCO)

Гусейнгулиева К.Ф., Ахмедов Э.Л., Багирзаде Г.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

k-f-h-82@mail.ru

Биядерное соединение $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot (DMCO)_2$ синтезировали растворением гидрата тетра-μ-формиата димолибдена (II), полученного по методу [1]. Отнесение частот в спектрах производного $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot (DMCO)_2$ приведены в табл., данные которой подтверждают, что в комплексах молибдена DMCO координирован через атом кислорода, так как частоты ν(SO) понижены (на ~33 $см^{-1}$), а ν_{as}(CS) и ν_s(CS) повышены (на 12-18 $см^{-1}$). В области 400-500 $см^{-1}$ в ИК спектрах найдены две интенсивные полосы поглощения – около 430 и 458 $см^{-1}$, которые отсутствуют в КР спектрах этого продукта и в спектрах самого DMCO. Эти полосы можно отнести к асимметричному валентному колебанию Mo-O ν_{as}(Mo-O). В области 300-400 $см^{-1}$ наблюдаются три полосы и линии: 324, 340, 378 $см^{-1}$ в ИК и 319, 360 и 396 $см^{-1}$ в КР спектрах. По-видимому, полосы и линии 378 и 396 $см^{-1}$ относятся к ν_s(Mo-O), а к ν(Mo-$O_{акс}$) можно отнести частоты 319, 324 и 340 $см^{-1}$. Интенсивная линия около 360 $см^{-1}$, не имеющая аналогов в ИК спектрах, относится к преимущественно валентному колебанию связи Mo-Mo ν(Mo-Mo). При сравнении спектров комплексов $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot H_2O$ [2]. и $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot (DMCO)_2$ видно, что самая интенсивная линия в спектре КР второго соединения, которая отнесена к преимущественно валентному колебанию ν(Mo-Mo), смещена на 49 $см^{-1}$ в длинноволновую сторону по сравнению с ее значением в спектре $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot H_2O$ (409 $см^{-1}$).

Таблица. Колебательные частоты ($см^{-1}$) в спектрах DMCO и комплекса $Mo_2(O_2CH)_4 \cdot (DMCO)_2$

Отнесение	DMCO	$Mo_2(O_2CH)_4 \cdot (DMCO)_2$	
	ИК	ИК	КР
ν_{as}(COO)		1555, 1540п	
δ_{as}(CH_3)	1440, 1410	1450, 1425,1410	1422
δ_{as}(HCOO)		1365, 1355п	1360
ν(COO)		1324	1324
δ_s(CH_3)	1320	1315п	
ν(SO)	1055	1022	
ν(CH_3)	1022, 955	955, 912	1013, 950
δ(COO)		777, 760п	786
ν_{as}(CS)	690	708, 704	709, 675
ν(CS)	661	673	
ν_{as}(MoO)		458, 430	
ν_s(MoO)		378	396
ν(MoMo)			360
ν(Mo$O_{акс}$)		340, 324	319

Литература

1. Ахмедов Э.Л., Котельникова Л.С., Козьмин П.А. *Ж. неорган. химии*, 1979, Т. 24, №12, с. 3383.

2. Ахмедов Э.Л. *Дис., канд. хим. наук*., М.: ИОНХ АН СССР. 1982.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ИНЪЕКЦИОННЫХ ПРЕПАРАТАХ НАНОЧАСТИЦ ЭЛЕМЕНТНОГО БОРА МЕТОДОМ АЭС ДПТ

Гусельникова Т.Я.[1,2], Цыганкова А.Р. [1,2], Успенский С.А.[3,4], Хаптаханова П.А.[3,4], Каныгин В.В.[2]

[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*

[3]*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва*

[4]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный,*

gtya18@gmail.com

Перспективной формой препарата для бор-нейтронозахватной терапии рака являются наночастицы элементного бора, из-за высокого содержания атомов бора в одной наночастице. Синтез наночастиц и их характеризация описаны в работе [1].

Для изучения токсичности препаратов и накопления бора наночастицы необходимо перевести в инъекционные формы. На этом этапе важным является определение концентрации бора в клетках или органах животных. Инъекционные формы представляли суспензии наночастиц бора в растворе гидроксиэтилцеллюлозе (5 г/л). При анализе суспензий методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой найденная концентрация бора не превышала 75 %. Кроме того, при увеличении концентрации бора в суспензии, определяемое содержание уменьшалось до 25 %. Причиной может быть изменения физико-химических свойств частиц при уменьшении их размеров. Для анализа суспензий целесообразно использовать методы анализа, которые не требуют переведения образца в истинный раствор. Таким методом является АЭС с дугой постоянного тока с угольными электродами.

Была разработана методика количественного определения бора в инъекционных формах препаратов наночастиц методом АЭС ДПТ. Был разработан оптимальный способ пробоподготовки, который заключается в высушивании аликвоты образца на графитовом порошке под ИК-лампой. В качестве аналитической линии была выбрана B 249,6672 нм. Правильность методики оценена экспериментом введено-найдено, s_r не превышает 14 %. Разработанная методика может быть применена для определения бора в клетках и органах животных.

1. Успенский С.А., Хаптаханова П.А., Заборонок А.А. и др. Получение наночастиц элементного бора методом ультразвуковой обработки в водной среде и их применение в бор-нейтронозахватной терапии // Докл. Ан. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 491. – С. 20-24.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕСЕЙ ЖЕЛАТИН-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Дабижа О.Н.[1,2], Михайлова Т.А.[1], Шилова О.А.[2]

[1] *Забайкальский государственный университет, Чита*

[2] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

dabiga75@mail.ru

Смеси на основе желатина и поливинилового спирта (ПВС) представляют практический интерес в качестве системы доставки лекарств. Однако перспектива их широкого применения ограничивается агрегативной неустойчивостью растворов полимерных смесей. Решению этой проблемы посвящено данное исследование. Порошки желатина (П-11) и ПВС (1799) смешивали в соотношениях 1:1(a), 1:2 (b), 2:1 (c) мас. ч. и подвергали механическому воздействию в вибрационном истирателе в течение 1, 3 и 5 мин. (a1, a3, a5; b1,.., c3), а затем растворяли в воде. Агрегативную устойчивость полимерных растворов с концентрациями С = 1; 2 и 3 г/дл изучали при 25 ^{o}C и длине волны λ = 440 нм с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2. Наименьшие относительные изменения оптической плотности (ΔD), указывающие на наибольшую устойчивость полимерных растворов, выделены полужирным шрифтом в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение относительной оптической плотности растворов за 26 суток

Маркировка	С, г/дл	D_0	ΔD, %	Маркировка	С, г/дл	D_0	ΔD, %	Маркировка	С, г/дл	D_0	ΔD, %
a	1	0,075	-33	b	1	0,050	100	c	1	0,075	33
	2	0,095	**5**		2	0,055	55		2	0,075	**7**
	3	0,050	160		3	0,035	471		3	0,050	280
a1	1	0,080	**-13**	b1	1	0,060	33	c1	1	0,120	17
	2	0,075	33		2	0,085	**0**		2	0,090	33
	3	0,055	173		3	0,080	75		3	0,080	138
a3	1	0,100	**-10**	b3	1	0,075	**13**	c3	1	0,150	**13**
	2	0,170	**-12**		2	0,085	**-6**		2	0,130	-23
	3	0,240	58		3	0,100	30		3	0,210	67
a5	1	0,090	**-11**	b5	1	0,070	**7**	c5	1	0,120	17
	2	0,190	42		2	0,135	**-4**		2	0,180	**-6**
	3	0,320	-31		3	0,210	-19		3	0,260	**-8**

Примечание: С – концентрации растворов, г/дл; D_0 и D_t – оптические плотности образцов в момент времени t = 0 и 26 суток; $\Delta D=(D_t-D_0)\cdot 100/D_0$.

Следовательно, агрегативная устойчивость растворов полимерных смесей желатин-поливиниловый спирт повышается вследствие их предварительной механообработки, помимо этого увеличивается также и их оптическая плотность.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОГЛИЦИДОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Даровских А.В., Бакешко А.В., Романова Л.Б., Баринова Л.С., Михайлов Ю.М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

darrow.a.91@gmail.com

Перспективным направлением химии полимеров на сегодняшний день является исследование сверхразветвленных высокомолекулярных соединений, которые обладают рядом уникальных свойств, обусловленных объемной структурой полимера. Большой интерес в этой связи представляют сверхразветвленные олигоглицидолы, содержащие большое количество гидроксильных групп, наличие которых позволяет проводить модификацию с целью придания макромолекулам требуемых свойств.

На основе сверхразветвленных олигоглицидолов с различными молекулярными массами были получены производные, содержащие нитратные и азидные функциональные группы, соответственно сверхразветвленные олигоглицидилнитраты и олигоглицидилазиды [1]. Для корректного сравнения характеристик также были синтезированы образцы олигомеров линейного строения.

Для всех исследуемых соединений с помощью ротационного вискозиметра «Реотест RV2» были изучены реологические параметры. Было найдено, что сверхразветвленные олигоглицидолы характеризуются высокими значениями вязкости, что объясняется содержанием в их составе полярных ОН-групп, при переходе от олигоглицидолов к олигоглицидилнитратам и олигоглицидилазидам происходит резкое снижение вязкости, объясняемое изменением полярности функциональных групп.

Установлено, что вязкость исследуемых образцов повышается в основном за счет увеличения молекулярной массы, а различия в структуре исследуемых веществ практически не оказывают влияния на динамическую вязкость.

Для всех исследуемых соединений определена температурная зависимость вязкости от скорости сдвига, полученные данные позволили рассчитать значения энергии активации вязкого течения по уравнению Аррениуса-Франкеля-Эйринга.

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН «https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp» в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2019-0005 (№ гос.регистрации АААА-А19-119101690058-9).

1. Михайлов Ю.М., Романова Л.Б., Даровских А.В., Баринова Л.С. Изучение процесса нитрования сверхразветвленных полиглицидолов // «Журнал прикладной химии», 2019, Т. 92, №3, стр. 401-408. DOI: 10.1134/S0044461819030162

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ (III) И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИЗ ПРЕКУРСОРОВ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ

Тимохина А.Е.[1], Галошева Н.С.[1], Демина А.Ю.[1,2], Петракова Н.В.[2], Чижевская С.В.[1]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

[2]*Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН*

Синтетические биоактивные материалы на основе гидроксиапатита кальция (ГА) являются одними из наиболее часто используемых в медицинской практике материалов для замещения дефектов костной ткани. Модифицирование структуры ГА ионами церия (III) путем получения твердых растворов замещения позволяет наделить материал характерными для этого допанта свойствами: антибактериальным эффектом в зоне дефекта и способностью к люминесценции для повышения контрастности имплантата при неинвазивной диагностике процессов репарации костной ткани. Основной задачей при синтезе такого материала является сохранение валентного состояния церия (III) на всех стадиях керамической технологии и его функциональных свойств с учетом понижения термической стабильности фазы матрицы в воздушной среде при термообработке. Решить указанную проблему можно путем изоморфного замещения кальция в структуре ГА ионами церия (III) и щелочных элементов для компенсации заряда.

В настоящей работе обсуждаются результаты синтеза ГА, допированного Ce (III) и Li, Na, K, из прекурсоров, полученных осаждением из растворов, и последующей термообработки наноструктурированных порошков в воздушной и восстановительной средах при 1300 и 1100 °C, соответственно.

Изучение состава синтезированных образцов методами РФА и ИК-спектроскопии показало, что монофазный ГА образуется только при избытке кальцийсодержащего компонента. После термообработки в воздушной среде порошков ГА, допированного Ce (III) и K(Na), наблюдалось образование примесной фазы CeO_2, тогда как при термообработке ГА, допированного Ce(III) и Li, фаза CeO_2 отсутствовала. Устранить примесную фазу удалось обжигом заготовок в восстановительной среде.

Спектры люминесценции монофазных церийсодержащих ГА-материалов (спектрометры Perkin Elmer LS55 и Horiba Fluorolog 3D), синтезированных в восстановительной среде, свидетельствуют о том, что введение ионов щелочных элементов повышает интенсивность свечения.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Федосеев М.С., Державинская Л.Ф.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

msfedoseev@mail.ru

Работа посвящена созданию связующих, отверждающихся по механизму анионной полимеризации, на основе эпоксидных смол и имидазолов для получения на их основе полимеров и композитов с высокими физико-механическими и термомеханическими свойствами и температурой стеклования (теплостойкостью).

Методом ДСК изучена анионная полимеризация эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов различного строения. Методом ИК-спектроскопии определены температуры полимеризации эпоксид-имидазольных систем для достижения максимальной степени превращения эпоксидных групп. Установлены оптимальные режимы получения полимеров. Показано, что полимеры с наибольшей температурой стеклования (теплостойкостью) и стабильными физико-механическми характеристиками в широком диапазоне температур (25 до 150°С) формируются при концентрации инициатора 2-3 мас%. Получены теплостойкие полимеры на основе эпоксидных смол разной функциональности с модулем упругости 2670 – 3250 МПа и температурой стеклования от 170 - 192°С.

Изготовлен композит - стеклопластик на основе опытного эпоксид-имидазольного связующего с инициатором 1-метилимидазолом в количестве 3 мас%. Он был получен методом прессования пропитанной связующим ткани МКТ- 4.2 с последующей полимеризацией по ступенчатому режиму. Образцы опытного композита имеют характеристики, сравнимые с характеристиками образцов на основе штатного связующего ЭДТ-10, а по теплостойкости превосходят его (падение прочности на сжатие при 200°С составляет 69 и 81% соответственно).

Все исследованные имидазолы могут быть рекомендованы в качестве инициаторов анионной полимеризации эпоксидных смол для получения теплостойких полимеров и композитов. Инициатор 1-винилимидазол при полимеризации проявляет латентные свойства.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ МОДЕЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ГИДРООЧИСТКИ

Докучаев И.С., Максимов Н.М.

Самарский государственный технический университет

e2.71@mail.ru

Цель эксперимента – сравнение каталитической активности регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового образца катализатора гидроочистки в оксидной и сульфидной форме.

Эксперимент проведен с использованием установки проточного типа, давление процесса в которой обеспечивается азотом. Сульфидирование образца катализатора было реализовано в дополнительном реакторе перед началом эксперимента. Содержание каждого из активных компонентов 1 % масс. Технологические условия эксперимента: давление 1,6 МПа, температура 420 °С, ОСПС 1-3 $ч^{-1}$ и КЦГ 300 $нм^3/м^3$.

Результатом эксперимента являются рассчитанные константы скорости превращения исходных компонентов модельной смеси, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Константы скорости превращения компонентов модельной смеси

Компонент	Константа скорости реакции, $ч^1$	
	Образец в оксидной форме	Образец в сульфидной форме
н-додекан	1,11	0,84
декалин	0,94	0,74
флуорен	0,21	0,18
антрацен	0,15	0,28

Парафиновые углеводороды преимущественно вступают в реакции крекинга и изомеризации, нафтеновые – в реакции дегидрирования, ароматические в реакции изомеризации и частичного межмолекулярного переноса водорода.

Повышенная конверсия ароматических углеводородов, представленных антраценом, в эксперименте с использованием сульфидированного образца катализатора объясняется более высокой адсорбцией ароматических соединений к каталитически активным центрам. Данное явление привело к снижению степени превращения остальных активных компонентов модельной смеси.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЬ/ГУДРОН НА КАЧЕСТВО СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОЦЕССА FCC

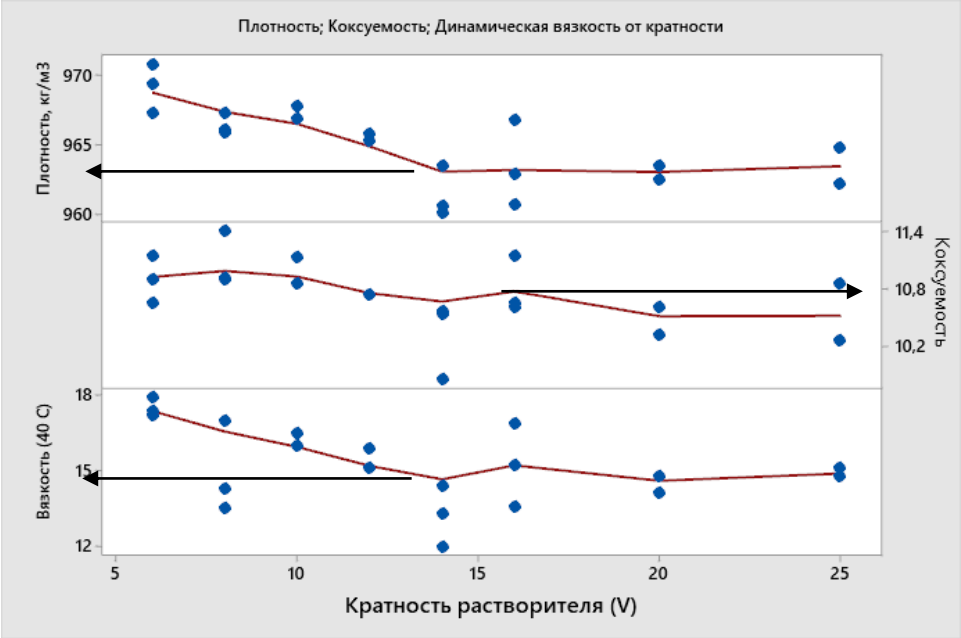
Долгих А.В., Рябов В.Г., Чудинов А.Н.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

dolgiha96@gmail.com

В настоящее время доля добычи тяжёлой нефти, содержащей недостаточное количество светлых фракций, стабильно увеличивается. Обеспечить выработку требуемых объемов моторных топлив соответствующего качества позволяют такие процессы, как каталитический крекинг (FCC), гидрокрекинг и др. Для расширения сырьевой базы указанных процессов предлагается вовлекать в переработку не только вакуумные дистилляты, но и, к примеру, продукты деасфальтизации гудронов.

В данной работе представлены результаты изучения влияния соотношения растворитель/гудрон на качество получаемых деасфальтизатов, которые могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов процесса FCC. В качестве растворителя использовался н-пентан.



Качество деасфальтизата в зависимости от объемной кратности растворителя

В результате проведенных испытаний установлено, что оптимальная объемная кратность растворителя к гудрону составляет 14, ее дальнейшее увеличение при данных условиях (температура 50 ^{o}C, давление 1,1 кгс/см^{2}) положительное влияние на качество деасфальтизата не оказывает, что следует из основных характеристик полученных продуктов, которые могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов процесса FCC

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДСОРБЦИЮ ИОНОВ RE(VII) МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Заболотных С.А., Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г.

«Институт технической химии УрО РАН», Пермь

zabolotsveta@mail.ru

Определены кинетические и термодинамические характеристики сорбции ионов Re(VI) из сернокислых растворов на диоксиде кремния, модифицированном диметилгидразидами трет-карбоновых кислот Versatic фракции C_{10-19}. Исследования проводили при 22, 40 и 60°С.

После обработки полученных кинетических кривых графоаналитическим методом установлено, что сорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме. Зависимости сорбционной емкости от времени лучше описываются уравнением для псевдовторого порядка ($r^2 \approx 0,999$). С ростом температуры константа скорости адсорбции незначительно увеличивается ($k_{22} = 2,55$, $k_{60} = 3,62$ г/(ммоль·мин)).

Изотермы сорбции рения (VII) на выбранном сорбенте обработаны в координатах уравнения Ленгмюра: рассчитаны значения предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия. С ростом температуры константа адсорбции уменьшается ($K_{22} = 1043,4$, $K_{60} = 880,6$), то есть равновесие смещается в сторону десорбции. Установлены термодинамические параметры процесса. Энергия Гиббса ($\Delta G \approx -18$ кДж/моль) имеет отрицательное значение, то есть процесс сорбции протекает самопроизвольно. Отрицательное значение интегральной теплоты адсорбции ($\Delta H \approx -3,8$ кДж/моль) свидетельствует об экзотермическом характере процесса. Энтропия имеет положительное значение $\Delta S \approx 45$ Дж/моль·К, что указывает на влияние десорбции на процесс извлечения рения из раствора. Дифференциальную теплоту адсорбции q_A устанавливали для изостеры со значением адсорбции 0,02 ммоль/г (≈2,8 кДж/моль). Полученное значение менее 10 кДж/моль говорит о том, что сорбция перренат-ионов при выбранных условиях на данном сорбенте обусловлена преимущественно физическими силами.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН Касикову А.Г. за предоставленный образец кремнезема.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-69-46066.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pd/C В СИНТЕЗЕ ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

Злочевская П.В., Лапина Ю.Т., Золотухина И.И.

АО «ФНПЦ «Алтай», Бийск

polina__denisova@mail.ru

В синтезе высокоэнергетического продукта гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) применяют катализатор гидрогенолиза – 6 % палладий на сибуните (рис. 1).

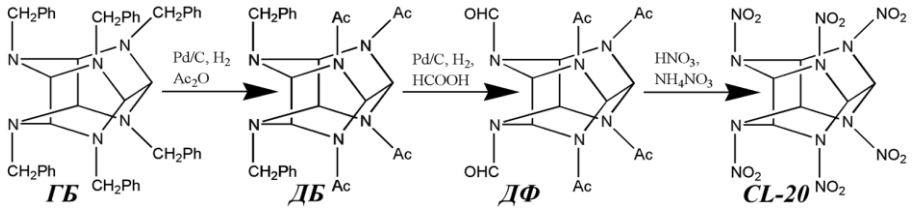


Рисунок 1 – Схема синтеза CL-20

Серьезной проблемой в технологии получения CL-20 является фатальное снижение активности катализатора после первого цикла его использования. Дезактивированный катализатор подлежит полной переработке для извлечения драгоценного металла (рис. 2).

Изучение отработанного катализатора показало, что исходная структура носителя сохраняется, но содержание палладия заметно снижается.

Для восстановления каталитической активности отработанного катализатора было предложено новое технологическое решение – нанесение палладия непосредственно на дезактивированный катализатор (рис. 2).

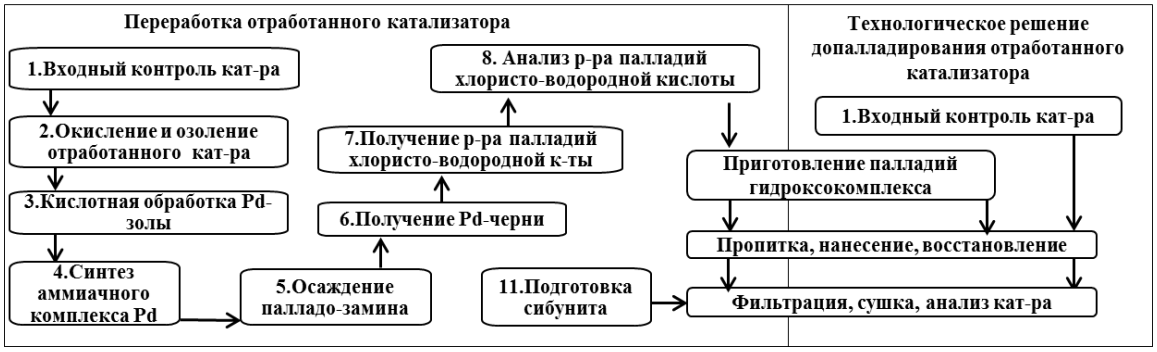


Рисунок 2 – Варианты переработки отработанного катализатора

Предложенное решение значительно более технологично, экологично и экономично, чем трудоемкий этап переработки отработанного катализатора с повторным нанесением извлеченного палладия на сибунит.

Результаты тестирования экспериментального образца отработанного катализатора показали повышение его каталитической активности, что позволяет предложить данное технологическое решение к дальнейшей разработке и внедрению.

КОМПЛЕКСНЫЕ БИМЕТАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕТЕРОНУКЛЕАРНОЙ СТРУКТУРЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Стрельников В.Н.[1], Ибрагимов Э.Н.[2], Вольф И.Г.[2], Ибрагимов Н.Г.

1 – Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь

2 - Пермский военный институт ВНГ РФ, Пермь

emi1976@yandex.ru

Для катализа горения энергетических конденсированных систем традиционно используются различные соединения свинца, меди, железа, никеля и др. В зависимости от выбранной каталитической системы ее эффективность проявляется при различных давлениях. Например, соединения свинца более эффективны при низких давлениях, соединения меди – при высоких.

Одним из способов увеличить эффективность используемых металлов является применение структуры, включающей в себя два или несколько металлов. Наиболее интересными с точки зрения катализа оказались свинцово-никелевые и свинцово-медные соли фталевой кислоты (ФНС и ФМС).

В данной работе исследован ряд подобных соединений, содержащих в том числе и 3 металла совместно с техническим углеродом. Проведено сравнение параметров термического разложения, применяемого лиганда, температуры начала разложения, количества металла в составе, состава газов термодинамическими расчетами. По результатам анализа термического разложения соединений сделано предположение о взаимосвязи температуры и характера разложения с эффективностью комплексов как катализаторов горения при различных рабочих давлениях. Зная примерные температуры поверхности горения при различных давлениях и температуру разложения конкретного соединения, можно спрогнозировать его эффективность как катализатора горения при определенном давлении. Исходя из проведенных исследований, даны рекомендации для использования в различных энергетических конденсированных системах.

ВОДОРОДДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ. ПРИМЕНЕНИЕ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ РЕЦИКЛИНГА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кабак А.С. [1,2], Андрейков Е.И.[1,2], Красикова А.П. [1,2]

[1]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

г. Екатеринбург;

[2]АО «ВУХИН», г. Екатеринбург;

e-mail: cc@ios.uran.ru

Ранее нами была показана возможность использования каменноугольного пека в качестве активного растворителя в процессе термического сольволиза термореактивных полимеров и ПКМ на их основе [1]. В процессе термического сольволиза соединения каменноугольного пека выступают в роли доноров водорода, в результате чего предотвращаются реакции рекомбинации радикальных продуктов термической деструкции термореактивных полимеров, приводящие к образованию углеродистого остатка, который остается на волокнах и снижает их качество.

Исследование термических реакций переноса водорода от антраценовой фракции (АФ) к акцептору водорода, α-метилстиролу, показало, что количество перенесённого водорода от АФ составило 2,8 мг/г АФ, что выше, чем от каменноугольного пека – 2,1 мг/г пека. В результате термического сольволиза ПКМ в среде АФ удалось выделить углеродные и кварцевые волокна с выходом близким к количественному содержанию их в исходном образце ПКМ. Преимуществами использования АФ, по сравнению с каменноугольным пеком, в качестве растворителя при сольволизе ПКМ является отсутствие необходимости поддерживать повышенные температуры на стадиях хранения и транспортировки растворителя и более легкая отмывка выделенных волокон от остатков растворителя.

Работа выполнена в рамках проекта АААА-А19-119012290113-8.

1. Патент 2600637 РФ, МПК C08J 11/20. Способ переработки отходов, содержащих термореактивные полимеры. / В.С. Загайнов, Е.И. Андрейков, А.С. Кабак, И.С. Амосова; заявители и патентообладатели Институт органического синтеза УрО РАН (RU), АО «ВУХИН» (RU).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ МОНОЭТАНОЛАМИНА, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ХЛОРИДА ХОЛИНА НА ИХ ПЛОТНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И СПОСОБНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Казарина О.В.,[1,2] Агеенко В.Н.,[1] Головачёва А.А.[2]

[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950, Российская Федерация*

[2]*Химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва 125047, Российская Федерация.*

olga_kazarina@list.ru

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния концентрации амина и соли на поглощающую способность CO_2 (m_{CO_2}, количество CO_2, поглощенное 1 кг раствора) и эффективность амина (c_{CO_2}, количество CO_2, поглощенное 1 моль амина) тройных смесей, состоящих из моноэтаноламина (MEA), этиленгликоля (EG) и хлорида холина (ChCl). Было показано, что, в целом, присутствие фиксированного количества ChCl в смешанном растворителе {MEA + EG} не может улучшить m_{CO_2} во всем диапазоне состава растворителя и слабо уменьшает c_{CO_2} с эффектом, более выраженным для смесей, содержащих большее количество MEA. Влияние концентрации ChCl на вышеуказанные свойства было проанализировано для смесей с фиксированным мольным соотношением MEA/EG, но изменяющимися концентрациями ChCl. Было показано, что уменьшение m_{CO_2}, наблюдаемое с увеличением ChCl, опять же, скорее вызвано общим снижением содержания MEA в смеси, поскольку ее эффективность c_{CO_2} не меняется при увеличении концентрации ChCl. Кроме того, такие свойства, как плотность (ρ) и вязкость (η) бинарных смесей {MEA+EG} и тройных смесей {MEA+EG+ChCl}, были получены в широком диапазоне температур как для чистых, так и для насыщенных CO_2 образцов. Мы показываем, что независимо от состава смешанного растворителя {MEA + EG} присутствие ChCl увеличивает как плотность, так и вязкость смесей. Для образцов, насыщенных CO_2, оба свойства значительно возрастают с большим вкладом для смесей, содержащих большее количество MEA.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 21-73-00167.

КОМПОЗИТНЫЕ ФЕЙЕРВЕРОЧНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ

Колиненко К.А., Крестовский А.Н. к.т.н., Малкова Н.В., Василевская Н.И.,
Огаркова О.И., Ватуева О.Б., Павлова Е.Е.
ФГУП «ФЦДТ «Союз», Дзержинский
fcdt-otd16@mail.ru

В настоящее время разработка фейерверочных составов на основе баллиститных ракетных твердых топлив (БРТТ) проводится в рамках стратегии диверсификации предприятий оборонно-промышленного комплекса, требующей увеличения объемов выпуска высокотехнологичной востребованной продукции гражданского и двойного назначения.

Исходя из современных потребностей в области создания энергетических конденсированных систем, во ФГУП «ФЦДТ «Союз» разработаны фейерверочные составы на основе баллиститных порохов, не содержащие запрещенных экологически опасных компонентов, а также имеющие новые зрелищные эффекты.

Большинство штатных отечественных и зарубежных пиротехнических составов, продуцирующих цветное пламя (сигнальные, фейерверочные цветопламенные и искристо-форсовые), имеют ряд недостатков, в том числе содержание большого количества мелкодисперсной конденсированной фазы в продуктах сгорания, иными словами - дыма, что при современных объемах единовременных запусков фейерверочных составов (например, во время крупных государственных праздников и фестивалей) и при их использовании в ограниченных объемах (спортивных аренах, концертных залах и т.п.) представляет серьезные проблемы: снижается видимость, искажаются цвета, ослабляется яркость. Решением этой проблемы является использование малодымных БРТТ в качестве основы для пиротехнических составов.

Пиротехнические составы на основе БРТТ не только превосходят штатные составы по малодымности (в 3-5 раз), но и не уступают (а также частично превосходят) их по уровню основных светотехнических характеристик. Также проведена отработка фейерверочных составов с регулируемой скоростью горения белого, красного и синего огня для изображения флага Российской Федерации во время государственных праздников.

На настоящий момент разработаны 11 номенклатур фейерверочных и 3 сигнальных составов на баллиститной основе, отвечающие всем предъявляемым требованиям. На составы и изделия из них выпущены технические условия.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ Fe_xO_y–SiO_2, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ, НА ПРИМЕРЕ СОРБЦИИ ДОКСОРУБИЦИНА

Кондрашова Н.Б., Сивцева А.В., Ерошенко Д. В., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

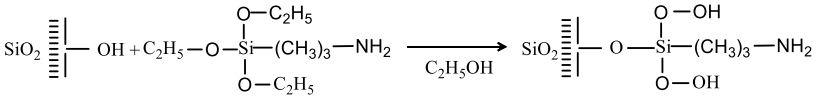
Kondrashova_n_b@mail.ru

Синтез магнитных композитов Fe_xO_y-SiO_2 осуществляли тремя способами:

- методом соконденсации оксидов в присутствии структурообразующего агента – темплата (катионогенного ПАВ) в условиях гидротермальной выдержки (*обр. S1*),
- методом интеркаляции магнитных наноразмерных железооксидных структур в кремнезёмную матрицу в процессе темплатного гидротермального синтеза SiO_2 (*обр. S2*),
- интеркаляцией наноразмерных частиц Fe_3O_4 в мезопористую кремнезёмную матрицу (MCM-48) с последующим терморазложением стабилизирующей добавки (олеиновой кислоты) при температуре 300 ^oC в течение трёх часов (*обр. S3*).

Проведена прививка аминопропильных групп к поверхности композитов Fe_xO_y–SiO_2, полученных различными способами, в процессе кипячения в среде толуола с обратным холодильником в течение 4 часов (образцы *S1-AP*, *S2-AP* и *S3-AP* соответственно). В качестве модифицирующего агента использовали (3-аминопропил)триметоксисилан $(CH_3O)_3SiC_3H_6NH_2$ (APTMS), Alfa Aesar.

Схему модификации поверхности кремнезёмов аминопропильными группами можно представить как:



На примере сорбции доксорубицина методом УФ-спектроскопии в диапазоне 200 – 500 нм исследована сорбционная способность образцов *S1*, *S2* и *S3*, а также образцов, модифицированных аминоалкильными группами - *S1- AP*, *S2-AP* и *S3- AP*. Показано, что наилучшую сорбционную способность по отношению к доксорубицину проявляют образцы *S1* и *S1-AP*. Эти же образцы, нагруженные доксорубицином, продемонстрировали наиболее выраженное цитотоксическое действие, определённое *in vitro* на опухолевых линиях клеток человека - HCT 116 (колоректальная карцинома) и MCF7 (аденокарцинома молочной железы).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ГАЛЛАТА МАРГАНЦА

Копытин К.А., Гапчина А.В., Парийчук М.Ю., Мартина Ю.В., Гришина В.П.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

kirko87@inbox.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП), являющиеся в настоящее время одним из наиболее интересных и перспективных классов нано- и мезопористых материалов, привлекают к себе внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как большая площадь поверхности и объем пор, упорядоченная пористая структура, достаточно высокая химико-механическая стабильность. МОКП могут использоваться в катализе, аккумулировании и хранении газов, пробоподготовке, датчиках и хроматографическом разделении. Причем они могут применяться как в индивидуальном виде, так и в виде композитов. Широкий выбор органических линкеров позволяет получать каркасные структуры различных типов, в частности, на основе галловой кислоты получены МОКП, известные как М-галлаты. Подобные структуры изучаются как возможные сорбенты для хранения и разделения некоторых газов, но в литературе отсутствуют работы, описывающие использование МОКП на основе галлатов металлов в хроматографии. Целью работы являлось получение и газохроматографическое изучение композиционного адсорбента на основе МОКП галлата марганца, частицы которого адгезионно закреплены на поверхности кремнеземного носителя Хромосорба W. Обнаружено, что для композиционного адсорбента в ряду линейных алканов наблюдается закономерный рост удерживания с удлинением молекулы углеводорода, что связано с усилением дисперсионных взаимодействий с поверхностью кристаллитов галлата марганца. Из-за особенностей структуры МОКП (треугольные каналы среднего размера 3-3,6 Å) только метанол и нитрометан (длина молекулы ≈ 3 Å) способны проникать внутрь каналов, где они могут взаимодействовать с каркасом, что объясняет высокие значения термодинамических характеристик для них. Композиционный сорбент проявил селективность по отношению к структурным изомерам ксилола: при t = 60 °C для пары о/м изомеров α = 1,58, а для пары о/п изомеров α = 2,01. Установлено, что микронасадочная колонка с исходным галлатом позволяет экспрессно (1 мин) разделять смесь углеводородов C_1-C_4.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-04010 мк

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АБС ПЛАСТИКА

Корнилицина Е.В., Лебедева Е.А., Трухинов Д.К., Астафьева С.А.

[1]*Институт технической химии УрО РАН (филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН), Пермь, Россия*

[2,3,4]*М. Балашою*

[2] *Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия*

[3] *Национальный институт физики и ядерной инженерии «Хория Хулубей», 077125 Магуреле, Румыния*

[4] *Западный университет Тимишоары, 300223 Тимишоара, Румыния*

kornilicina.lena@mail.ru

В последнее десятилетие разработка новых полимерных составов, совместимых с аддитивным производством (АП), стала одной из самых популярных тем исследований. В настоящее время в современных методах АП широко используются такие термопласты как акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), поликарбонат, полимолочная кислота, полиамид или их комбинация. Для придания специальных эксплуатационных свойств в данные термопласты вводят различные функциональные добавки. Углеродные материалы, в том числе непрерывное и рубленной углеродное волокно, используют для улучшения не только механической прочности 3D-печатных композитов, но и таких их свойств, как электро/теплопроводность, модуль упругости, ударной вязкости, долговечности. В сочетании с углеродными материалами в последнее время все чаще используют магнетит для придания материалам радиопоглощающих свойств.

Конечные свойства изготовленных печатных деталей зависят от параметров 3D-печати, которые в свою очередь напрямую зависят от используемых наполнителей. Целью нашей работы было оценить влияние функциональных наполнителей короткого углеродного волокна и магнетита на температуру стеклования и прочность АБС пластика. Установлено, что введение всех видов наполнителей приводит к изменению температуры стеклования исходного коммерческого АБС пластика. Прочность АБС пластика увеличивается в среднем от 15 % при введении магнетита, до 35 % при совместном введении магнетита и короткого углеродного волокна.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Криничная Е.П.[1], Клименко И.В.[1], Логинов Б.А.[2], Журавлева Т.С.[1], Завьялов С.А.[3]

[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

[2]*НИУ «МИЭТ», АО Завод ПРОТОН, Зеленоград*

[3]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва*

elkrina@mail.ru

Методом сканирующей зондовой микроскопии исследованы особенности формирования и наноструктурирования приповерхностного активного слоя нанокомпозитных пленок поли-*n*-ксилилен – олово (ППК–Sn), полученных методом твердофазной полимеризации из газовой фазы на поверхности пластин из кремния и ситаллового стекла. Анализ наноструктуры (гранулометрический состав, форма и геометрические размеры наноструктур, распределение частиц по размерам), в том числе определение фрактальной размерности, выполнен с использованием программного обеспечения Scan Master Morphology (микроскоп СММ–2000). Обнаружено влияние содержания наночастиц Sn на морфологию поверхности (переход из аморфного состояния в упорядоченное наноструктурированное), спектры оптического поглощения и электропроводность тонких пленок ППК–Sn. Анализ спектров показал, что при концентрации наполнителя $C_{Sn} \leq 9$ об. % олово в композите находится в окисленном состоянии SnO_2, а при $C_{Sn} = 12$ об. % − в металлическом. С увеличением C_{Sn} от 4 до 12 об. %. наблюдается возрастание проводимости нанокомпозитов более чем на 7 десятичных порядков с резким изменением в области $C_{Sn} \approx 9 \div 12$ об. %. Проводимость пленки из наночастиц олова ($C_{Sn} = 100$ об. %) оказалась низкой и сопоставимой со значением для композитов с $C_{Sn} = 4 \div 5$ об. %. С понижением температуры от 300 до 15 К сопротивление образца с $C_{Sn} = 12$ об. % уменьшалось, а для всех других образцов – возрастало по активационному закону. Энергия активации при увеличении концентрации наполнителя до 9 об. % уменьшалась, а для образца с $C_{Sn} = 100$ об. % - увеличилась почти на порядок. Наиболее значительные изменения свойств и структуры поверхности нанокомпозитов наблюдаются при концентрации ~ 9 об. %, которая, по-видимому, является порогом перколяции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН (№01201253304).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА

Курбатов В.Г.[1,2], Пугачёва Т.А.[1]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

[2]*Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

kurbatovvg@list.ru

Полианилин (ПАНи) обладает комплексом ценных свойств, которые позволяют использовать его во многих областях техники. Однако, низкая технологичность ПАНи, в том числе плохая растворимость практически во всех растворителях, существенно ограничивают его применение. Одним из вариантов решения данной проблемы является получение ПАНи в виде тонкой оболочки на поверхности частиц водных дисперсий акриловых сополимеров. Такого рода гибридные частицы могут формировать покрытия из водных дисперсий, а также, потенциально, будут растворимы в широкораспространенных растворителях.

Синтез гибридных дисперсий проводили окислительной полимеризацией анилина с помощью пероксидисульфата аммония в присутствии водных дисперсий акриловых сополимеров. Содержание ПАНи составляло 5 и 10 % масс.

С помощью дисперсионного анализа показано, что введение ПАНи приводит к увеличению размеров частиц полученных дисперсий по сравнению с акриловыми. Увеличение размера частиц водных дисперсий может быть обусловлено ростом межмолекулярного взаимодействия за счет молекул ПАНи, находящихся на поверхности. Агрегация частиц дисперсной фазы не приводит к снижению устойчивости полученных продуктов, т.к. отсутствует седиментация и коагуляция части.

Потенциодинамическими исследованиями было установлено, что покрытия на основе гибридных частиц, приводят к снижению плотности тока коррозии в 1,7 раза по сравнению с исходными акриловыми покрытиями. Показано, что покрытия на основе гибридных дисперсий приводят к пассивации металла.

Установлено, что для пленок на основе гибридных дисперсий снижаются физико-механические свойства, что вероятно связано с нарушением сплошности при формировании покрытий. Это обусловлено наличием тонких слоев ПАНи, имеющего температуру стеклования превышающую температуру деструкции. В свою очередь это будет затруднять коалесценцию частиц акрилового сополимера.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ВАНАДАТ-ФОСФАТА ИТТРИЯ МИКРОВОЛНОВЫМ И СПРЕЙ-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Ласточкин Д.А.[1], Мальцев С.А.[1], Васильева П.Д.[1], Худякова Е.С.[1], Томина Е.В.[1,2]

[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж*

[2]*Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж*

lastochkin.d1998@mail.ru

YPO_4 и YVO_4 – люминесцентные материалы, которые является отличной матрицей для допирования f-металлами. Синтез ванадат-фосфатов $YV_xP_{1-x}O_4$ – это способ увеличить интенсивность свечения за счет изменения соотношения ванадий:фосфор. Ванадат-фосфаты синтезировали микроволновым методом [1] и спрей-пиролизом. Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Empyrean, тип анода − Cu (λ=0.154060нм). Нанопорошки состава $YV_{0,1}P_{0,9}O_4$, синтезированные микроволновым (рис. 1а) и спрей-пиролитическим (рис. 1б) методами, содержат преимущественно фосфат иттрия. Фиксируются одиночные слабые рефлексы оксида ванадия (рис. 1а) и ванадата иттрия (рис. 1б). Спрей-пиролиз с последующим отжигом позволяет синтезировать ванадат-фосфат лучшей степени кристалличности без примеси оксидов ванадия, являющихся, как правило, тушителями люминесценции.

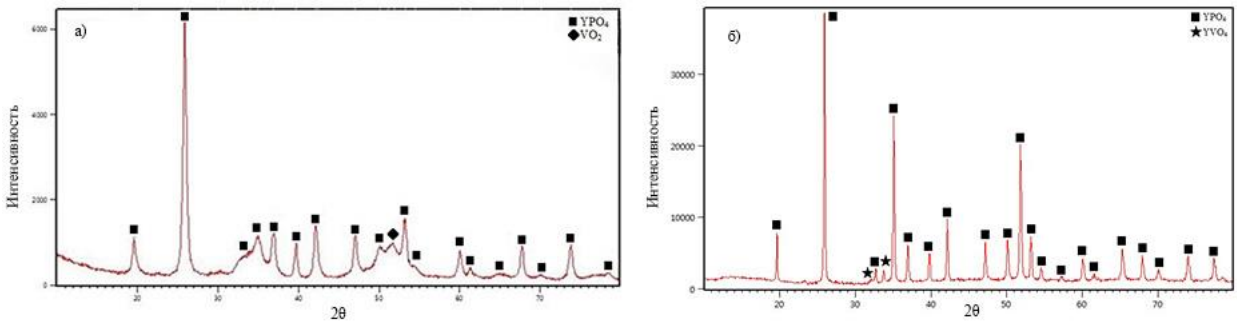


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы $YV_{0,1}P_{0,9}O_4$: микроволновый синтез (а), спрей-пиролиз (б)

Список литературы:

1. Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия : пат. 2548089 Рос. Федерации : МПК C 09 K 11/78, C 09 K 11/82 / Е.В. Томина, И.Я. Миттова, Н.А. Бурцева, Б.В. Сладкопевцев ; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – Москва, 2015. – № 2013150387/05; заявл. 12.11.2013 ; опубл. 10.04.2015.

РАВНОВЕСИЯ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(*n*-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) и Co(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

Лахтина Н.С.[1], Ельчищева Ю.Б.[1], Павлов П.Т.[1], ЧекановаЛ.Г.[2]

[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь*

[2]*«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь*

analitik1973@mail.ru

Ранее проведенные исследования физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(2-гидроксибензоил)-N'-(*n*-тозил)гидразина (ГБСГ) позволили рекомендовать реагент для извлечения минералов цветных металлов (ЦМ) в процессах флотационного обогащения. При изучении флотоактивности ГБСГ на сульфидных медно-никелевых рудах Мурманской области был сделан вывод, что реагент проявляет собирательные свойства в отношении сульфидных минералов ЦМ.

N-(2-гидроксибензоил)-N'-(*n*-тозил)гидразин является бидентатным, хелатообразующим реагентом, поэтому для объяснения закономерностей взаимодействия реагента с поверхностью флотируемого минерала необходимо исследовать равновесия при комплексообразовании ГБСГ с ионами ЦМ в растворе.

Продуктом взаимодействия реагента с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачных средах является раствор темно-зеленого цвета, поэтому комплексообразование ГБСГ с ионами металлов было изучено спектрофотометрическим методом. Определены оптимальные условия реакции – интервал pH образования комплексов (для ионов Cu(II) составляет 7,7 – 10,0; для ионов Co(II) – 11,3 – 11,6); время развития окраски, количество реагента, необходимое для количественного связывания ионов металлов.

Методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения [M(II)]:[ГБСГ] = 1:1 и 1:2. Условные константы устойчивости комплексных соединений ионов Cu(II) и Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде, найденные по методу разбавления Бабко, составляют $3{,}24 \cdot 10^{12}$ и $4{,}53 \cdot 10^{16}$ соответственно. Это является доказательством достаточной устойчивости исследуемых комплексов по сравнению с исходными аммиачными комплексами ЦМ(II) и подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования ионов Cu(II) и Co(II) с исследуемым реагентом.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЛЕЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ УГЛЕПЛАСТИКОВ МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗА И СОЛЬВОЛИЗА

Лебедева Е.А.[1], Астафьева С.А.[1], Истомина Т.С. [1], Трухинов Д.К. [1], Корнилицина Е.В. [1], Ильиных Г.В. [2], Слюсарь Н.Н. [2]

[1] *Институт технической химии УрО РАН (филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН), Пермь, Россия*

[2]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия*

itch.elena@mail.ru

Современные процессы извлечения углеродного волокна из композитов с истекшим сроком службы и производственных отходов можно условно разделить на процессы механической, термической и химической переработки. Сохранение механических свойств вторичного углеродного волокна при многократной переработке (посредством процессов рециркуляции) является ключевой проблемой, которую необходимо преодолеть для более широкого практического применения вторичного углеродного волокна. Извлечение и обработка вторичного углеродного волокна и его многократное использования для производства углепластиков сложны из-за его дискретной, хаотичной формы и низкой насыпной плотности.

В настоящее время пиролиз является основной технологией, освоенной в промышленных масштабах, извлечения углеродного волокна из углепластиков. Тем не менее, в последнее время все большее количество исследований направлено на расширение методов извлечения углеродного волокна, в том числе методом сольволиза. В рамках данной работы проведена сравнительная оценка характеристик извлеченных углеродных волокон из углепластиков методами пиролиза и сольволиза. Показано, что термостойкость связующего, использованного в углепластике, влияет на качество характеристик извлеченных углеродных волокон. Установлено, что метод сольволиза показывает меньшую избирательность к используемым в качестве сырья углепластикам, что является существенным преимуществом перед методом пиролиза, для получения сопоставимых углеродных волокон в качестве сырья пригодного для вторичного использования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590024 р_а. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТАРТРАТ-ИОНОВ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Чвилёв А.С., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

elenalebedeva@urfu.ru

Одной из важнейших кислот для пищевой промышленности является винная кислота (ВК). Винная кислота обладает выраженной физиологической активностью, что обуславливает необходимость определения тартрат-ионов в водных растворах.

Целью настоящей работы является установление оптимальных условий сорбционного концентрирования ВК материалом на основе сшитого глутаровым альдегидом сульфоэтилированного хитозана со степенью модифицирования 0.5 (СЭХ 0.5) с последующим ее определением методом капиллярного электрофореза.

Определение концентрации ВК в растворах до и после сорбции осуществляли методом капиллярного электрофореза. Для регистрации электрофореграмм (ЭФГ) применяли систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс»), снабжённую немодифицированным кварцевым капилляром. В качестве фонового электролита использовали хроматный буферный раствор. Показано, что параметры пика ВК (высота, площадь, приведённая площадь) на ЭФГ остаются стабильными в течение как минимум суток. Зависимости площади и приведённой площади пика ВК на ЭФГ от концентрации линейны в диапазоне $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3.

Методом ограниченного объёма в диапазоне pH 6.0–10.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) исследована сорбция ВК (в виде тартрат-иона) СЭХ 0.5. Установлено, что сорбция ВК в условиях эксперимента (0.0200 г СЭХ 0.5, 10.0 см^3 $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 раствора ВК, время контакта фаз – 1, 3, 5 и 24 ч.) максимальна при pH 6.0 и уменьшается с ростом pH. Степень извлечения ВК составляет порядка 5–25 %.

Установлено, что проведение сорбции ВК СЭХ 0.5 в никелевой форме приводит, во-первых, к изменению характера зависимости сорбции ВК от pH (сорбция возрастает с увеличением pH), во-вторых, к значительному увеличению степени извлечения аналита вплоть до 83 % при pH 9.0. Наблюдаемая закономерность объясняется изменением механизма сорбции ВК с преимущественно ионообменного взаимодействия на смешаннолигандное комплексообразование при проведении сорбции СЭХ 0.5 в никелевой форме.

ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА В РЕГУЛИРОВАНИИ МОРФОЛОГИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА ТИТАНА

Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

«ИТХ УрО РАН», Пермь,

lebedeva.i@itcras.ru

Перспективным методом получения тонкодисперсных оксидных материалов является гидротермальный синтез (ГТС). Возможность варьирования большого числа параметров синтеза, таких как температура, давление, продолжительность, состав реакционной среды, позволяет осуществлять гибкое управление процессом. Изменение морфологии оксидов является результатом фазовых превращений продуктов осаждения в процессе синтеза, сопровождающихся процессами растворения-переосаждения и ориентированного наращивания. Поэтому особое внимание в процессе ГТС оксида алюминия и диоксида титана необходимо уделять образованию промежуточных твердофазных продуктов гидролиза солей алюминия и титана.

В данной работе обобщены закономерности изменения фазового состава продуктов ГТС в условиях осаждения карбамидом из растворов неорганических солей алюминия и титана в зависимости от состава реакционной среды, температурно-временного режима ГТС и последующего пост-синтетического гидротермального модифицирования. Показано влияние фазового состава продуктов ГТС и параметров их термообработки на морфологию частиц оксида алюминия и диоксида титана.

Как видно из рисунка изменение температуры ГТС позволяет получать оксид алюминия в форме сферолитов, образованных частицами игловидной формы, слоистых трубчатых структур или частиц сфероидальной формы.

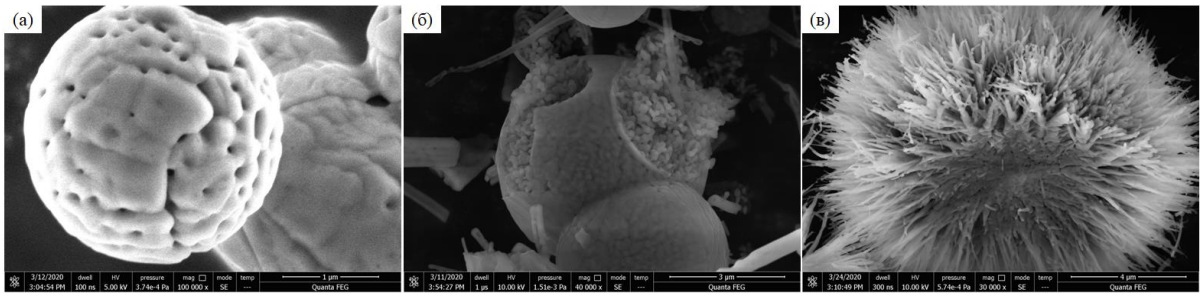


Рисунок – РЭМ фотографии образцов α-Al_2O_3, $T_{ГТС}$ = 90 (а), 110 (б) и 130 ºС (в)

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 В МАТЕРИАЛЕ НАПЛАВКИ

Лебедева К.Н., Порозова С.Е., Старков Д.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

kseny1305@gmail.com

На сегодняшний день актуальной технологией восстановления поверхности деталей и повышения прочностных характеристик является лазерная порошковая наплавка металлических порошков и их композицийс керамическими [1].

Исследована микроструктура композиционного покрытия на основе нихромамарки ПХ20Н80 со средним размером частиц 40-80 мкм, содержащего 0,5% (масс.) керамического порошка ZrO_2– 3 мол. % Y_2O_3 марки TOSOH CORPORATION (Япония), предварительно модифицированного оксидами хрома [2]. Лазерную наплавку выполняли на обрабатывающем центре фирмы Trumpf (Германия) в защитной среде аргона. В качестве подложки использовали пластины из стали марки 12Х18Н10Т. Микроструктуру образцов после травления исследовали с помощью цифрового микроскопа Axiovert 40MAT (CarlZeiss, Германия).

Исследование микроструктуры лазерной наплавки (рис.) показало, что покрытие имеет достаточно большое количество пор, вокруг которых концентрируется керамический порошок, полностью ограничивая дефект. Данное явление может быть связано с тем, что изначально порошок ZrO_2 (по данным сертификата фирмы-производителя и собственным исследованиям) представляет собой полые микросферы наночастиц, разрушающиеся в процессе наплавки.

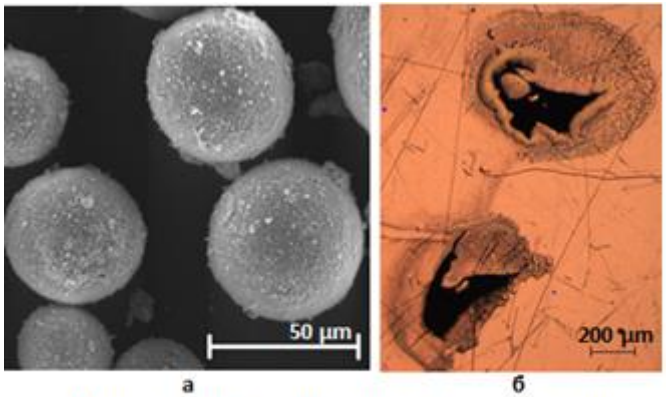


Рисунок - Керамический порошок (а) и микроструктура лазерной наплавки (б)

1. Применение лазерных технологий для изготовления и ремонта деталей и узлов газотурбинных двигателей / Ермолаев А.С. [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2016. - №1. – С. 37-43.

2. Порозова С.Е., Старков Д.А., Лебедева К.Н. Модификация поверхности ультрадисперсных порошков ZrO2 оксидными соединениями хрома // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. –2021. –Т. 23. –№ 2. –С. 5–12.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО СИЛИКАТА ЖЕЛЕЗА С НЕЗАМЕНИМЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Блинов А.В., Тараванов М.А., Леонтьев П.С.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

ogoniock2015@mail.ru

В настоящее время существуют множество различных проблем, связанных с бионтигерацией имплантатов. Так, в виде решения может выступать поверхностная модификация имплантатов биологически активными веществами. В качестве таковых веществ могут использоваться силикаты эссенциальных микроэлементов (*Fe, Zn, Ca, Cu* и др.) с использованием аминокислот. Таким образом, целью работы стали синтез и исследование процесса взаимодействия наноразмерного силиката железа с незаменимыми аминокислотами.

Синтез наночастиц силиката железа ($Fe_2(SiO_3)_3$) осуществляли химическим методом в водных растворах. В качестве прекурсора железа использовали хлорид железа ($FeCl_3$), а в качестве источника силикат-анионов – силикат натрия (Na_2SiO_3). Стабилизаторами являлись: аминокислоты: *L*-треонин, *L*-лизин, *L*-цистеин, *L*-изолейцин, *L*-валин, *L*-гистидин и *L*-метионин.

Фазовый состав образов наночастиц силиката железа исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре *Empyrean*. Структуру поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH*. Для изучения процесса стабилизации наночастиц силиката железа аминокислотами проводили компьютерное квантово-химическое моделирование с целью определения энергетически выгодных взаимодействий. Для подтверждения энергетически выгодных моделей взаимодействия, образцы исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе ФСМ-1201.

Таким образом, в ходе работы разработан метод синтеза, исследованы фазовый состав, структура, физико-химические свойства образцов. В дальнейшем планируется создание биоактивного комплекса на основе наноразмерных силикатов металлов, которые найдут свое применение в регенеративной медицине.

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

Блинов А. В. и др. Наночастицы эссенциальных микроэлементов: синтез, свойства, применение //ГиМБО: ППИ. – 2016. – Т. 56. – №. 12. – С. 229.

СНИЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТИ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДДИОЛА

Макарова М.А., Сеничев В.Ю.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

makmara65@mail.ru

Полиуретаны – современные универсальные конструкционные полимеры. Благодаря широкому диапазону доступных твердостей, устойчивости к агрессивным жидкостям, многообразию технических характеристик и областей применения, высокому сопротивлению абразивному износу, а также неограниченным возможностям получения модификаций с заданными свойствами, эти материалы могут быть конкурентами по отношению к резине, пластикам и металлам.

К таким материалам можно отнести, например, широко распространенные сегментированные полиуретаны на основе олиготетраметиленоксиддиола (молекулярной массой *M*~2000 г/моль) и 4,4′-дифенилметандиизоцианата. Они хорошо себя зарекомендовали при эксплуатации в области положительных температурах. Однако при температуренице 0 °С, а также при длительном хранении они могут кристаллизоваться и, как следствие, терять эластичность. Это отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках.

В работе представлены варианты решения данной проблемы. Один из способов предусматривает построение полимерных цепей, состоящих из способных к кристаллизации полиэфирных блоков и некристаллизующихся полибутадиеновых гибких блоков. Изменяя соотношение этих блоков можно направленно изменять степень кристалличности полимерной матрицы в целом. Второй способ – добавление в отверждающую смесь олиготетраметиленоксиддиола, варьирование его соотношений с низкомолекулярным удлинителем цепи. Использование изофорондиизоцианата при синтезе преполимера также может обеспечить решение поставленной задачи.

Предложенное направление разработки перспективных эластомеров с оптимальным содержанием кристаллической фазы расширяет возможности управления их свойствами в широком интервале температур, и увеличивает область применения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 122011900165-2) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕПЛОСТОЙКОГО ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПУЛТРУЗИОННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Малков Г.В.[1], Далинкевич А.А.[2], Курбатов В.Г.[1,3], Капашаров А.Т.[1], Каледин В.О.[2], Страхов В.Л.[2], Мараховский С.С.[4], Асеев А.В.[4]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (Институт проблем химической физики РАН), Черноголовка*

[2] *АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», Хотьково*

[3]*Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

[4] *ООО «Компания «Армопроект», Москва*

gmalkov@icp.ac.ru

Пултрузия это перспективный и высокопроизводительный метод получения деталей с постоянной поперечной структурой на основе полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных непрерывными наполнителями различных типов. Пултрузионная технология производства ПКМ обладает высокой степенью гибкости (в отношении применяемых материалов, структуры, конструкции изделий), наукоёмкости и относится к категории инновационных. В настоящее время пултрузия освоена лишь в ограниченном числе технологически развитых государств, где весьма успешно используется для производства ответственных изделий, обладающих высокой удельной прочностью и жесткостью, для авиационной и ракетно-космической техники, для нужд автомобильной индустрии, машиностроения и строительства.

Актуальной задачей, решению которой посвящена данная работа, является разработка связующего, позволяющего получать пултрузионные профили с возможностью эксплуатации при температурах 150^{o}C и выше, что подразумевает необходимость сочетания быстрого отверждения полимерного связующего (за время нахождения пропитанных волокон внутри фильеры) и сохранения его технологичности. Проведен анализ влияния каждого из компонентов использующегося на практике термореактивного эпокси-винилэфирного связующего на температуру стеклования и кинетику отверждения, проведена замена эпоксиднодиановой смолы ЭД-20 на тетрафункциональную ЭХД, модифицирована система отверждения, что в итоге позволило разработать состав, отвечающий требованиям.

Работа выполнена по теме Государственного задания № АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФиМХ РАН.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CARBON AEROGEL ELECTRODES: DEPENDENCE ON SYNTHESIS TEMPERATURE

Malkova A.N.[1], Sipyagina N.A.[1], Dobrovolsky Y.A.[2], Ukshe A.E.[2], Konev D.V.[2], Baranchikov A.E.[3], Ivanov V.K.[3], Lermontov S.A.[1]

[1]*Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

[2]*Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

[3]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

malkova@ipac.ac.ru

The most promising new carbon materials are carbon aerogels (C-AGs) (3D-network of nanoscale particles) due to their excellent properties. For practical use in supercapacitors, carbon materials should have a large specific surface area and low electrical resistance of both the electrode material itself and the electrolyte in the pores as critically important characteristics.

A series of carbon aerogels (C-AGs) was prepared by the pyrolysis of resorcinol-formaldehyde aerogels at 700–1100°C, and their texture and electrochemical properties were determined. The specific surface area of C-AGs is practically independent from annealing temperature (700–760 m^2/g,) and practically doubles the S_{sp} of initial RF-aerogel. C-AGs have a highly porous structure with 50–300 nm and 5–15 nm pores and the change of the pyrolysis temperature did not noticeably affect the samples' microstructure. Electronic conductivity of the materials investigated grew linearly from 0.4 to 4.46 S/cm with an increase of the pyrolysis temperature. The specific capacitance of electrode material based on C-AGs reached 100 F/g in sulfuric acid and could be realized at a 2 A/g charge-discharge current, which makes it possible to use carbon aerogels as electrode materials.

The authors also believe that the observed dependence of the electrical and electrochemical parameters on the aerogel pyrolysis temperature was associated with poor grain boundary contacts in aerogels obtained at temperatures below 1000 °C. Thus, in spite of the higher specific capacitance of low-temperature samples, aerogels, obtained by high-temperature pyrolysis, should be used to develop supercapacitors, since the best contact between aerogel nanoparticles greatly improves the important temporal and power parameters of the electrode.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 19-73-20125).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ

Матвеев Е.С., Алябышева И.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

Egor.Matveev@urfu.ru

Поиск технологий альтернативного получения энергии вместо традиционных источников формирует определенные задачи химического материаловедения. Перспективной является водородная энергетика, подразумевающая преобразование химической энергии в электрическую с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Функциональной частью ТОТЭ является протонпроводящая мембрана. Известный класс материалов для мембран – перовскитоподобные сложнооксидные материалы. Структурные вакансии кислорода определяют возможность возникновения протонных дефектов и протонной проводимости. Исследователи сфокусированы на поиске материалов с улучшенными свойствами.

Метод гетерогенного допирования, то есть создание композитов, позволяет варьировать физико-химические свойства электролитов.

В настоящей работе исследованы электрические свойства эвтектических составов в квазибинарных системах $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 и $Ba_2In_2O_5$–$Ba_4In_6O_{13}$.

Для системы $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 получены кривые охлаждения серии гетерогенных образцов (от 10 до 50 мол.% гетерогенной добавки). С помощью треугольника Таммана определен эвтектический состав – $0.754Ba_2In_2O_5 \cdot 0.246Ba_2InNbO_6$ (I). Эвтектический состав в системе $Ba_2In_2O_5$–$Ba_4In_6O_{13}$ описан в литературе и отвечает формуле $0.77Ba_2In_2O_5 \cdot 0.33Ba_4In_6O_{13}$ (II).

Композиты получены *in situ* при одновременном твердофазном синтезе компонентов с последующей обработкой при температуре ниже эвтектической ($T_{обр}$=1300^{o}C). Установлено увеличение плотности керамики на основе композитов: для образца I относительная плотность достигает 83%, для образца II – 99.99%, что выше значений относительной плотности индата бария $Ba_2In_2O_5$. Для композита I проводимость при 400^{o}C в сухой атмосфере достигает $2.1 \cdot 10^{-5}$ Ом, для II при 500^{o}C – $5.5 \cdot 10^{-7}$ Ом, , что, соответственно, выше на 1 и 1/3 порядков величины по сравнению с $Ba_2In_2O_5$.

Таким образом, установлено наличие композиционного эффекта проводимости для эвтектических составов в системах $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 и $Ba_2In_2O_5$–$Ba_4In_6O_{13}$ с температурой обработки 1300^{o}C, что ниже $T_{эвт}$; показана перспективность метода гетерогенного допирования.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИИ НАНОПОРОШКА $РЗЭ_xMg_{01-x}Al_2O_4$ С ЦЕОЛИТОМ HZSM-5 В ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ ТОЛУОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА

Махмудова Н.И., Ильяслы Т.М., Мамедов С.Э.

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, г.Баку

natavan.maxmudova@mail.ru

Композиционные материалы на основе магний-алюминиевой шпинели широко применяют в металлургии, радиотехнике, в химическом производстве, получении пигментов и каталитических композиций. Традиционный способ получения цеолитных катализаторов путем пропитки их водными растворами соответствующих солей, с последующим прокаливанием не приводит к образованию высокодисперсных активных фаз на поверхности катализатора. Наиболее перспективным направлением является получение каталитических композиций путем смешения нанопорошков магний-алюминиевой шпинели допингированных редкоземельными металлами (РЗЭ) с высококремнеземным цеолитом ZSM-5.

Цель настоящей работы синтез нанопорошков состава $РЗЭ_xMg_{1-x}Al_2O_4$ щпинельной структуры и изучение их каталитических свойств в композиции с цеолитом HZSM-5 в диспропорционировании толуола и этилбензола.

Нанопорошки состава $РЗЭ_xMg_{01-x}Al_2O_4$ были получены методом горения. В качестве исходных реагентов использовали нитраты магния, алюминия и РЗЭ (Ce,Ho), диэтилмалонат и гидразин моногидрат. После прокаливания аморфного порошка при температуре 1000 ^{0}C получали наноразмерные порошки (30-33 нм) $РЗЭ_xMg_{1-x}Al_2O_4$. Катализаторы готовили сухим смешиванием нанопорощка $РЗЭ_xMg_{1-x}Al_2O_4$ с Н-формой цеолита ZSM-5.

Установлено, что введение нанопорошка в количестве 1,0-10,0 мас. % в состав HZSM-5 оказывает промотирующее влияние на его диспропорционирующую активность при превращении толуола и этилбензола.В результате модифицирования происходит также увеличение пара-селективности катализатора. Каталитическая композиция проявляет более высокую селективность по целевым продуктам. Селективность по сумме бензол + диэтилбензол составляет 95,5-98,9 %. При конверсиях толуола и этилбензола равном 20,3-25,5% максимальная селективность по п-ксилолу (77,3%) и п-диэтилбензолу (79,5%) наблюдается на каталитической композиции содержащем 5,0 мас.% $РЗЭ_xMg_{1-x}Al_2O_4$.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА ИХ СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Мельник Е. А.[1,2], *Сысолятина А. А*[1], *Щербинин П.А.*[1],

Холмогорова А. С.[1], *Осипова В. А.*[3]

[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

[2]*Уральский НИИ метрологии, Екатеринбург*

[3] *ИОС УрО РАН, Екатеринбург*

ea-melnik@mail.ru

Сорбцию серебра (I) проводили из многокомпонентных растворов в статическом и динамическом режимах на тиокарбамоилированных аминопропилполисилсесквиоксане (ТКАППСС-1,39) и аминоэтиламино-пропилполисилсесквиоксане (ТКАЭАППСС-3,47). Количественное извлечение серебра (I) на ТКАППСС-1,39 происходит в диапазоне pH от 0 до 7, а на ТКАЭАППСС-3,47 – при pH от 0 до 10. Причиной расширения диапазона pH в случае ТКАЭАППСС-3,47 является присутствие этильного фрагмента в структуре поверхностных групп, что приводит к возникновению хелатного эффекта. Изменение структуры поверхностных групп способствует повышению значения сорбционной емкости по серебру (I) с 1,2 до 1,9 ммоль/г (в статических условиях); динамической сорбционной емкости до проскока ионов серебра с 0,05 ммоль/г до 0,12 ммоль/г, а также полной динамической сорбционной емкости по ионам серебра с 0,13 ммоль/г до 0,17 ммоль/г. Степень десорбции серебра (I) сернокислыми растворами тиомочевины составляет 80–90 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030"

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ZSM-5 В ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩНИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА

Мирзалиева С.Э.[1], Ахмедова Н.Ф.[1], Мамедов Э.С.[2]

[1]*Бакинский Государственный Университет*

[2]*Бакинский филиал Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова*

Традиционный процесс термического пиролиза углеводородного сырья не удовлетворяет все возрастающему потреблению низших олефинов C_2C_4. Перспективное направление совершенствования процесса получения низших олефинов является применение катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5. Одним из возможных способов повышения селективности катализаторов по олефинам C_2-C_4 является регулирование их кислотных свойств путем термопаровой обработки.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий ТПО цеолита типа ЦВМ на его кислотные и каталитические свойства в превращении газоконденсата в олефиновые C_2-C_4.

Для исследования влияния ТПО образцы цеолита НЦВМ (SiO_2/Al_2O_3=33) были подвергнуты в течение различного времени паром при 550^0C (2,5 и 10ч) и 700^0C (2 и 5 ч).

На образцах НЦВМ, подвергнутых ТПО (550^0C) от 2 до 10 ч наблюдается уменьшение выхода газа с 76,8% до 72,3%, возрастание выхода жидких продуктов с 19,0 до 26,0%. Однако, при этом происходит увеличение содержания олефинов C_2-C_4 в газе с 55,2% до 62,5%. ТПО цеолита приводит к уменьшению содержания ароматических углеводородов в жидком продукте с 68,9% до 36,1%, а также существенно снижает образование кокса на поверхности катализатора. Содержание кокса снижается с 4,2% до 1,5%. Увеличение продолжительности ТПО цеолита при 700^0C до 5ч существенно снижает выход газа и олефинов C_2C_4. Наиболее оптимальным условием является ТПО цеолита при 700^0C в течение 2ч. На этом образце при температуре реакции 650^0C и объёмной скорости сырья $2ч^{-1}$ выход газа составляет 70,4%, а содержание олефинов C_2C_4 достигает 63,3%. Катализатор, прошедший такую обработку ТПО в течение 50 часов работы не теряет свою первоначальную активность.

Установлено, что в результате ТПО происходит уменьшение силы и концентрации сильных бренстедовских центров, и образование новых льюисовских кислотных центров умеренной силы, что способствует возрастанию выхода низших олефинов C_2C_4 при термокаталитическом превращении газоконденсата.

ГИДРИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ ВОДОРОДОМ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА $NiCuMo/SiO_2$

А.В. Мирошникова[1,2], А.С. Казаченко[1,2], А.М. Скрипников[1,2], Ю.Н. Маляр[1,2], Б.Н. Кузнецов[1,2], О.П. Таран[1,2]

[1]*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

[2]*Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Лигноцеллюлозная биомасса является возобновляемым экологически безопасным сырьем при получении разнообразных химических продуктов. Традиционные промышленные технологии ориентированы на переработку целлюлозной составляющей древесной биомассы, при этом лигнин является одним из основных компонентов биомассы и потенциальным источником ценных ароматических веществ [1].

Каталитическое восстановительное гидрирование является перспективным методом переработки лигноцеллюлозной биомассы, который позволяет осуществить ее фракционирование с получением низкомолекулярных продуктов из лигнина при сохранении основной части целлюлозы [2].

В данной работе изучено влияние бифункционального катализатора $NiCuMo/SiO_2$ на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов гидрирования древесины пихты водородом при температуре 250 °С в среде этанола.

Установлено, что катализатор $NiCuMo/SiO_2$ увеличивает, выходы жидких продуктов, содержащих до 37,8 мас. % мономеров и димеров, среди которых преобладают 4-пропанолгваякол и 4-пропилгваякол. Твердый продукт каталитического гидрирования древесины пихты содержит – 73,2 мас.% целлюлозы.

Получаемая МКЦ имеет широкое применение в фармацевтической, пищевой, промышленности, а метоксифенолы могут использоваться в качестве компонентов моторных топлив.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00250.

Список литературы:

1. Miroshnikova, A. V.; Kazachenko, A. S.; Kuznetsov, B. N.; Taran, O. P. Catalysis in Industry 2022, 14 (2), 231-250. doi: 10.1134/S2070050422020052.
2. Kuznetsov, B. N.; Sharypov, V. I.; Baryshnikov, S. V.; Miroshnikova, A. V.; Taran, O. P.; Yakovlev, V. A.; Lavrenov, A. V.; Djakovitch, L. Catalysis Today 2021, 379, 114-123. doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.048.

PLANT-DERIVED MICROCRYSTALLINE, MICROFIBRILAR AND NANOCELLULOSES. A SHORT REVIEW

Kotelnikova N.E.[1], Mikhailidi A.M.[2]

[1]*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg*

[2]*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg*

amikhailidi@yahoo.com

"Nano" is today's scientific buzzword. But what is nanocellulose (NC), how is it made, what can it do, and why wasn't it used before [1]? These questions were raised long ago, in the early 1980s. We're going to present a short review to answer them.

Cellulose in plants is comprised of millimeter-size fibers made up of consecutively smaller macro- and microfibers that contain microfibrils of nanometer sizes and form the basic building blocks of cellulose from all resources.

Nanocellulose is the novel form of the natural plant-derived material. The history of NC production began in early 1970s. Firstly, microfibrillated cellulose (MFC) was prepared with a homogenization of pulp. The sequence of this was the obtaining pulp mulch while the cell walls have broken down the microfibers and liberated the desired nanofibrils. The separated nanosized microfibrils have vast surface areas and strong bonding, resulting in new products with essentially improved strength and performance characteristics. Nowadays, NC is produced with a multi-step strategy, involving a series of purification processes followed by mechanical treatments and bacterial/chemical modifications on the cellulose pulp. Depending on the process, these resulted in micro- and/or nanometer-sized particles of cellulose, namely, cellulose nanofibrils (CNFs), cellulose nanocrystals (CNCs) and nanocellulose/micronanocellulose [2].

For the decades, our research group in the Institute of Macromolecular Compounds RAS have studied microcrystalline cellulose (MCC) with "level-off" DP, which is a special issue among powder celluloses. MCC could be prepared with a mild acid hydrolysis without costly grinding equipment. A unique ability to form stable gel-like dispersions in the solvents have revealed the features of supramolecular structure and surface morphology. This ability has boosted the internal surface, accessibility of OH-groups and high reactivity [3]. Features of each of all celluloses, pros and cons will be comparatively evaluated.

References

[1] Turbak, A.F. Birth of Nanocellulose. Special report. TAPPI 2013, www.tappi.org.

[2] Battista O.A. Microcrystalline Polymer Science. USA: McGraw-Hill Inc. 1975. 208 p.

[3] Kotelnikova N.E., Fengel D., Kotelnikov V.P. The week bonds and reactivity of cellulose, Abstr. Intern. Conf. «Cellucon 94», 1994, Bangor, UK, p. 25.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Мокрушин А.С.[1], *Нагорнов И.А.*[1], *Симоненко Н.П.*[1], *Симоненко Е.П.*[1], *Кузнецов Н.Т.*[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

artyom.nano@gmail.com

При использовании набора разнооброазных методов синтеза получены различные полупроводниковые наноструктуры на основе ZnO, TiO_2, SnO_2 и др., а также нанокомпозиты, декорированные благородными металлами и полупроводниковыми оксидами. Для формирования полученных газочувствительных покрытий на специальных датчиках разработаны аддитивные методы толсто- и тонкопленочной печати. У полученных таким образом газовых сенсоров изучены особенности чувствительности сформированных покрытий к различным анализируемым газам (O_2, NO_2, H_2, CO, NH_3, H_2S, бензол, ацетон и этанол) в зависимости от химического и фазового состава, микроструктуры. Получены лабораторные прототипы газочувствительных рецепторов, готовых для промышленного и масштабируемого производства газоизмерительных устройств.

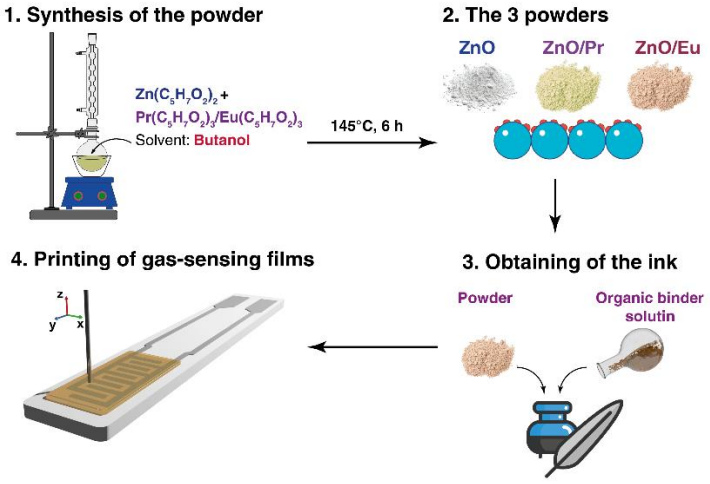


Рис. 1. Схема синтеза газочувствительных материалов на основе ZnO и нанесения покрытий на специальные датчики

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-2276.2022.1.3

1. A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, E.P.. Simonenko et. al. , **«Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity»**, *Applied Surface Science*, 2022, Vol. 589, pp. 152974, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152974

МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

Моренко И.В., Елисеева Е.А., Исаева И.Ю., Остаева Г.Ю.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва

ivmorenko@gmail.com

Во многих отраслях современной промышленности (химической, пищевой и т.д.) всё более активное применение находят нанокатализаторы, в том числе медно-никелевые. В дополнение к размерным эффектам, синергетический эффект между двумя металлами и большая площадь поверхности (по сравнению с монометаллическими наночастицами) являются основными причинами повышенной каталитической активности биметаллических наночастиц. В данной работе использован подход к созданию полимер-металлических нанокомпозитов путем псевдоматричного синтеза медно-никелевых наночастиц в растворах полимера. В результате нековалентного взаимодействия между макромолекулой полимера и наночастицей образуется комплекс, что приводит к экранированию поверхности частицы и прекращению её роста. Формирование защитного макромолекулярного экрана на поверхности растущих наночастиц происходит при определенном размере последних. Это обеспечивает узкое распределение частиц по размерам, их малый средний диаметр и высокую агрегативную устойчивость. Медно-никелевые наночастицы получали восстановлением солей меди и никеля (0,01 - 0,02 моль/л) трет-бутиламин-бораном (0,2 моль/л) в водном растворе поли-N-винилпирролидона (ПВП). Методами ПЭМ, ПРЭМ, ЭРМ и РФА исследовали золи и осадки (после отделения супернатанта центрифугированием). Установлено, что в золе содержатся и образуют дендритную микроструктуру частицы размерами 20-80 нм, связанные в цепочки. ПРЭМ изображения свидетельствовали о том, что наночастицы, выглядящие округлыми, представляют собой конгломераты более мелких кристаллитов, размеры которых находятся в диапазоне 5-10 нм. Частицы состоят из кристаллитов Cu_2O и CuO, к поверхности которых присоединены кристаллиты NiO. Осадки, полученные после центрифугирования, состоят из конгломератов частиц размерами более 200 нм. РФА показал, что конгломераты состоят из кристаллитов гцк-Cu, Cu_2O, м-CuO и гцк-NiO. По данным ПЭМ, электронной дифракции и ЭРМ внешние слои кристаллитов – оксиды меди и никеля. Размеры кристаллитов достигают 20 нм (в 2-4 раза больше, чем размеры кристаллитов в наночастицах золя). Кристаллиты Cu_2O в основном занимают внутреннюю часть наночастиц, а м-CuO – внешнюю. Результаты РФА показали, что внутри конгломератов находятся частицы гцк-Cu, образуя «ядро».

РАЗРАБОТКА «ЗЕЛЕНЫХ» ИНГИБИТОРОВ ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Носов В.В.

ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа

nosovvv-ufa@bnipi.rosneft.ru

В настоящее время для борьбы с образованием техногенных газовых гидратов при добыче нефти используют термодинамические и кинетические ингибиторы газогидратообразования, смещающие равновесие гидратообразования в сторону более низких температур и более высоких давлений [3]. Общемировая тенденция в области управления гидратообразованием развивается в направлении создания экологически безопасных ингибиторов газогидратообразования.

В настоящей работе исследовано влияние полисахаридов – натриевой карбоксиметилцеллюлозы, декстрана, арабиногалактана и их композиций с одноатомными спиртами и гликолями на процесс газогидратообразования с целью разработки новых «зеленых» низкодозируемых кинетических ингибиторов газогидратообразования для нефтегазовой промышленности. Ингибирующую газогидратообразование способность полисахаридов и их растворов исследовали в условиях квазиравновесного термодинамического эксперимента в изотермических условиях (24.5 ºС). Эффективность определяли сравнением с широко применяемым термодинамическим антигидратным реагентом метанолом. В качестве газогидратообразующей модельной среды использовали смесь газов, состав которой соответствовал составу нефтяного газа.

Найдены композиции полисахаридов с термодинамическими ингибиторами (диэтиленгликоль и др.), при применении которых образование гидратов происходит при более высоких давлениях: перепад давления возрастал по сравнению с перепадом давления при применении компонентов композиции, взятых в индивидуальном виде в той же концентрации. Разработанные ингибиторы газогидратообразования по ингибирующему эффекту превышают эффективность метанола и диэтиленгликоля в 5-7 раз. Так как с повышением дозировки реагентов увеличивался перепад давления газогидратообразования и снижалась скорость формирования газогидратов по механизму действия исследуемые композиции можно отнести как к термодинамическим, так и кинетическим ингибиторам.

Полученные ингибиторы газогидратообразования обладают низкой кинематической вязкостью (не более 500 мм^2/с при минус 40 ºС) и температурой застывания не выше минус 50 ºС.

НОВЫЕ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ АКРИЛАТА

Обревко В.О.[1], Орган В.М.[2], Погорелая Л.А.[3], Таболина Ю.С.[4], Тростин Г.Ю.[4], Хименко Л.Л.[1], Курбатов В.Г.[2,5], Арасланкин С.В.[3], Мелихова Е.В.[4], Фарафонова О.В.[4], Сорин Е.С.[5], Баймуратова Р.К.[5]

[1]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь*

[2] *Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

[3] *Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва, Саранск*

[4] *Липецкий государственный технический университет, Липецк*

[5] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

vlada1720@bk.ru

Сегодня использование самовосстанавливающихся полимеров, способных восстанавливать свои первоначальные свойства и функции, дает возможность решить множество проблем, связанных с изнашиванием полимерных изделий под воздействием механических нагрузок или окружающей среды. Однако существует ряд проблем таких как: интеграция в единое устройство и способность к самовосстановлению без внешнего воздействия, решение которых способствовало коммерциализации таких систем [1] [2].

Впервые с использованием синтезированного хелатирующего лиганда 4-фенил-2,2 ′: 6 ′, 2 ″ -терпиридина были получены новые металлосодержащие мономеры – фенилтерпиридина акрилата никеля и циркония. Свободнорадикальной сополимеризацией полученных металлокомплексов с акриловой кислотой (АК) и акриламидом (АМ) были получены тройные сополимеры различного соотношения. Для сформированных образцов пленок сополимеров был проведен ИК анализ методом нарушенного полного внутреннего отражения, ДСК, ТГА и РФА анализы, а также осуществлена характеризация с помощью УФ спектроскопии. Полученные системы рассматриваются в качестве перспективных систем с потенциальными возможностями к самовосстановлению. В рамках этого утверждения оценка эффективности заживления была проведена путем сравнения значения прочности на разрыв зажившего образца с исходным. Согласно предварительным исследованиям наблюдалось уменьшение восстанавливающихся свойств с уменьшением содержания акриламида.

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

[1] G. I. Dzhardimalieva, B.C. Yadav, S. Singh & I.E. Uflyand, Dalton Trans., 2020, 49, 3042-3087

[2] B. O. Okesola and D. K. Smith, Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 4226–4251

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННОЙ ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Огородников В.Э.[1,2], Соломевич С.О.[1], Едчик А. В.[2], Пристромова Ю. И.[1], Белькевич А.М.[2], Юркштович Т.Л.[1,2], Бычковский П.М.[1,2]

[1]НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск

[2]Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие УНИТЕХПРОМ БГУ, Минск

aharodnikau.u@gmail.com

Окисленная целлюлоза обладает рядом свойств, таких как биодеградируемость, гемостатическая активность, антибактериальное действие по отношению к ряду грамположительных и грамотрицательных бактерий, хорошая сорбционная способность и др. Сочетание этих свойств позволяет использовать окисленную целлюлозу в различных биомедицинских приложениях, таких как тканевая инженерия, заживление ран и доставка лекарств. Фосфорилирование окисленной целлюлозы потенциально может увеличить скорость деградации материала, а также улучшить его сорбционные свойства и пролонгировать время высвобождения лекарств. Цель работы - синтез фосфорилированных окисленных целлюлоз с различными степенями окисления и фосфорилирования и ее анализ.

Для фосфорилирования использовали хлопковую целлюлозу, а также окисленные целлюлозы с содержанием карбоксильных групп 5,5 и 18,7 %. Образцы модифицировали при помощи растворов оксида азота (IV) и смеси трибутилфосфата, ортофосфорной кислоты и оксида фосфора (V) в случае окисления и фосфорилирования, соответственно. При помощи ИК-спектроскопии подтверждено образование как карбоксильных, так и фосфатных групп полисахарида. Исследовано влияние степеней окисления и времени фосфорилирования на следующие свойства полисахарида: набухание и деградация *in vitro*. Установлено, что увеличение степени окисления целлюлозы уменьшает скорость образования фосфорных эфиров. Это связано с тем, что при увеличении степени окисления образца в нём остаётся меньше первичных гидроксилов, наиболее активных при этерификации. Максимальное содержание фосфора в синтезированных фосфатах составило 4,0, 2,4 и 2,5 ммоль/г в случае исходной, сильно- и слабоокисленной целлюлоз. Так же установлено, что что увеличение степени фосфорилирования, как и для сильноокисленных фосфатов, ускоряет процесс деградации. А набухание фосфорилированных окисленных образцов сопоставимо между собой, а для не окисленных выше.

Результаты данной работы – первый шаг для дальнейшего изучения физико-химических свойств и потенциального использование полученных образцов в качестве основы для создания противоопухолевых препаратов.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОСТОРБАБОТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Остаева Г.Ю., Елисеева Е.А., Исаева И.Ю., Моренко И.В.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва

galinaostaeva@mail.ru

Рассмотрено влияние высокотемпературной обработки на строение и морфологию медьсодержащих частиц, полученных восстановлением хлорида меди трет-бутиламин-бораном в присутствии поли-N-винилпирролидона (ПВП) и без него. Полученные образцы исследовали методами ТГА, СЭМ с определением элементного состава. В отсутствие ПВП образуются достаточно большие осколки материала, представляющие собой оксид меди Cu_2O. В присутствии полимера образуются золи меди (золи нанокомпозитов, так как частицы золей состоят из наночастиц металла и макромолекул) с размером частиц около 7 нм. Осадки, полученные после отделения дисперсной фазы от супернатанта, состояли из частиц (100% кубической фазы Cu_2O) правильной сферической формы размером 100 – 200 нм. Термическую обработку (20 – 1000 °C) проводили в режиме программированного нагрева в потоке аргона. Результаты нагрева образцов показали резкое изменение их структуры, а также неожиданное изменение состава. Установлено, что изменение фазового состава и восстановление Cu_2O в Cu начинается после 300 °C. Было сделано предположение, что причиной восстановления оксида может быть стабилизатор. Для исключения возможного влияния остаточного восстановителя были также исследованы образцы, полученные методом электрохимического восстановления. Высокотемпературная обработка частиц, синтезированных электролизом в отсутствие ПВП, привела лишь к видимому расплавлению частиц без увеличения доли нульвалентной меди, признаков процессов восстановления не обнаружено. Частицы, полученные в присутствии ПВП, имели более сферическую форму, происходило высокотемпературное восстановление оксидов. После нагрева образцов, синтезированных без макромолекул ПВП, их элементный состав практически не изменился, в то время как образцы, синтезированные в присутствии макромолекул, показали уменьшение содержания кислорода (до ~ 3 – 4 % масс.) и увеличение доли меди (до ~ 90% масс.). Эти данные говорят о том, что макромолекулы ПВП действительно участвуют в процессе восстановления меди при высоких температурах.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO_2

Ощепкова Т.Е., Аверкина А.С., Кондрашова Н.Б.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

oshcepkova@ya.ru

Гибридные порошковые материалы AgI-SiO_2 (ГПМ AgI-SiO_2), предназначенные для борьбы с низкими облаками и теплыми/переохлажденными туманами, получали методами пастоформирования и гидротермального темплатного синтеза. Определено, что использование высокодисперсного диоксида кремния в качестве инертной матрицы способствует кристаллизации целевой льдообразующей фазы β-AgI (*Iodargyrit*e). Эффективность осадкопреобразующего реагента рассматривается с позиции сохранения β-AgI (*Iodargyrite*), так как эта модификация наиболее близка по структуре к кристаллической решетке льда. Поскольку порошковый материал доставляется в перенасыщенную влагой область, в основном, в составе пиротехнических изделий, где температура горения >1000^{o}C, а AgI, полученный по традиционной технологии, разрушается при температуре 554 °C, получение новых осадкопреобразующих реагентов на основе β-AgI, обладающих повышенной термоустойчивостью, является актуальной задачей.

С этой целью были проведены исследования термического поведения образцов ГПМ AgI-SiO_2, полученных по предложенным технологиям. Методами термического анализа определено, что на ДСК-кривых образцов ГПМ AgI-SiO_2 при нагревании до 1000 ^{o}C отсутствуют пики T=554^{o}C, соответствующие плавлению AgI. Также в исследуемых образцах наблюдается выраженное уменьшение величины пиков перехода кристаллических структур AgI γ→β (136 ^{o}C) и β→α (147 ^{o}C) вплоть до их полного отсутствия в образцах, полученных методом гидротермального синтеза.

Исследование термической устойчивости ГПМ AgI-SiO_2 методом рентгенофазового анализа показало, что после высокотемпературного воздействия до 1000 ^{o}C в составе синтезированных образцов сохраняются кристаллические структуры иодида серебра, в том числе и целевая β-форма. Определено, что после высокотемпературной выдержки все рассматриваемые в работе образцы ГПМ AgI-SiO_2 сохраняют порошковую консистенцию в отличие от технического иодида серебра, который разлагается с возгонкой йода, в результате чего остается расплав металлического серебра.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

СОЗДАНИЕ НОВОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ГРАЖДАНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ватуева О.Б., Крестовский А.Н., Малкова Н.В., Павлова Е.Е., Колиненко К.А.

ФГУП «ФЦДТ «Союз», Московская область, Дзержинский

fcdt-otd16@mail.ru

В рамках диверсификации перед предприятиями оборонно-промышленного комплекса поставлена задача увеличения выпуска высокотехнологичной востребованной продукции гражданского назначения. В частности, в гражданском секторе экономики нашли широкое применения энергетические конденсированные системы, основными направлениями использования, которых являются пожаротушение, взрывоподавление, градобойные системы, фейерверки и др.

В ФГУП «ФЦДТ «Союз» впервые разработан экологически безопасный низкотемпературный газогенерирующий полимерный материал (твердое топливо) для систем автономного пожаротушения, предназначенных для тушения пожаров классов А и В с помощью установки пожаротушения автономной твердотопливной. В основу работы установки положен принцип вытеснения из емкости огнетушащего вещества под давлением, создаваемым при срабатывании твердотопливного газогенератора.

Разработанное низкотемпературное газогенерирующее твердое топливо по сравнению с существующими аналогами обладает экологической чистотой состава и продуктов сгорания, низкой температурой продуктов сгорания (1500 К при 4 МПа), высоким уровнем газопроизводительности, низким содержанием конденсированной фазы.

Увеличение объема генерируемого газа на 18 % по сравнению с аналогом штатного топлива, снижение содержания к-фазы в продуктах сгорания на 36% и одновременное снижение температуры горения до 1500 К при 4 МПа достигается введением охладителя – азодикарбонамида ($C_2H_4N_4O_2$, ΔH^o_f= -602,26 ккал/кг), разлагающегося с эндотермическим эффектом. Введение фторопласта Ф-4 и оксида титана позволяет улучшить баллистические характеристики топлива – снизить минимальное давление воспламенения и увеличить скорость горения. В качестве катализатора горения применяется железо щавелевокислое, которое обеспечивает требуемый уровень скорости горения. Топливо изготавливается и перерабатывается по существующей технологии производства топлив, а именно смешением всех компонентов «сухим» способом с последующим формованием смеси в элементы необходимых размеров и конфигурации по гидропрессовой или шнековой технологиям.

МЕТОД ALTEQ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСОВ

Палько Н.Н., Гришина М.А.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск

palkonn@susu.ru

Важной частью структурных исследований является изучение конформационных состояний хиральных металлорганических комплексов. Одним из подходов теоретического определения конформационных состояний структур является исследование электронного плотности комплексов. В настоящей работе использован оригинальный метод AlteQ[1] для анализа электронной плотности конформеров в фрагменте кристалла. Для оценки конформационных состояний, был рассмотрен осмиевый кластер с морфолиновым фрагментом, полученный реакцией карбонильного комплекса с морфолином, в результате которой образуются ротамеры[2]. Конформационный анализ с шагом 15° выполнен для кластера, находящегося в центре фрагмента [3x3x3]. Расчет 3D карт электронной плотности для каждого конформера осуществлен методом AlteQ. В результате были получены значения электронной плотности, характеризующие перекрытия электронных облаков конформера с его окружением, а также значения коэффициента комплементарности[3], который эффективно описывает соотношение вкладов электронной плотности кластера и его соседей в m-й точке молекулярного пространства. Визуализация m-точек с помощью Mercury 3.9, позволила определить комплементарное поле электронной плотности «кластер – окружение» (Рис. 1, комплементарное поле, выделено зеленым).

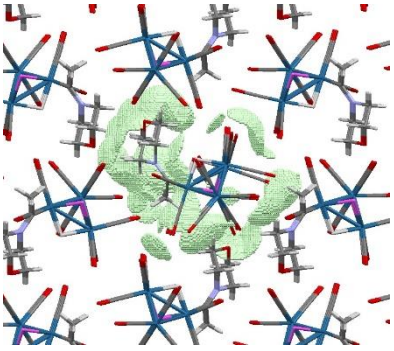


Рис. 1 Комплементарное поле кластера

Установлено, что метод хорошо показывает различия, связанные с конформационным состоянием кластера, содержащего металлы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант FENU 2020-0019.

[1] Potemkin V.A., Grishina M.A. Journal of Computer-Aided Molecular Design. 2008.
[2] Savkov B.Y. et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2021.
[3] Potemkin V., Grishina M. Life. 2021.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТ С НАНОЧАСТИЦЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

Палько Н.Н., Гришина М.А.

Южно-Уральский государственный университет

(Национальный исследовательский университет), Челябинск

palkonn@susu.ru

С широким применением диоксида титана растет необходимость понимания природы взаимодействия аминокислот с поверхностью наночастиц. С целью установления особенностей взаимодействия аминокислот с наночастицами TiO_2 сферической формы, для 18 цвиттер-ионов аминокислот и наносферы $Ti_{173}O_{346}$, проведено построение комплексов «аминокислота – TiO_2» алгоритмом MOPS[4] с неявным учетом влияния растворителя (рис. 1). Энергии комплексов рассчитаны в рамках модели MERA[5]. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными значениями адсорбции аминокислот на TiO_2[6]. В результате были установлены основные межмолекулярные взаимодействия, влияющие на стабильность комплексов. Определено, что взаимодействие всех аминокислот с поверхностью осуществляется через депротонированную аминогруппу адсорбата и кислород наночастицы. Степень участия аминогруппы в водородных связях влияет на общую энергию комплекса и адсорбцию алифатических аминокислот. Установлено, что для полярных аминокислот кроме водородной связи между аминогруппой и кислородом наночастицы, наблюдается образование O...Ti контакта. Внутримолекулярные контакты добавляют стабильности системе. Для неполярных и заряженных аминокислот значительным оказывается рост точек контакта аминокислоты с наночастицей. В случае ароматических аминокислот на стабильность комплексов влияет образование взаимодействия π…Ti между ароматической системой и поверхностью.

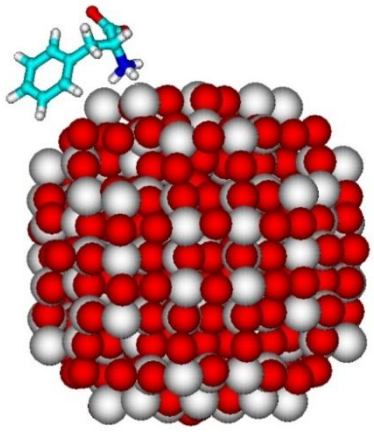


Рис. 1. Строение комплекса «Phe - TiO_2»

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант FENU 2020-0019.

[4] Potemkin V., Palko N., Grishina M. Solar Energy. 2019.
[5] Palko N., Potemkin V., Grishina M. New Journal of Chemistry. 2020.
[6] Shchelokov A. and al. Langmuir. 2019.

ПОДГЛАЗУРНОЕ ДЕКОЛИРОВАНИЕ ФАРФОРО-ФАЯНСОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Папулова Г.Н.[1], Квасников М.Ю.[2]

[1]*Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва*

[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

papulova_galina@mail.ru

Актуальность темы. Одной из основных проблем традиционного способа деколирования керамики является присутствие третьего низкотемпературного обжига (760-790^{0}С), что экономически менее выгодно [1;2]. Покрытие имеет недостаточный блеском и разлив глазури.

Цель исследования. Разработать многоцветное подглазурное деколирование с использованием клеющих мастик, являющихся коллоидными растворами органических соединений, минеральных добавок и воды.

Задачи исследования. Приготовление клеющих мастик, как с водорастворимыми полимерами,так и с растворами полимеров в органических растворителя или их смеси с последующим нанесением на пористые изделия.

Основная часть. Были использованы в клеющих мастиках различные органические растворители лаковой пленки деколи с учетом их параметра растворимости,токсичности и ПЭК пленкообразователя полибутилметакрилата БМК-5.(ПЭК 340Кдж/м^3, параметр растворимости σ=17,6.) или водного раствора Na-КМЦ (σ=21,5-23,5) [3]. Например, изопропанол(σ=28,0) с водным раствором Na-КМЦ (σ=21,5-23,5) смешивается лучше,чем скипидар (σ=17,0) – для него большое различие в параметрах совместимости). Для улучшения адгезии пигментов использовали сухие минеральные добавки, как каолин, кварц и флюсующие вещества. Адгезию пигментов оценивали по отсутствию растрескивания пигментной пленки (визуально). Контроль степени растворения лаковой пленки осуществляли органолептически. Блеск глазури после высокотемпературного обжига (1140-1160 град.) оценивали на блескомере.

Заключение. Разработан оптимальный состав клеющей мастики и установлена возможность подглазурного деколирования пористого фаянса.

1. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий - М:Стройиздат,1984,334с.

2. .Щепочкина Юлия Алексеевна. Патент РФ2322405.(20.04.2008)

3. Охрименко И.С., Верхоланцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Учебное пособие для Вузов. –Л:Химия,1978, 392 с.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА, НА ИХ ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ

М.В. Перепада, В.Ю. Сеничев, А.И. Слободинюк, А.В.Савчук.

Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь.

Mari.perepada@mail.ru

В работе рассматривались образцы полиуретанов и полиуретанмочевин на базе олигоэфира ПЭ (этиленгликольадипинатдиол с ММ 1000, 2000 и 3500), изофорондиизоционата, и 4,4’-метилен-бис-(о-хлоранилина).

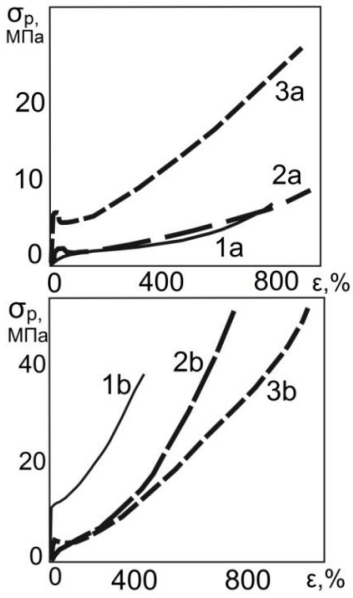


Рис.1 Зависимость напряжения от относительной деформации для образцов на базе ПЭ-1000 (1a, 1b), ПЭ-2000(2a, 2b) и ПЭ-3500 (3a, 3b), отвержденных ПЭ (a) и МОСА (b).

При рассмотрении зависимостей напряжения от деформации отвержденных образцов можно отметить следующее: для части образцов (полиуретан 2a, 3a, и полиуретанмочевина 3b) характерен тип деформационной кривой с пиком вынужденной эластичности (что говорит о частично кристалличной структуре). Для образцов полиуретанмочевин 2b и 1b, и образца полиуретана 1a вид деформационной кривой характерен для аморфного эластомера.

На ДСК-термограммах отмечается наличие пика плавления кристалличной фазы только для образцов полиуретанов 2a, 3a при температуре 42 ^{o}C (при значениях энтальпии 25,9 Дж/г и 32,1 Дж/г соответственно). Для образцов полиуретанмочевин пик плавления отмечается для образца 3b (26,4Дж/г), что можно связать с влиянием величины сегмента мягкой фазы на способность к кристаллизации.

Рассмотренные результаты приводят к следующим выводам:

1. Для полиуретанов кристаллизация проявляется в значительной степени для образцов на основе полиэфира с ММ 2000 и 3500. Для полиуретанмочевин кристаллизация проявляется только для образца на основе ПЭ-3500.

2. Наибольшая прочность образцов (47 МПа) была достигнута у образца полиуретанмочевины на базе ПЭ-2000 и МОСА при сохранении графика зависимости напряжения от относительной деформации, характерного для аморфных эластомеров.

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Першин Е.А.[1], Фарберова Е.А.[1], Лимонов Н.В.[2], Ходяшев Н.Б.[1]

[1]*ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, Пермь*

[2]*АО «Сорбент», Россия, Пермь*

egorpershin96@gmail.com

В настоящее время в связи с изменением сырьевой базы в производстве гранулированных активированных углей (ГАУ) начали использовать каменноугольные смолы (КУС) в качестве связующего. Ранее КУС применяли как добавку к лесохимическим смолам (ЛХС). Тип связующего оказывает существенное влияние на качество ГАУ. В связи с этим возникла необходимость исследования влияния типа связующего на основные характеристики получаемых ГАУ.

Методом качественной ИК-спектроскопии были определены основные различия в химическом составе ЛХС (г. Молома) и КУС двух марок (№ 1 – г. Губаха, № 2 – г. Новолипецк).

Таблица 1. Результаты ИК-спектроскопии связующих.

Диапазон ν, $см^{-1}$	**Тип колебаний**	**ν, $см^{-1}$**		
		ЛХС	**КУС №1**	**КУС №2**
3110-3010	Валент. колебания СН-связей в аромат. соединениях	-	3052	3057
1600	Норм. колебания аромат. кольца	1616	1607	1606
1390-1330	Валент. колебания ОН-группы в фенолах	1348	1379	1357
885-730	Деформ. колебания СН-связей заместителей в аромат. соединениях	867	872, 813, 749	885, 814, 778, 748

Основные различия в составе заключаются в наличии в КУС большего количества углеводородных радикалов в ароматических соединениях.

С использованием представленных в табл. 1 смол были получены образцы ГАУ с диаметром гранул 5 мм и проведены исследования характеристик их пористой структуры.

Таблица 2. Параметры пористой структуры образцов ГАУ.

Связующее	**Параметры пористой структуры**				
	$S_{БЕТ}$, $м^2/г$	**W_0, $см^3/г$**	**$V_{ми}$, $см^3/г$**	**X, нм**	**E, кДж/моль**
ЛХС	1206	0,51	0,49	0,70	18,55
КУС №1	862	0,47	0,42	0,77	16,96
КУС №2	705	0,38	0,34	0,69	18,95

ГАУ, полученный на основе ЛХС, обладает более развитой пористой структурой.

РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ О-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА

Петрова Ю.С.[1], Чусовитина М.А.[1], Жарков Г.П.[1], Неудачина Л.К.[1], Пестов А.В.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

[2]*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург*

e-mail: j.s.petrova@urfu.ru

Выявление закономерностей влияния строения новых комплексообразующих полимерных материалов на их сорбционные свойства является важнейшим направлением современного материаловедения. Ранее нами изучены физико-химические свойства ряда сорбентов на основе сульфоэтилированных аминополимеров в зависимости от степени их модифицирования и природы полимерной матрицы. Логическим продолжением этих работ является исследование сорбционных свойств других сульфопроизводных аминополимеров.

Объектом исследования является сорбент на основе о-сульфоаминополистирола со степенью сульфирования 0.35 (САП 0.35). Синтез и идентифицирование сорбента впервые проведены в Институте органического синтеза УрО РАН. Методом ограниченного объема исследовано влияние состава раствора на сорбцию серебра(I), меди(II), кадмия(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кальция(II), магния(II). Показано, что САП 0.35 наиболее селективно по сравнению с сопутствующими ионами металлами извлекает серебро(I) в присутствии ЭДТА. При этом серебро(I) селективно извлекается во всем интервале pH от 3 до 9. Сорбция остальных ионов металлов в условиях эксперимента является незначительной. Проведение сорбции исследуемых ионов металлов в присутствии N-трис-(гидроксиметил)метил-β-аланина приводит к возрастанию степени извлечения как серебра(I), так и сопутствующих ионов металлов. Как следствие, значения коэффициентов селективности сорбции серебра(I) во всем диапазоне pH от 4 до 9 уменьшаются. Исследована кинетика сорбции серебра(I) из многокомпонентного аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH 5.0. Показано, что равновесие сорбции устанавливается в течение 2 часов контакта фаз.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, https://rscf.ru/project/21-73-00052/

НОВЫЕ ПОЛИАЗОТИСТЫЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ S-ТРИАЗИНА

Петров А.О., Филатова Н.В., Мумятова В.А., Карпов С.В., Шастин А.В., Перепилицына Е.О., Тарасов А.Е., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р.

Институт проблем химической физики, Черноголовка

petrov_ao@icp.ac.ru

На сегодняшний день одной из основных задач химии является синтез новых функциональных материалов. В качестве таких материалов рассматриваются сверхразветвленные полимеры (СРП) с развитой пространственной топологией. Наличие в их структуре гетероциклических триазольных и триазиновых блоков придаст им термическую и химическую стабильность и позволит применять их в различных областях от энергетических до биомедицинских применений. Ранее были получены СРП - поли(триазин-триазолы) на основе азидо-пропаргилоксидных мономеров и показана перспективность их использования в качестве модификаторов энергетических, физико-механических и технологических характеристик полимерных связующих.

Развитием данной тематики является синтез новых азидо-пропаргиламинных мономеров и СРП на их основе по реакциям азидо-алкинового циклоприсоединения терминдуцируемой реакцией Хъюсгена и медь-катализируемой реакциой CuAAC.

На сегодняшний день синтезирована серия азидо-пропаргиламинных мономеров типа AB_2 с различными функциональными группами, разработаны методологии получения полимеров в блоке и в растворе, теоретически и экспериментально изучены кинетические особенности образования СРП, установлены структурные и молекулярно-массовые характеристики полимеров и влияние условий получения на данные характеристики продуктов. Исследована цитотоксичность и антибактериальная активность мономеров и полимеров для оценки применимости в биомедицинских приложениях. Также оценена энтальпия образования данных соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках договора №075-15-2020-803 с ИОХ РАН и государственных заданий АААА-А19-119071890015-6 и АААА-А19-119101590029-0.

ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН

Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

e.v.pogoreltsev@yandex.ru

Развитие полимерных материалов к абразивному воздействию наталкивается на необходимость адекватного учета конкретных условий эксплуатации полимерных материалов. И, в первую очередь, необходимо отметить, что такая эксплуатация часто происходит в условиях высокой влажности или вообще в среде водных суспензий или растворов. Особенно такая ситуация характерна для горно-обогатительной промышленности, в которой полиуретанмочевины используются в качестве материала для изготовления элементов отсадочных машин, сит и грохотов.

В работе были исследованы три серии образцов сегментированных полиуретанмочевин, синтезированных на основе олиготетраметиленоксиддиола (полифурит-1000), олигопропиленоксидиола (лапрол-1052), олигоэтилен-бутиленгликоль адипината (П-6БА), 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и 4,4'-метиленбис(2-хлоранилина). Физико-механические характеристики образцов и их абразивный износ изучали при разных значениях относительной влажности от 22 до 100%.

Наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности продемонстрировали материалы на основе простого олигоэфира типа полифурит (СКУ-ПФЛ-100 или его аналоги). Как было установлено, для них увеличение абразивного износа во влажной среде не превышает 7%. Для полиуретанмочевин на основе сложных олигоэфиров (типа СКУ-7Л) увеличение абразивного износа при увлажнении может достигать 40%. Наименее стойким к действию влаги показал себя материал на основе лапрола-1052, у которого абразивный износ во влажной среде вырос в 2,2 раза.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 122011900165-2).

ОСОБЕННОСТИ КОНСОЛИДАЦИИ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е., Каченюк М.Н.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

pozdeevatu@gmail.com

На сегодняшний день известны технологии компактирования высокодисперсных порошков такие, как: ультразвуковое квазирезонансное прессование, магнитно-импульсное, гидродинамическое, вибрационное формование и др. [1].

Однако данные методы не позволяют структурировать порошковые материалы на этапе их консолидации. Так, для получения углерод-керамических композиционных материалов (далее УККМ) с направленной структурой наполнителя требуются жидкая фаза для возможности выравнивания углеродных агломератов с помощью магнитного поля (далее МП) и дальнейшая их фиксация. Данного сочетания можно добиться при совмещении шликерного литья с искровым плазменным спеканием (далее ИПС), которое позволяет проводить консолоидацию в инертной атмосфере, при высокой температуре и минимальных времени выдержки и давлении, что не нарушает структуру материала, полученную на этапе гелирования.

Компактные образцы УККМ были получены на основе порошка диоксида циркония и многостенных углеродных нанотрубок (далее МУНТ) «Таунит-М». ИПС проводили в вакууме при 1350 ℃ в течение 5 мин, давление прессования 1,3/5,2 кН.

Установлено, что образцы, полученные без МП имеют меньшую высоту усадки независимо от наличия МУНТ. Вероятно, МП способствует упорядочению частиц порошка и МУНТ во время литья, что в дальнейшем ведет к бОльшей (эффективной) усадке компакта. Величина усадки уменьшается с ростом объемного содержания МУНТ. Данный эффект объясняется тем, что углеродный наполнитель препятствует процессу усадки в объеме порошкового тела.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90085).

Литература

1. Meshalkin V.P., Belyakov A.V. Methods used for the compaction and molding of ceramic matrix composites reinforced with carbon nanotubes // Processes. 2020. V. 8. №8. P. 1004-1041.

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ И ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЕ–ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Попок В.Н.[1], Бычин Н.В.[2]

[1]*МИРЭА-Российский технологический университет, Москва*

[2] *АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», Бийск*

vnpopok@mail.ru

Перечень факторов структуры композиционных материалов (КМ) включает в себя содержание полимера в эластомерной матрице, степень и функциональность сшивки, дисперсность и содержание разных типов и фракций наполнителя, значения максимального и критического наполнения – общие и отдельными фракциями наполнителя, характеристики адгезионного взаимодействия на границе наполнитель-полимерная основа КМ и другие факторы. Большое количество перечисленных структурных факторов влияния, влияние технологии изготовления КМ, образцов для испытаний, условий испытаний ограничивает возможности разработки и использования теоретических моделей поведения материалов в условиях внешних механических нагрузок. При этом следует отметить, что изменение отдельных факторов или их совокупности приводит к ограниченному набору характерных типов зависимостей напряжение-деформация при испытаниях образцов КМ в условиях одноосного растяжения.

С другой стороны, экспериментально и теоретически показано существование большого количества зависимостей между свойствами (характеристиками) твердых материалов, в том числе полимеров и КМ, не содержащих параметры их структуры – надструктурных зависимостей. Построение обобщенных зависимостей, не содержащих параметры структуры материалов и характеристики условий их испытаний, выдвигает задачу определения общих свойств и параметров наблюдаемых зависимостей напряжение-деформация как самостоятельных объектов исследования.

Представленные в докладе результаты подтверждают эффективность двухэтапной линеаризации зависимостей напряжение-деформация, полученных в условиях одноосного растяжения образцов, и для построения обобщенной зависимости. Использование общей формы уравнения Муни-Ривлина позволяет распространить подход, основанный на определении линейной взаимосвязи коэффициентов регрессии, для анализа других условий нагружения.

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Преображенский И.И., Путляев В.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

preo.ilya@yandex.ru

В качестве материалов для создания костных имплантатов большой интерес вызывают гидрофильные сшитые полимеры – гидрогели [1]. Гидрогели образуют трехмерную полимерную сетку, которая может способствовать ремоделированию костной ткани, а также обладают способностью к набуханию [2]. Наиболее активно применяют гидрогели на основе акрилатных производных полиэтиленгликоля (ПЭГ) из-за возможности использования этих мономеров для получения изделий при использовании стереолитографической 3D-печати и создания макропористых структур.

Целью данной работы явилось получение гидрогелей на основе производных ПЭГ и изучение их набухающей способности, резорбции в модельной среде, а также поведения при нагревании. Синтез гидрогелей на основе производных ПЭГ, таких как ПЭГ-метакрилат или ПЭГМА и ПЭГ-диакрилат или ПЭГДА, производили при реакции радикальной фотополимеризации. В качестве фотоинициатора использовали Irgacure®819.

При проведении термогравиметрического анализа было установлено, что все образцы претерпевают потерю веса в диапазоне температур от 350°C до 440°C, что указывает на разрушение полимерной основы, главным образом из-за испарения углекислого газа. В работе была показана возможность регулирования способности к набуханию и резорбции гидрогелей за счет использования смеси мономеров, а также изменения механических свойств, что делает разработанные материалы перспективными для применения в персонализированной медицине.

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант №22-19-00219).

Литература

1. Wang T., Deng J., Ran R., Shi W. et al. (2022). In-situ forming PEG-engineering hydrogels with anti-fouling characteristics as an artificial vitreous body. Chemical Engineering Journal, 137486.
2. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. (2020). Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом. Известия Академии наук. Серия химическая, (8), 1601-1603.

РАЗРУШЕНИЕ ЧАСТИЦ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Псянчин А.А., Захаров В.П., Захарова Е.М.

Башкирский государственный университет, Уфа

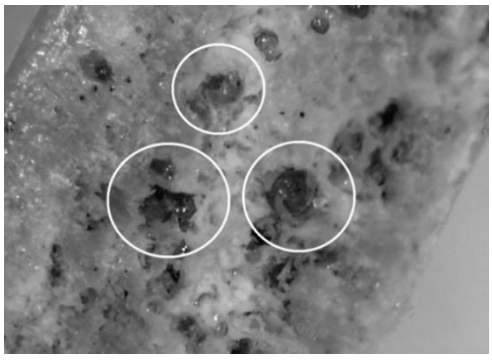
artps96@yandex.ru

Целью настоящей работы являлось изучение разрушения алюмосиликатных микросфер (АСМ) по данным изменения плотности полимерных композитов на основе вторичного полипропилена в процессе переработки.

Полимерные композиты готовили при смешивании частиц алюмосиликатных микросфер и вторичного полипропилена в пластографе ЕС (Brabender, Германия) при 180 °С, скорости вращения роторов 30 об/мин в течении 15 мин. Образцы готовили методом прессования на автоматическом гидравлическом прессе AutoMH-NE (Carver, США) при 180 °С. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах HR-250AZG (AND, Япония) согласно ГОСТ 15139-69.

Несмотря на низкую насыпную плотность алюмосиликатных микросфер (0,45 г/см^3), полимерные композиты характеризуются увеличение плотности с ростом степени наполнения вторичного полипропилена (табл.). Очевидно, что это связано с механическим разрушением микросфер в процессе компаундирования и прессования.

Содержание АСМ, %	Плотность композита, г/см^3
0	0,907
5	0,942
13	0,976
23	1,035
33	1,095



Анализ снимков среза полимерного композита, наполненного частицами алюмосиликатных микросфер в количестве 23% мас., сделанных на цифровом микроскопе со 100 кратным приближением подтверждают это предположение. Видно (рис.), что часть микросфер подвергнуты механическому разрушению в процессе компаундирования и прессования.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWU-2020-0027).

ВЛИЯНИЕ КЕРНОВЫХ ПИГМЕНТОВ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА НА АДГЕЗИЮ ПОКРЫТИЙ

Пугачёва Т.А.[1], Курбатов В.Г.[1,2]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

[2]*Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

sinichka.71@yandex.ru

Покрытия содержащие полианилин (ПАНи), в частности в виде тонкой оболочки на поверхности различных наполнителей, обладают высокими противокоррозионными свойствами. Однако, для покрытий помимо защитных свойств важными являются и физико-механические свойства покрытий, например, адгезия. Влияние ПАНи на физико-механические свойства покрытий практически не изучены, что делает данное исследование актуальным.

Покрытия были получены на основе алкидных олигомеров, а также водных дисперсий акриловых сополимеров. В работе были использованы керновые пигменты с оболочкой из допированного серной кислотой ПАНи. В качестве ядра использовали тальк, каолин, бентонит, слюду. Адгезию покрытий определяли методом решетчатых надрезов, нормального отрыва и электрохимического отслаивания. Содержание керновых пигментов в покрытиях варьировалось от 0 до 15% масс.

Показано, что введение керновых пигментов с оболочкой из допированного ПАНи приводит к снижению адгезии наполненных алкидных покрытий. Снижение адгезии покрытий может быть обусловлено несколькими причинами. Введение ПАНи в систему приводит к образованию водородных связей между его молекулами и алкидным олигомером. Это приводит к ослаблению взаимодействия алкидного олигомера с поверхностью металла. С другой стороны, увеличение содержания кернового пигмента в покрытии приводит к повышению адгезии, которая, однако, все равно остается на уровне непигментированного покрытия. Увеличение адгезии с ростом содержания кернового пигмента обусловлено агрегацией частиц за счет энергетически более выгодного взаимодействия молекул ПАНи между собой, нежели с алкидным олигомером.

Показано, что введение керновых пигментов с оболочкой из ПАНи, приводит к увеличению адгезии покрытий. Причем адгезия сформированных покрытий увеличивается независимо от используемого ядра кернового пигмента и формы ПАНи, используемой в качестве оболочки.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИЗ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Разницына В.М.[1], Шафигулин Р.В.[1], Куркин В.А.[2], Буланова А.В.[1]

[1] *Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара*

[2] *Самарский государственный медицинский университет, Самара*

v_raznitsyna@mail.ru

Флавоноиды представляют собой группу природных полифенольных соединений, обладающих широким спектром биологической активности. Лекарственное растительное сырье, содержащее указанный класс веществ, используется для создания различных фитопрепаратов. В связи с этим, важной задачей для фармакологии является идентификация индивидуальных флавоноидных соединений в экстрактах растений.

Цель работы заключается в изучении сорбции некоторых флавоноидов ((+)-катехин гидрата, рутина, гесперидина) на октадецилсиликагеле методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) из водно-ацетонитрильных растворов различного состава (85/15, 80/20, 75/25 об.%), содержащих и не содержащих ионные жидкости (ИЖ) (1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат ([BdMIM][BF_4]) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромид ([BMIM][Br])). Температура эксперимента 35÷55°С, скорость элюента – 50 мкл/мин.

Из хроматографических экспериментальных данных рассчитаны термодинамические параметры (энтальпия и энтропийный фактор) перехода сорбатов из объемного водно-ацетонитрильного раствора в поверхностный слой октадецилсиликагеля. Установлено, что введение в элюент как тетрафторборатной, так и бромидной ИЖ приводит к увеличению соответствующих термодинамических характеристик. Значения энтальпии и энтропии несколько выше в системах с использованием [BdMIM][BF_4]. Добавление ИЖ в подвижную фазу уменьшает размытие хвостовой части хроматографических пиков и приводит к увеличению удерживания сорбатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №FSSS-2020-0016.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИКАТОРОВ ГОРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Савастьянова М.А., Ухин К.О., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

mariysav75@gmail.com

Известными катализаторами окислительно-восстановительных процессов являются переходные металлы и их оксиды. Важным этапом для создания высокоэффективных каталитических систем является поиск и разработка методов синтеза носителя, которые оказывают непосредственное влияние на их структуру и каталитические свойства.

Диоксид циркония обладает рядом ценных свойств (химическая устойчивость, высокая термостойкость к разрушению и спеканию), определяющих его применение в качестве носителя для каталитически активных частиц различных высокотемпературных процессов; а также наличие слабых кислотных и основных центров, стабильность в окислительной и восстановительной атмосферах, определяющих его применение в качестве катализатора.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования свойств комбинированных катализаторов на основе диоксида циркония, поверхностно-модифицированного оксидами переходных металлов (медь/цинк и никель/цинк).

Изучено влияние способа допирования соединениями меди, никеля и цинка на фазовый состав, пористую структуру, размер частиц и каталитическую активность синтезированных катализаторов.

Установлено, что образцы, полученные методом темплатного гидротермального синтеза, с последующим удалением темплата (CTAB), имеют удельную поверхность 35 $м^2/г$ (медь/ цинк) и 29 $м^2/г$ (никель/цинк), что выше текстурных характеристик коммерческого диоксида циркония (8,7 $м^2/г$). Фазовый состав этих образцов представляет собой смесь моноклинной формы и высокотемпературной кубической модификации ZrO_2. Размер кристаллитов в этих образцах – 15,2 и 20.1 нм. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляет образец, содержащий оксиды никеля и цинка.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Савчук А.В., Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.

ИТХ УрО РАН -филиал ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь

e-mail: ataraksa@mail.ru

Коррозионное разрушение нефте- и газо- проводов может приводить к авариям, взрывам и возгораниям. Для предотвращения опасных ситуаций можно использовать защитные покрытия, которые наносят на внутреннюю поверхность труб. В ходе эксплуатации защитное полимерное покрытиедолжно сохранять деформационные свойства в сочетании со стабильно высокими адгезионными показателями во всем температурном диапазоне применения, а также быть устойчивым к воздействию различных абразивных частиц (песок, частицы земли и др.). Нами предложено полимерное покрытие на основе олигоэфируретандиэпоксидов (ОЭУДЭ), которое может сочетать в себе достоинства как полиуретанов (износостойкость, прочность), так и эпоксидных соединений (высокая адгезия к различным подложкам).

В ходе ранее проведенных работ было установлено, что покрытия на основе смеси ОЭУДЭ и эпоксидной смолы (ЭД-20) имеют высокую адгезию к металлическим подложкам в сочетании с высокими деформационно-прочностными свойствами. Однако, такие покрытия могут иметь высокий уровень износа при абразионном воздействии. Известно, что на абразивный износ полиуретанов оказывает существенное влияние как строение полимерной цепи, так и содержание в ней жестких блоков. Было показано, что наименьшее значение объемного износа при абразивном воздействии исследованных материалов достигается при массовом содержании жестких блоков в полимерной цепи 31,8 масс.%.

В рамках работы по совершенствованию свойств разрабатываемых покрытий было изучено влияние на них таких наполнителей как дисульфид молибдена и стеараты кальция, магния и цинка. Было установлено, что при использовании стеаратов кальция и магния прочностные характеристики покрытий практически не изменились, зато значение объемного износа при достижении оптимальной концентрации наполнителя снизилось в 1,8 раза.

Разработанное полимерное защитное покрытие с аминной системой отверждения на основе смеси ОЭУДЭ с ЭД-20 рекомендуется для использования в горнодобывающей промышленности для защиты поверхности аппаратуры, работающей в агрессивных абразивных средах.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА МАРГАНЦА КАК СОРБЕНТА ДЛЯ СТРОНЦИЯ

Саенко Е.В., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А.

«ИТХ УрО РАН», Пермь

saenko_ekaterina@mail.ru

Исследования соединений системы Sr-Mn-M-O, где M – ион переходного металла, привлекают очень большое внимание специалистов в разных областях промышленности. В процессе синтеза оксидов марганца переходные металлы используются с целью повышения устойчивости их работы как ионообменников в процессах сорбции-десорбции. Однако надежных принципов выбора допирующих элементов, как и установление зависимости сорбционных свойств от текстурно-структурных характеристик до сих пор нет. Основной задачей данного исследования является установление влияния состава образцов и температуры термического модифицирования на текстурно-структурные характеристики синтезированных материалов в системе Sr-Mn-M(Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+})-O. Установлено, что все легированные образцы имеют структуру бернессита, но рефлексы на дифрактограммах носят диффузный характер по сравнению с образцом без добавки. Показано, что для всех образцов характерна мезопористая текстура. Введение железа, кобальта и никеля способствует формированию изотерм адсорбции-десорбции азота с петлей гистерезиса типа H1. Повышение температуры термического модифицирования не приводит к изменению формы изотрем, на кривых распределения пор по размерам наблюдается небольшое уширение и фиксируется наличие микропор. Для всех образцов легирование понижает значение удельной поверхности и увеличивает среднее значение диаметра пор, тогда как объем пор практически не изменяется. Введение легирующих ионов позволило повысить устойчивость материалов при их циклировании в процессе ионного обмена: значения обменной емкости по стронцию легированных образцов существенно выше как при 150°C, так и при 360°C, чем для образцов без добавок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590012 р_а, с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-БЕНЗИЛОИЛ-N′-(8-ХИНОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Co(II)

Саитов Д.Б.[1], Галкин Д.С.[1], Ельчищева Ю.Б.[1], Чеканова Л.Г.[2]

[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь*

[2]*«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь*

analitik1973@mail.ru

Поиск новых эффективных органических реагентов для процессов концентрирования металлов является актуальной задачей. В качестве перспективного хелатообразующего лиганда с дополнительным координационным центром по атому азота хинолильного радикала предложен N-бензилоил-N'-(8-хинолилсульфонил)гидразин (БХСГ).

Результаты исследования растворимости БХСГ показали, что реагент проявляет хорошую растворимость в хлороформе, этаноле и в 0,1 моль/л KOH, умеренно растворяется в толуоле и плохо – в гексане. Спектрофотометрическим методом изучены кислотно-основные равновесия и получены значения констант кислотной диссоциации (pKa_1=12,72 ± 0,35, pKa_2=14,99 ± 0,29). Изучение устойчивости БХСГ к гидролизу в щелочных средах спектрофотометрическим методом показало, что в течение четырех часов реагент достаточно устойчив.

Исследование комплексообразования БХСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде проведено экстракционно-фотометрическим методом, так как образующийся в результате реакции комплекс желто-коричневого цвета хорошо растворяется в хлороформе. Максимальное поглощение комплекса наблюдается при двух длинах волн – 233 и 301 нм. Время экстракционного равновесия составляет 2 минуты. Результаты исследования влияния кислотности показали, что оптимальный интервал pH комплексообразования составляет 11,20 – 12,00. Комплексное соединение БХСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде образуется мгновенно и устойчиво в течение 1,5 часа. Изучено влияние реагента на процесс комплексообразования и выявлено, что максимальное поглощение наблюдается при соотношении [Co(II)]:[БХСГ] = 1:2. Для подтверждения молярных соотношений проведена обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий.

СИНТЕЗ ОКСИДА ЦИНКА С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Сивцева А.В., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

nasthasivtseva@mail.ru

Оксид цинка является многофункциональным материалом, который находит применение во многих областях, благодаря своим электрическим, оптическим, каталитическим свойствам, высокой химической стабильности. Известно, что текстурно-структурные характеристики, прежде всего, удельная поверхность и размер частиц, оказывают влияние на физико-химические свойства частиц ZnO.

В настоящей работе было проведено исследование, направленное на определение наиболее перспективных методов синтеза, обеспечивающих получение оксида цинка с улучшенными текстурно-структурными характеристиками.

Определено, что наиболее целесообразным является получение ZnO методами осаждения с последующим терморазложением промежуточных продуктов синтеза – гидроксидов, оксо- и гидроксосолей, а также комплексных соединений цинка. Показано, что наилучшие текстурные свойства – высокая удельная поверхность (до 98 $м^2/г$) и малый размер частиц (20–25 нм) определяются в образцах, полученных методом осаждения с применением карбонатов натрия и аммония. Увеличение вязкости реакционной смеси с помощью полиакриламидов различных марок приводит к формированию крупных овальных и призматических (шестигранных) частиц.

Установлено, что получение ZnO в присутствии катионогенного ПАВ в условиях гидротермальной выдержки является неэффективным. В то время как использование при синтезе оксида цинка в качестве структурообразующих компонентов неионогенных ПАВ (Pluronic и ПЭГ с различной молекулярной массой) приводит к улучшению текстурных свойств ZnO. Гидротермальная обработка образцов в случае использования блоксополимеров этилен- и пропиленоксидов приводит к значительному увеличению удельной поверхности (до 117 $м^2/г$ при использовании Pluronic F–127). При использовании ПЭГ в процессе синтеза ZnO удельная поверхность незначительно увеличивается. Кроме того, выявлено, что гидротермальная обработка способствует формированию стержнеобразных структур.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАНИЯ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА ИХ СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Сысолятина А. А[1], *Мельник Е. А.*[1,2], *Холмогорова А. С.*[1], *Осипова В. А.*[3]

[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

[2]*Уральский НИИ метрологии, Екатеринбург*

[3] *ИОС УрО РАН, Екатеринбург*

fenisam31@gmail.com

Синтез сорбентов осуществляли золь-гель методом: гидролитической сополиконденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана получали аминопропилполисилсесквиоксан (АППСС), который затем спекали с NH_4SCN или тиосемикарбазидом. Сорбенты, синтезированные с использованием NH_4SCN, характеризуются наибольшим значением концентрации тиокарбамидных групп – 2,13 ммоль/г (150 ºС, 2 часа) и 2,58 ммоль/г (190 ºС, 20 мин; 150 ºС, 2 часа). Использование тиосемикарбазида приводит к получению сорбентов с содержанием привитых групп не более 0,75 ммоль/г. Установлено, что тиокарбамоилированные аминопропилполисилсесквиоксаны (ТКАППСС) применимы для селективной и количественной сорбции серебра (I) из многокомпонентных кислых растворов в статическом и динамическом режимах. Использование сернокислых растворов тиомочевины позволяет десорбировать с поверхности сорбента свыше 80 % ионов серебра. Модифицированные путем спекания АППСС с тиосемикарбазидом сорбенты не проявляют селективных свойств по отношению к ионам серебра.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030"

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ФОРМИЛХЛОРИДА

Терентьев А.В., Варфоломеева В.В.

Самарский университет, Самара

varf2@ssau.ru

Особенности реакции гидролиза формилхлорида раскрываются в механизме реакций, протекающих при различных условиях. Относительно других хлорангидридов у формилхлорида переходное состояние отличается единственным атомом водорода, включённым в пятичленный цикл. Это определяет возможность взаимодействия формилхлорида с молекулами воды и продуктом реакции хлороводородом в би- и тримолекулярных реакциях.

В настоящее время в литературе исследователи предполагают два реакционных пути взаимодействия формилхлорида с водой. В газовой фазе конечными продуктами являются монооксид углерода CO и хлороводород HCl. Однако есть работы описывающие процесс в экспериментальной камере при температуре 298 К с образованием муравьиной кислоты. Проведённый подробный анализ данных позволил нам разобраться в этом вопросе.

Методом B3LYP/aug-cc-pVDZ были рассчитаны структурно-энергетические характеристики участников реакции для определения возможных путей реакции. Реакционный барьер для мономолекулярного распада составил 136 кДж/моль. Это достаточно большой барьер для протекания реакции при комнатной температуре. Однако значение хорошо согласуется с опубликованными данными, что в газовой фазе происходит фотолиз и энергии солнечного света достаточно для преодоления барьера.

Сравнение структурно-энергетических характеристик показало, что формилхлорид хуже образует муравьиную кислоту в присутствии одной молекулы воды, по сравнению с гидролизом ацетилхлорида. Известно, что формилхлорид реагирует на воздухе гораздо быстрее других хлорангидридов карбоновых кислот. Для инициирования реакции распада формилхлорида на CO и HCl достаточно одной молекулы воды. Это объясняет малую стабильность соединения при нормальных условиях и причину, по которой основными продуктами реакции являются эти простые соединения, а не карбоновая кислота. Расчётные данные подтвердили, что присутствие продукта HCl ускоряет процесс, как и в реакции гидролиза других хлорангидридов. Рассмотрена возможность смещения равновесия в пользу муравьиной кислоты посредством тримолекулярных реакций. Результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментальными данными других авторов.

СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗОДИТЕОФЕНА ДЛЯ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ P-ТИПА

Терещенко М. Д.[1], *Лесников И. И.*[1], *Калягина Т.С.*[2], *Дианова А.А.*[3], *Хименко Л. Л.* ,[1], *Кустова Т. П.*[2], *Фарафонова О.В.*[3], *Сидельцев М.Е.*[4], *Кузнецов И.Е.*[4], *Аккуратов А.В.*[4]

[1]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь*

[2] *Ивановский государственный университет, Иваново*

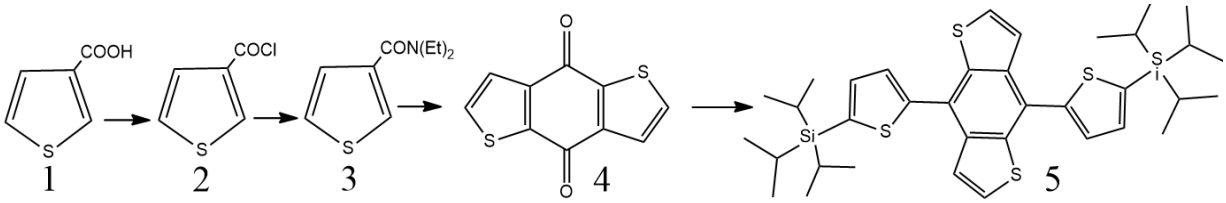
[3]*Липецкий государственный технический университет, Липецк*

[4] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

mishater1@yandex.ru

Органические фотовольтаические элементы демонстрируют большие возможности по сравнению с кремниевыми аналогами, такие как: настройка ширины запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне длин волн, полупрозрачность, возможность получения пленок из раствора, и простота их изготовления на гибких подложках с большой площадью [1].

В полупроводниковых органических соединениях с сопряженной π-электронной системой часто используют чередование донорных и акцепторных блоков, благодаря чему улучшаются оптоэлектронные свойства материалов. Одним из перспективных донорных блоков для получения сопряженных полимеров является бензодитиофен и его производные. В данной работе было получено соединение 5.



К соединению 1 был добавлен тионилхлорид. К полученному соединению 2, добавили диэтиламин и оксалилхлорид. Соединение 3 было обработано бутиллитием. Для получения соединения 5, к 2-(триизопропилсилил)тиофену, растворенному в ТГФ, добавили бутиллитий в атмосфере аргона и соединение 4. Внесли раствор хлорид олова в соляной кислоте. Полученные в ходе синтеза индивидуальные соединения анализировались методами ВЭЖХ и ЯМР на ядрах ^{1}H. Полученное соединение, позволяют создать активный слой для батареи, по типу сопряженного полимера D18 на основе бензодитиофенового донорного блока совместно с нефуллереновым акцептором.

1. M. Jahandar, S. Kim, D. C. Lim. Indoor Organic Photovoltaics for Self-Sustaining IoT Devices: Progress, Challenges and Practicalization. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 3449–347

Работа проводилась в рамках госзадания ИПХФ РАН АААА-А19-119101590029-0.

СОРБЦИЯ ВАНАДИЯ (V) И ВАНАДИЯ (IV) НА ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН им. И.В. Тананаева, Апатиты

oltim96@gmail.com

Ванадий является токсичным металлом, степень опасности которого зависит от степени окисления. Для извлечения ванадия из растворов промышленных стоков могут быть применены различные способы, одним из которых является сорбция.

В данной работе в статических условиях изучена сорбция ванадия (IV) и (V) из сернокислых растворов на образцах кремнезема, полученных при переработке металлургических шлаков. Исходные образцы отличались структурно-поверхностными свойствами. Величина удельной поверхности образцов варьировалась от 130 до 700 $м^2/г$. Показано, что с увеличением удельной поверхности кремнезема возрастает коэффициент распределения ванадия.

Установлено, что зависимость сорбционной емкости кремнеземов от pH растворов имеет экстремальный характер с максимумом pH ~ 4 по отношению к ванадию (V). Определены оптимальные условия, при которых достигается максимальная степень извлечения ванадия (V): τ = 60 мин, t = 40 °C, Т:Ж = 1:5, pH = 4. Степень извлечения ванадия (V) в этих условиях достигала 58.1 %.

Показана возможность извлечения ванадия (IV) из растворов, образующихся при переработке отработанных ванадиевых катализаторов. Изучение сорбции четырехвалентного ванадия на SiO_2 показало, что в диапазоне pH 3-8 степень извлечения достигает 70-90 % и составляет при pH 2 – 30.6 % , а при 9- 55.6 %.

Уменьшение pH растворов ниже 2 приводит к снижению насыщения кремнезема ванадием; это объясняется тем, что при pH ~ 2 поверхность кремнезема заряжена отрицательно, в то время как ванадий в растворе находится в катионной форме ($VOSO_4$). С ростом значений pH > 8 сорбционная емкость по ванадию (IV) резко падает вследствие возрастания конкурирующего (десорбирующего) действия OH^--ионов.(таблица).

Таблица. Величина адсорбции ванадия (IV) в зависимости от pH

pH	2	3	4	5	6	7	8	9
A, мг/г	28	83	101	87	107	97	101	68

БИОАКТИВНЫЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ КРЕМНИЙЖЕЛЕЗОГЛИЦЕРОЛАТНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ХИТОЗАНОМ

Тишин Д.С.[1], Никитина Е.Ю.[1], Шадрина Е.В.[1], Ларионов Л.П.[2], Добринская М.Н.[2], Хонина Т.Г. [1,3], Чупахин О.Н.[1,4]

[1]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург*

[3]*Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург*

[4]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

den.tishin@inbox.ru

Работа является продолжением исследований в области золь-гель синтеза фармакологически активных гидрогелей с использованием биосовместимых полиолатных прекурсоров на основе биогеннных элементов, а также полисахаридов, в качестве темплатов и модификаторов свойств, улучшающих фармако-технологические характеристики золь-гель продуктов.

Целью данной работы являлся золь-гель синтез нового нанокомпозитного хитозансодержащего глицерогидрогеля (Si-Fe-Ch–гель) на основе глицеролатов кремния и железа, изучение его состава, структурных особенностей, а также проведение первичных токсикологических исследований и изучение его фармакологических свойств – гемостатической, ранозаживляющей и антимикробной активности.

Si-Fe-Ch–гель получали золь-гель методом при взаимодействии глицеролатов кремния и железа со слабокислым водным раствором хитозана (pH=5.5–6.0) в мольном соотношении $Si(C_3H_7O_3)_4$–$FeC_3H_5O_3$–$C_3H_8O_3$–H_2O–$[(C_8H_{10}O_5N)_{0.18}(C_6H_{11}O_4N)_{0.82}]$, равном 1.00 : 0.42 : 6.00 : 76.80 : 0.20, при 70 °C.

С использованием комплекса современных аналитических методов изучены состав и структурные особенности геля. Показано, что в условиях гелеобразования моноглицеролат железа(III) подвергается частичному гидролизу с образованием (гидрокси)оксидов, которые наряду с моноглицеролатом железа(III) находятся в виде отдельных фаз в ячейках кремнийсодержащего полимерного пространственного каркаса геля, причем, в наноразмерном состоянии.

Установлено, что Si-Fe-Ch–гель нетоксичен, обладает гемостатической и ранозаживляющей (но не антимикробной) активностью и перспективен для местного применения в медицинской и ветеринарной практике.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-20032) и Правительства Свердловской области.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ

Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. Академика С.П. Королева

кафедра физической химии и хроматографии, Самара

E-mail: fileona@mail.ru

Мезопористые силикагели (МС) обладают рядом преимуществ, делающими их перспективными адсорбентами и носителями для катализаторов — большой удельной поверхностью, высокой химической и термической стабильностью. Последние исследования в области получения новых функциональных мезопористых материалов связаны с допированием их редкоземельными элементами и модифицированием переходными металлами, что позволяет получать высокоэффективные и селективные адсорбенты и катализаторы. Целью работы являлись синтез катализатора на основе МС, допированного лантаном и модифицированным серебром, и изучение его каталитических свойств в реакциях гидрирования бензолв и ксилолов.

При допировании МС лантаном раствор соли металла добавляли в реакционную смесь на начальном этапе синтеза. При модифицировании серебром МС, после допирования лантаном, помещали в водный раствор нитрата серебра, затем подвергали температурной обработке при 550°С в течение 3-х часов до восстановления серебра. Изучение каталитической эффективности полученного катализатора при гидрировании бензола и ксилолов проводили на оригинальной установке, позволяющей в on-line режиме изучать кинетику реакции, в интервале температур 80-170 °С и давлении водорода 3 атм.

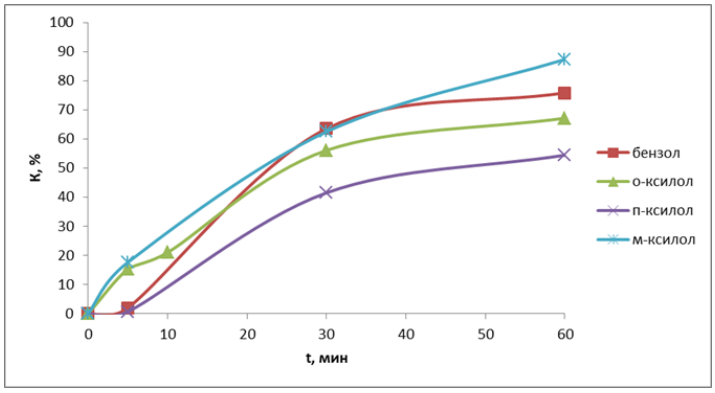


Рис.1. Зависимость конверсии от времени гидрирования для изомерных ксилолов (3 атм и 170°С) на катализаторе La-Ag/MC.

Установлено, что при 170°С через 60 минут от начала проведения реакции конверсия всех исследуемых соединений превышает 50 % (рис.1). На катализаторе La-Ag/MC наибольшей конверсией характеризуется м- ксилол (87%), наименьшей – п-ксилол (54%).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016

ВЛИЯНИЕ ГАММА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ АБС-ПЛАСТИКА, НАПОЛНЕННОГО РУБЛЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Трухинов Д.К. [1], Корнилицина Е.В.[1], Лебедева Е.А.[1], Астафьева С.А.[1], Нуруллаев Э.М. [2], Онискив В.Д. [2]

[1]*Институт технической химии УрО РАН (филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН), Пермь, Россия*

[2]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия*

dtruhinov@gmail.com

Применение радиационной технологии (гамма излучения**)** включает радиационную полимеризацию, радиационное сшивание и контролируемую деградацию полимеров. Методы радиационной обработки полимерных материалов позволили получить множество уникальных продуктов. Воздействие ионизирующего излучения на полимеры вызывает изменения в их структуре, что приводит к их модификации и изменению характеристик. Радиационная стойкость и преобладающие реакции, протекающие в полимере при его облучении, зависят от нескольких факторов: i) химического строения макромолекул; (ii) физическая природа полимера; (iii) тип и количество добавок, присутствующих в облучаемой системе; и (iv) условия процесса облучения. В литературе показано, что АБС пластик без функциональных добавок устойчив к радиации в диапазоне до 120 кГр.

В настоящее время проводится все больше исследований по модификации углеродными материалами АБС пластиков, используемых в аддитивном производстве. Как правило, введение углеродных материалов в полимерные композиты приводит к улучшению их механических свойств, в тоже время гамма излечение также будет оказывать влияние на структуру и механические свойства наполненных композитов. В данной работе представлены результаты исследований по оценке влияния гамма-излучения на механические и структурные характеристики образцов АБС-пластика, наполненных короткими углеродными волокнами. Показано, что постобработка гамма-излучением приводит к изменению структуры и механических характеристик исследуемых образцов.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Лебедева И.И.[1], Ухин К.О.[1], Савастьянова М.А.[1], Кондрашова Н.Б.[1], Вальцифер В.А.[1], Стрельников В.Н.[1], Мокрушин И.Г.[2]

[1] *Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Ukhin_k@mail.ru*

[2] *ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (ПГНИУ), г. Пермь*

Одним из перспективных путей интенсификации притока и повышения продуктивности скважин нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами является термогазохимическое воздействие (ТГХВ) на призабойную зону пласта. В настоящее время большое распространение получили газогенерирующие составы для ТГХВ на основе перхлората аммония (ПХА). Скорость горения и, как следствие, интенсивность газо- и энерговыделения газогенерирующего заряда для ТГХВ, напрямую зависят от параметров процесса термолиза ПХА.

В настоящей работе представлены комбинированные катализаторы разложения перхлората аммония, сочетающие оксиды железа и кобальта, нанесенные на поверхность углеродного носителя. Композитные катализаторы получены методами пропитки и химического осаждения. В результате варьирования температурного режима прокаливания получены образцы катализаторов содержащие различные фазы оксидов железа и кобальта. Методами XRD, SEM и BET были исследованы структурные и морфологические особенности синтезированных катализаторов.

Результаты ДСК исследования показывают, что синтезированные композитные катализаторы обладают отличными каталитическими свойствами. При этом появление восстановленных форм металлов в составе активной каталитической компоненты катализаторов повышает их каталитическую активность и тепловой эффект реакции термолиза ПХА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта 20-43-596007 р_НОЦ_Пермский край.

УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ

Фидченко М.М., Алехина М.Б.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,

г. Москва

mbalekhina@yandex.ru

Наряду с активированными углями для процессов очистки воды от органических загрязняющих веществ используют науглероженные материалы, полученные из более дешевого сырья и отходов производства. В качестве пористой матрицы для такого рода адсорбентов и катализаторов могут являться природные глины, содержащие переходные металлы. В качестве модификаторов можно использовать различные углеродсодержащие материалы.

В настоящей работе были получены углеродно-минеральные материалы (УММ) на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки – продукта переработки автомобильных шин. Объектами исследования стали образцы желтой глины Борщевского месторождения Калужской области с содержанием не менее 65 мас. % монтмориллонита и 7,8 мас. % Fe. Для гидрофобизации глины была выбрана шинная крошка (РД-0,5), изготовитель ОАО «Чеховский регенератный завод» (Московская область, г. Чехов).

Смесь глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали пиролизу в бескислородной среде при 350-800^{o}C. Пиролизованные образцы исследовали в качестве адсорбентов НПАВ из водных растворов (на примере неонола АФ 9-10) и катализаторов окислительной деструкции НПАВ пероксидом водорода.

Методом планирования эксперимента была проведена оптимизация процесса синтеза УММ. Были получены линейные уравнения регрессии для оптимизации выбранных критериев (величина избыточной адсорбции неонола, степень разложения H_2O_2). Методом регрессионного анализа установлены оптимальные условия синтеза УММ на основе природной глины и шинной крошки для получения адсорбентов и катализаторов разложения H_2O_2.

Оптимальные условия синтеза углеродно-минеральных адсорбентов: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 650^{0}C, среда – азот. Оптимальные условия синтеза углеродно-минеральных катализаторов: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 750^{0}C, среда с ограниченным содержанием O_2.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ИММУНОАНАЛИЗЕ

Храмцов П.В. [1,2]

[1]*Лаборатория экологической иммунологии, ИЭГМ УрО РАН, г. Пермь, Россия*

[2]*Биологический факультет, ПГНИУ, г. Пермь, Россия*

E-mail: khramtsovpavel@yandex.ru

Наноматериалы, обладающие каталитической активностью, могут быть использованы в качестве более дешевой и стабильной альтернативы ферментам в области клинической лабораторной диагностики, а именно в качестве меток в электрохимических, колориметрических и люминесцентных анализах [1]. Наша работа была посвящена разработке диагностических реагентов для иммунодиагностики на основе наночастиц берлинской лазури, обладающих высокой каталитической (пероксидазоподобной) активностью [2].

Было исследовано влияние условий на размеры наночастиц берлинской лазури и выход синтеза. На основе полученных данных были синтезированы несколько партий наночастиц различного размера. Были исследованы их свойства: размеры, каталитическая активность, элементный состав, морфология и т.д. Было установлено, что наночастицы берлинской лазури, синтезированные в присутствии щавелевой или лимонной кислоты, обладают большей каталитической активностью. Эти наночастицы были использованы для получения диагностических реагентов для количественного колориметрического анализа противостолбнячных антител и онкомаркера простатспецифического антигена в человеческой крови.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 20-75-00029.

Список литературы

1. Komkova, M.A., Karyakina, E.E., Karyakin, A.A. Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase // Journal of the American Chemical Society. 2018. № 140. P. 11302-11307.
2. Khramtsov, P., Kropaneva, M., Minin, A., Bochkova, M., Timganova, V., Maximov, A., Puzik, A., Zamorina, S., Rayev, M. Prussian Blue Nanozymes with Enhanced Catalytic Activity: Size Tuning and Application in ELISA-like Immunoassay // Nanomaterials. 2022. № 12. P. 1630.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Целищев Ю.Г., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

tselishch@yandex.ru

Исследовано влияние размеров частиц дисперсных наполнителей олигомерной композиции, их текстурных параметров и режимов течения композиции на её реологические свойства. В качестве дисперсных наполнителей использован диоксид кремния различных марок с наноразмерными частицами и полиметилметакрилат с микроразмерными частицами. Основу олигомерных матриц составляли полидиенуретанэпоксид и олигодивинилизопрен.

Текстурные параметры используемых наполнителей – площадь поверхности, размеры и объём мезо- и микропор, определенные методами низкотемпературной адсорбции, а также размеры и форма частиц, определенные микроскопическими методами, показали их значительное различие.

Получено, что при воздействии ступенчато-изменяющегося напряжения сдвига с τ=160 Па с увеличивающимися периодами воздействия и «покоя» предел текучести композиции с SiO_2 на начальных этапах уменьшается, затем стабилизируется и далее начинает увеличиваться, что определяется ростом микроструктурных образований высокодисперсного компонента.

Определено, что при течении композиции с наноразмерным наполнителем на гистерезисе кривых течения могут образовываться две области, при этом для композиций с микроразмерным наполнителем характерна одна область.

Показано, что изменение температуры дисперсионной среды оказывает значительное влияние на форму и площадь гистерезиса кривых течения композиции. В композиции с наноразмерным наполнителем при этом происходит изменение соотношения площадей двух образованных областей на гистерезисных кривых.

Получено, что в композиции с наноразмерным наполнителем SiO_2 существенный рост на 30% и более упругой составляющей её реологических свойств происходит с увеличением частоты от 0,01 до 10 Гц и с уменьшением амплитуды от 25 до 100 Па приложенных гармонических колебаний. Большая деформация дисперсной олигомерной композиции наблюдается при небольших частотах и больших амплитудах колебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-03-00861-а.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПАРОВОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА FCC

Чудинов А.Н., Першин Д.В., Кузьминых К.Г., Поносова К.А.

Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет, Пермь

chudinovan@pstu.ru

В данной работе представлены результаты изучения процесса паровой дезактивации катализаторов процесса крекинга в псевдоожиженном слое (FCC). Была выполнена оценка влияния продолжительности процесса дезактивации катализатора на такие параметры, как удельная поверхность (с учетом поверхности цеолита и матрицы) и размер элементарной ячейки (РЭЯ).

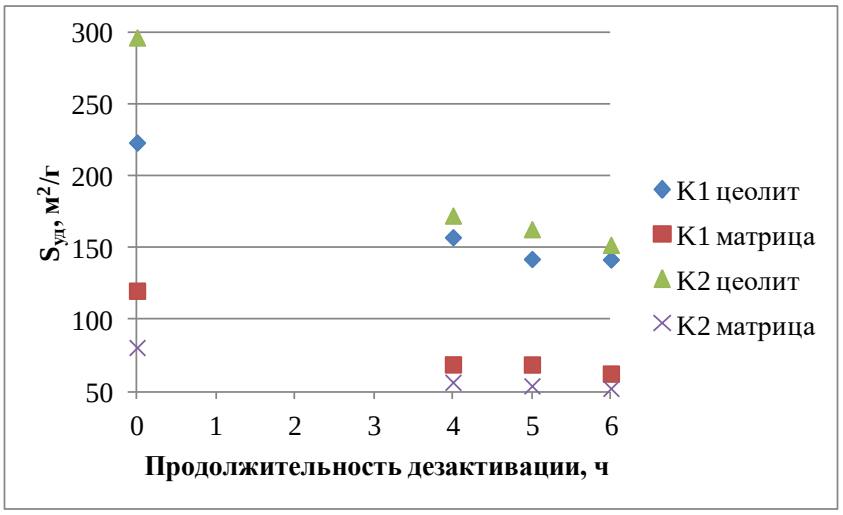


Рис. Изменение величины удельной поверхности цеолита и матрицы образцов катализаторов от продолжительности дезактивации

Таблица

Величина РЭЯ, Å в зависимости от продолжительности дезактивации

Образец	Продолжительность дезактивации, ч			
	Свежий	4	5	6
K1	24,55	24,30	24,27	24,27
K2	24,55	24,30	24,30	24,29

Из представленных данных следует, что при увеличении времени дезактивации снижаются значения удельной поверхности и РЭЯ обоих исследованных образцов катализаторов. По изменению значений РЭЯ можно предположить, что образец K2 более устойчив к гидротермальным воздействиям в условиях эксперимента, чем K1.

Работа была выполнена на базе НОЦ FCC и Центра наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований, рег. номер: 354089, ПНИПУ

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Шамсутдинов А.Ш., Пьянкова А.В., Вальцифер И.В., Кондрашова Н.Б.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

literus12@gmail.com

Кристаллогидраты, в частности, магний аммоний фосфат 6 – водный (струвит), несмотря на значительный эндотермических эффект процесса их термического разложения, не находят широкого применения в огнетушащих порошковых составах (ОПС) ввиду их склонности к интенсивному процессу перекристаллизации во время хранения. Использование супергидрофобного функционального наполнителя в ОПС направлено на создание защитного покрытия на поверхности кристаллогидратов, предотвращающего возникновение точечных контактов между отдельными частицами, тем самым повышающего текучесть и влагостойкость состава в целом.

С целью сокращения числа операций процесса получения функционального наполнителя, предложен одностадийный способ синтеза супергидрофобного диоксида кремния. В ходе исследования было установлено, что используемый в качестве гидрофобизирующего соединения полиметилгидросилоксан в этом случае сыграл роль структуроформирующего агента при получении кремнезема золь-гель методом в процессе гидролиза алкоксидов кремния. Диоксид кремния, полученный по разработанной методике, в сочетании с супергидрофобными свойствами (углом смачивания более 160°) обладает улучшенными текстурными характеристиками удельной поверхностью до 540 $м^2$/г, размером пор – 4,5 – 6,5 нм и узким распределением их по размерам.

Таким образом, благодаря предложенному способу одностадийного синтеза супергидрофобного диоксида кремния поверхностные свойства были достигнуты без проведения его дополнительной постсинтетической модификации, делая его перспективным функциональным наполнителем ОПС на основе струвита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта “Огнетушащий порошковый состав комбинированного газогенерирующего воздействия” 18.03.2021 № С-26/543.

РАСТВОРИМОСТЬ И ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ НЕОНОЛОВ АФ 9-6 И АФ 9-12

Шилыковская Д.О.

«Институт технической химии Уральского отделения РАН»,

614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

dasha_03_12@vk.com

Изучены фазовые равновесия и экстракционные возможности смеси оксиэтилированных нонилфенолов: неонола АФ 9-12 ($C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$, m = 12) и неонола АФ 9-6 (m = 6).

Растворимость в системе неонол АФ 9-6 – неонол АФ 9-12 – вода в интервале температур 40–90ºС изучена визуально-политермическим методом. Выбраны оптимальные температурно-концентрационные параметры осуществления экстракции: содержание смеси неонолов (1:1) в растворе 2,5 мас.%, температура 50ºС.

Исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов в системе [50 мас.% АФ-9-6 + 50 мас.% АФ-9-12] – вода. Несмотря на высокое содержание воды в экстракте (около 80 мас.%) коэффициент распределения большинства изученных реагентов не превышает 10, за исключением магнезона (11,8) и сульфарсазена (15,5). Введение этанола при экстракции позволяет существенно повысить извлечение реагентов. Наиболее высокая степень извлечения в этом случае наблюдается у эриохрома черного Т (92,0 %) и бромфенолового синего (98,3%), более чем на 60 % извлекаются пирокатехиновый фиолетовый, хромазурол S и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Экспериментально установлено, что комплексные соединения кобальта и никеля с ПАН извлекаются более чем на 95% в данной системе, что позволяет рассмотреть возможность их экстракционно-спектрофтометрического определения.

Методами изомолярных серий и насыщения установлено, что соотношение 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол : металл в комплексах с обоими металлами равно 2:1, что согласуется с литературными данными по их комплексообразованию с ПАН. Методом наименьших квадратов рассчитаны уравнения градуировочных графиков для определения ионов металлов: $A = 0{,}52 \cdot C_{Co} + 0{,}12$ ($R^2 = 0{,}9939$) для кобальта, $A = 0{,}72 \cdot C_{Ni} + 0{,}24$ ($R^2 = 0{,}9922$) для никеля. Графики линейны в интервалах содержания 0,25–1 мкг/мл кобальта и 0,25–0,8 мкг/мл никеля.

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации темы 122012100306-4.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО И АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С

Шмелев А.А., Шафигулин Р.В, Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Shmelsasha@yandex.ru

Перспективным направлением в химии является изучение фотокаталитических свойств диоксида титана (TiO_2), допированного металлами и неметаллами. В качестве фотокатализатора он может использоваться для очистки воздуха и водных сред от различных загрязнителей. Целью работы являлось исследование влияния количества допанта - лантана на фотокаталитические свойства мезопористого диоксида титана в реакциях окисления метилового оранжевого и ализаринового красного С.

Синтез образцов мезопористого диоксида титана проводили темплатным методом. Навеску цетилтриметиламмоний бромида растворяли в этиловом спирте, после чего при постоянном перемешивании в реакционную смесь последовательно вносили уксусную кислоту, этоксид титана и раствор нитрата лантана, смесь перемешивали в течение трех часов и выдерживали на воздухе десять дней до образования ксерогеля. Полученный ксерогель подвергали температурной обработке в муфельной печи в течение двух часов при температуре 500 ^{o}C. Получены образцы мезопористого диоксида титана, допированного лантаном в количестве 2,2 масс.%, 9.5 масс.% и 17.9 масс.%.

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных материалов навеску фотокатализатора помещали в раствор метилового оранжевого с концентрацией 2 ppm и ализаринового красного С с концентрацией 25 ppm. Полученные растворы перемешивали при помощи магнитной мешалки в темноте до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия, после чего продолжали перемешивание под действием излучения двух люминесцентных ламп без доступа постороннего света. Изменение концентрации красителей в растворе определяли методом спектрофотометрии.

Наибольшую фотокаталитическую активность проявил образец, допированный 9,5 масс.% лантана, как по отношению к метиловому оранжевому, так и ализариновому красному С.

Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЛАКТИДА С ТЕРПЕНОВЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ

Шумова О.А., Белый В.А, Кузиванов И.М., Федорова И.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

skeyling@yandex.ru

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее перспективных с экологической точки зрения полимерных материалов для замены полимеров на основе ископаемого сырья. В данной работе были смоделированы условия воздействия УФ-С на ПЛА с новыми фотостабилизаторами – *орто*-алкилированными фенолами с изоборнильным заместителем (см. Рис.). Эффективность новых фотостабилизаторов при предотвращении фотодеструкции ПЛА оценивали количественно на основе области 3600–3100 $см^{-1}$ ИК спектров, относительная интегральная интенсивность поглощения которой росла по мере фотодеструкции ПЛА под действием излучения с длинной волны 254 нм в течении 4 часов.

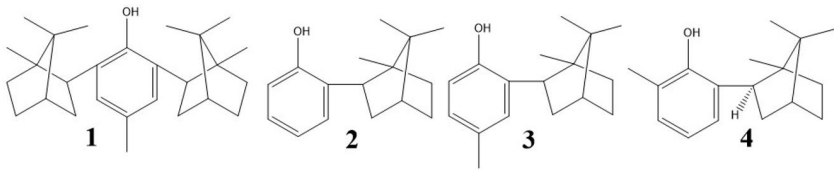


Рисунок. Терпенофенольные фотостабилизаторы ПЛА: 1 – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол; 2 – 2-изоборнилфенол; 3 – 2-изоборнил-4-метилфенол; 4 – 2-изоборнил-6-метилфенол.

Все исследованные терпенофенольные соединения продемонстрировали выраженную фотопротекторную активность при введении их в полимерный образец в концентрациях от 0,05 до 0,5% по массе. Наилучшую защиту ПЛА от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол при использовании его в концентрации 0,05% от массы полимерного образца. Его эффективность оказалась почти в 2 раза выше, чем у широко используемого фотостабилизатора полимеров – бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата в той же концентрации. Однако, использование терпенофенолов 2, 3 и 4 (см. Рис.) в концентрации 1% приводило не только к снижению их фотопротектроного действия, но и проявлению фотосенсибилизирующего эффекта, проявляющегося в ускорении деструктивных процессов в полимере.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00466, https://rscf.ru/project/22-23-00466/.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ОРГАНОГАФНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ

Щербакова Г.И.[1], Похоренко А.С.[1], Кривцова Н.С.[1], Варфоломеев М.С.[1,2], Драчев А.И.[1], Стороженко П.А.[1]

[1]*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва*

[2]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)*

galina7479@mail.ru

Хелатированные алкоксиалюмоксаны легко взаимодействуют с $(acac)_3Y{\cdot}2{,}5H_2O$ и $(acac)_4Hf$ в различных сочетаниях и соотношениях по схеме (1):

$$[Al(OR)_s(OR^*)_x(OH)_pO_q]_m + n\ (acac)_3Y{\cdot}2{,}5H_2O + k\ (acac)_4Hf \rightarrow (s-l)\ ROH +$$

$$+ \mathbf{[(acac)_3HfO]_k{\cdot}(Al_m)(Y_n)[(OR)_p(acac)_l(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}}$$

где k = 0,02-0,5, m = 4,5; n = 0,02-5; s+x+2q+p=3; k/(m+n)+p+l+x+2y+z=3;

R – C_2H_5, C_4H_9; R* – $C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$

Реакцию проводят в органических растворителях (толуол, спирт) при 70 - 110 ºС, при этом разрыва алюмоксановых связей не наблюдается. В первую очередь взаимодействие идет по гидроксильным группам, затем по алкокси- группам при Al с образованием связей Al–O–Y и Al–O–Hf. Синтезированы растворимые в органических растворителях олигомерные органогафнийоксаниттрийоксаналюмоксаны, обладающие волокнообразующими свойствами.

Термотрансформация (температура от 20 до 1500–1600 °C, Air) олигомеров с разным мольным отношением Al/Y и Al/Hf приводит к образованию многокомпонентной керамики (Рис. 1 a, b) на основе оксидов алюминия, иттрия и гафния по схеме (2):

$$[(acac)_3HfO]_k{\cdot}(Al_m)(Y_n)[(OR)_p(acac)_l(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)} \xrightarrow[-(CO_2,\ C_2H_4,\ CH_3CCH)]{\geq 500^oC} [Hf(OH)_2O]_k{\cdot}(Al_m)(Y_n)[(OH)_{t+x+z}O_y]_{(m+n)} \xrightarrow{\geq 1100^oC}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{\geq 1100^oC} k\ HfO_2 \cdot m\ Al_2O_3 \cdot n\ Y_2O_3 \xrightarrow[\text{аморфный}]{1500-1600^oC} \mathbf{Y_3Al_5O_{12} \cdot Y_2Hf_2O_7 \cdot HfO_2 \cdot \alpha\text{-}Al_2O_3}$$

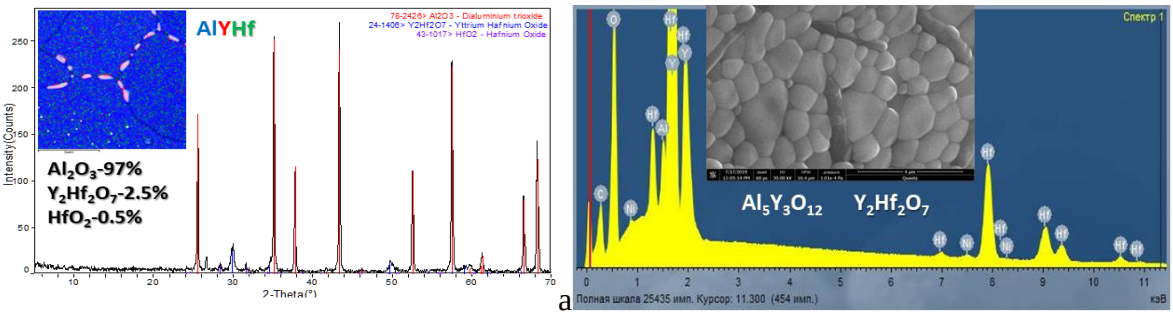


Рис.1 – РФА (a) и СЭМ-изображение (a, b) образцов многокомпонентной керамики

Секция «Органическая химия»

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОБЫЧНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НИТРООЛЕФИНОВ

Аксенов А. В., Аксенов Д.А., Аксенова И.В., Аксенов Н.А.

Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь.

aaksenov@ncfu.ru

Создание новых классов лекарственных препаратов является актуальной задачей, в решение которой вовлечено значительное число научных коллективов. Особое место занимает поиск новых молекулярных каркасов для поиска противоопухолевых препаратов и более эффективных путей синтеза уже известных структур с противораковой активностью. В последнее время среди новых синтетических методов большое значение приобретают: metalfree C-H -функционализация, трансаннелирование, ring economy - процессы. Именно развитию таких методологий в сочетании с методологией, включающей дизайн “умных реакционных сред”, которая успешно развивается в нашей лаборатории, посвящен этот доклад. Он включает разработку методов синтеза на основе реакций индолов с непредельными нитросоединениями и нитроалканами. Основываясь на этой методологии, удалось получить большое количество соединений с высокой противораковой активность, причем ряд веществ проявляют редкое свойство – обратную дифференциацию. Некоторые соединения обладают противопаразитарной активностью в отношении лейшманиоза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20051, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0795-2020-0031).

КОНСЕНСУСНОЕ АНСАМБЛЕВОЕ МУЛЬТИТАРГЕТНОЕ НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Васильев П.М.[1], Перфильев М.А.[1], Мальцев Д.В.[1], Лузина О.А.[2], Спасов А.А.[1], Бабков Д.А.[1], Гришко В.В.[3], Назаров М.А.[3], Толмачева И.А.[3], Кочетков А.Н.[1]

[1]*Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград*

[2]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск*

[3]*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

pvassiliev@mail.ru

Излагаются результаты построения с использованием методологии искусственных нейронных сетей классификационных консенсусных ансамблевых мультитаргетных моделей 4-х различных видов системной фармакологической активности химических соединений – RAGE-ингибирующей, анксиолитической, гипогликемической и снижающих LPS-интоксикацию. Обучающие выборки формировали по литературным данным о структуре и активности известных экспериментально изученных веществ: 183 RAGE-ингибитора; 216 анксиолитиков; 318 гипогликемических соединений; 12849 веществ, снижающих LPS-интоксикацию. Во всех случаях рассматривали 3 градации активности: high, high or moderate, active. Входными нейронами служили энергии докинга в 34, 14, 20 и 7 биомишеней, наиболее значимых для формирования перечисленных системных эффектов. В качестве архитектуры нейронной сети был выбран двухслойный перцептрон с узким горлом. Обучение проводили на 7-ми переменных сэмплинга. Всего было обучено ~100 тыс., ~125 тыс., ~135 тыс., ~2.5 тыс. нейросетей и сформированы 4 консенсусных ансамблевых мультитаргетных нейросетевых модели для указанных видов активности. Каждая такая модель состоит из 3-х ансамблей нейросетей для 3-х градаций активности, по 7 нейросетей в каждом ансамбле. Средняя точность 4-х моделей по 3-м уровням активности для простого консенсуса 1-го уровня составила 98.2%, 98.8%, 96.4%, 90.9%, соответственно. Как пример, для 10 природных хемотипов приведена оценка in silico анксиолитической активности, найдены 6 перспективных по прогнозу соединений. Полученные модели используются для направленного поиска *in silico* новых системных лекарственных веществ с высокой активностью: RAGE-ингибиторов для лечения осложнений при сахарном диабете и болезни Альцгеймера; анксиолитиков нетрадиционного действия; мультитаргетных гипогликемических соединений для лечения сахарного диабета типа 2; веществ, предотвращающих развитие цитокинового шторма при COVID-19.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ И НЕАННЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ПИРИМИДИНОВ И АЗОЛОВ

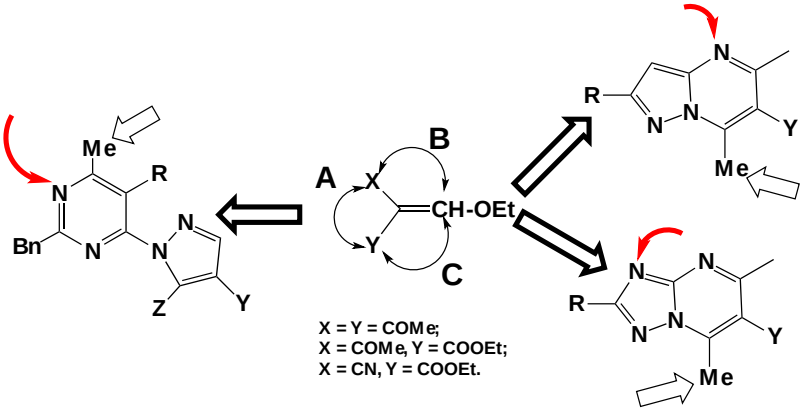
Данагулян Г.Г.[1, 2]

[1]*Российско-Армянский университет, Ереван, Армения*

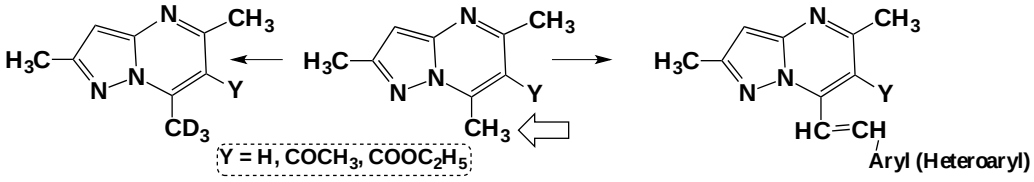
[2]*НТЦ Органической и фармацевтической химии Национальной академии наук РА*

gdanag@email.com

Разработаны методы синтеза и доказательства строения полизамещенных азоло[1,5-*a*]пиримидинов и 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов. Изучены превращения метилпроизводных аннелированных пиримидиновых систем с мостиковым атомом азота, в реакциях алкилирования, конденсации с альдегидами, комплесообразования, а также дейтерообмена. Показана региоселективность процессов. Доказано, что алкилирование 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов идет по атому азота пятичленного кольца, тогда как в пиразоло[1,5-*a*]пиримидинах – исключительно по атому азота пиримидинового кольца.



Метильные группы, расположенные в азоловом и пиримидиновом циклах, различаются по химической активности, что отражается на подвижности протонов в реакциях изотопного обмена, а также региоселективности конденсации с ароматическими альдегидами, протекающей за счет метильных групп пиримидиновой части молекулы.



В докладе будут также представлены закономерности, отмеченные в ряду неконденсированных (1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКН РА и РФФИ/РНФ (проект 20RF-138 /20-53-05010 Arm_a/), а также в рамках субсидии МОН РФ научной деятельности РАУ.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ПИПЕРИДИНОНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ПОМОЩЬЮ АЛЛИЛБОРАНОВ

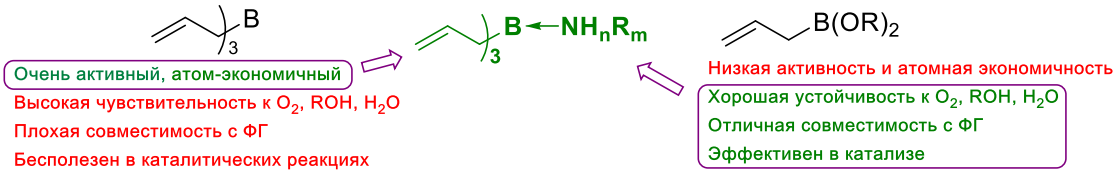
Кузнецов Н.Ю.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

nkuznff@ineos.ac.ru

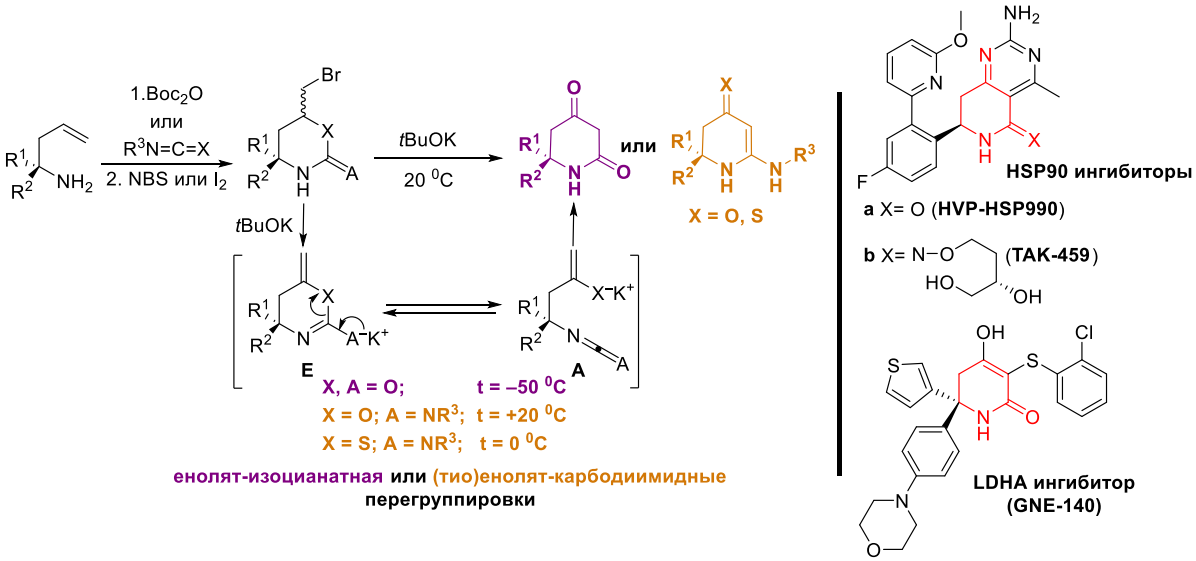
Органические производные бора находят широкое применение в органическом синтезе, включая асимметрический синтез и катализ, в качестве мягких и селективных реагентов образования связей C-C и C-гетероатом. В докладе будут рассмотрены последние достижения в разработке новых аллилборирующих реагентов на основе аминных аддуктов аллильных триорганоборанов (ААТ), которые, наряду с беспрецедентной реакционной способностью и атомной экономичностью, обладают множеством ценных свойств для использования в синтезе (Схема 1).

Схема 1.



Тандем реакции аллилборирования C=N связи иминов ААТ и трансформации получаемых гомоаллиламинов через енолятные перегруппировки является надежной и эффективной методологией синтеза разнообразных пиперидиноновых гетероциклов (Схема 2), представляющих универсальную основу для дизайна новых молекул с современными типами лекарственных активностей – противовирусной, антинеопластической, противопаразитарной и др.

Схема 2.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-23-00944.

НАПРАВЛЕННАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ ЛИШАЙНИКОВ

Лузина О.А., Филимонов А.С., Салахутдинов Н.Ф.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

luzina@nioch.nsc.ru

Лишайники – симбиотические организмы, основой существования которых является сожительство разных партнёров: микобионта (гетеротрофного гриба) и фикобионта (водоросли). Физиология и биохимия входящих в лишайник грибов и водорослей во многом отличны от физиологии и биохимии свободноживущих грибов и водорослей, свидетельством чего является синтез оригинальных вторичных метаболитов, отсутствующих у других групп организмов. Нами отработаны процедуры выделения мажорных вторичных метаболитов из лишайникового сырья класса дибензофуранов и депсидов, обладающих широким спектром биологических свойств, включающих антибактериальную, антиоксидантную, противораковую и противовирусную активности, но умеренной выраженности. Разработаны методики направленной дериватизации этих соединений, приводящие к веществам, обладающим более выраженными биологическими эффектами. Получены производные, проявляющие выраженные противотуберкулёзные, противовирусные, противоопухолевые свойства. Проведённые химические модификации лишайниковых метаболитов позволили также получить ряд производных с новыми биологическими свойствами – ингибиторы ряда репарационных ферментов, гипогликемические агенты.

Исследование выполнено в рамках бюджетного проекта № 1021051703312-0-1.4.1 «Разработка методов создания библиотек химических соединений для нахождения соединений-лидеров в наиболее социально значимых терапевтических областях путем направленной трансформации природных и синтетических стартовых молекул. Организация биологических испытаний полученных соединений» (направление 1.4.5.3)

НОВЫЕ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ХИНАЗОЛИНЫ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРОФОРОВ

Носова Э.В.[1,2], Мошкина Т.Н.[1], Жилина Е.Ф.[2], Липунова Г.Н.[2]

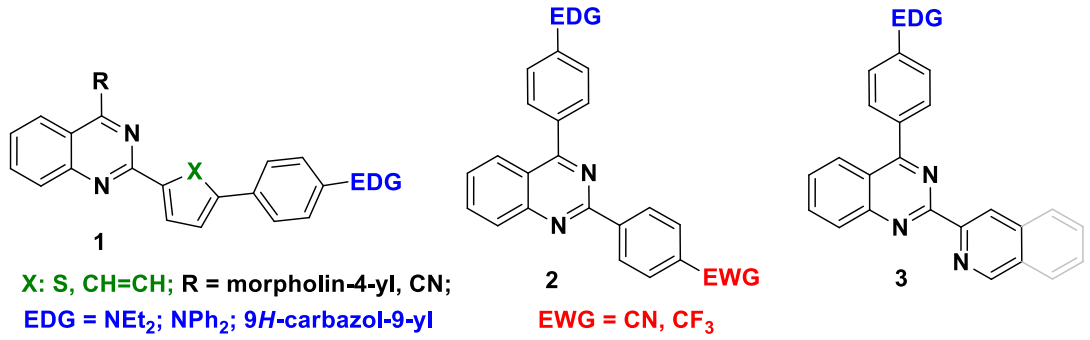
[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

[2]*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, Екатеринбург*

emilia.nosova@yandex.ru

Органические молекулы, содержащие в структуре электронодонорный (EDG) и электроноакцепторный (EWG) фрагменты, соединённые π-спейсером, представляют собой перспективный класс хромофоров пуш-пульного типа. Хиназолин широко используется в качестве ключевого структурного фрагмента в функционализированных π-сопряженных системах с внутримолекулярным переносом заряда [1].

Нами осуществлен дизайн 4-морфолинил- и 4-цианохиназолиновых хромофоров с терминальными донорными аминофенильными группами **1**, проведён анализ влияния электронодонорного и электроноакцептороного фрагментов, а также π-спейсера на фотофизические свойства. Были измерены индуцируемые кислотой спектроскопические изменения для соединений **1** (R = морфолин-4-ил). Получены 2-(4-цианофенил)- и 2-(4-(трифторметил)фенил)хиназолины **2**, содержащие 4-аминофенильные фрагменты; влияние природы EWG и EDG исследовано методом циклической вольтамперометрии [2]. Синтезированы 4-аминоарилхиназолины **3**, содержащие в положении 2 пиридильный либо хинолинильный остаток, показаны батохромное смещение полосы эмиссии в кислой среде и люминесцентный отклик к катионам металлов.



Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 22-23-00006).

[1] Nosova E.V., Achelle S., Lipunova G.N. et al. *Russ. Chem. Rev.*, **2019**, *88*, 1128–1178.

[2] Moshkina T.N., Le Poul P., Barsella A., Pytela O., Bureš F., Robin-Le Guen F., Achelle S., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *2020*, 5445–5454.

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ. ВЗГЛЯД ХИМИКА-ТЕХНОЛОГА

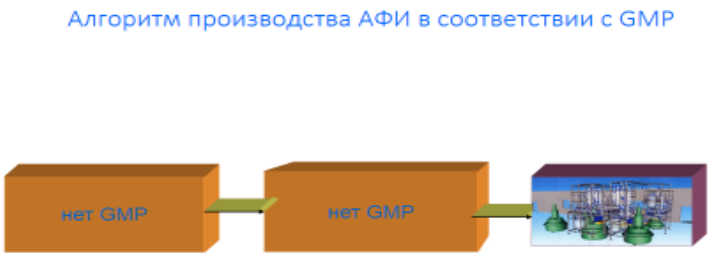
Островский В.А.[1], Мирон С.Б.[2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

va_ostrovskii@mail.ru

[2]*АО «Активный компонент», Санкт-Петербург*

Импортозамещение лекарственных средств невозможно без организации производств полного цикла, включающих тонкий органический синтез активных фармацевтических ингредиентов (АФИ, субстанций) [1]. В докладе обобщен накопленный ранее опыт и предложены для реализации в современных условиях новые алгоритмы организации гибких производств АФИ.



1. Островский В.А. Импортозамещение синтетических лекарственных средств. Взгляд химика-технолога. Тезисы докл. XXIX Научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. «Реактив-15». Новосибирск/ Академгородок, Изд-вщ НИОХ СО РАН, 28 сентября – 1 октября 2015 г., с.15.

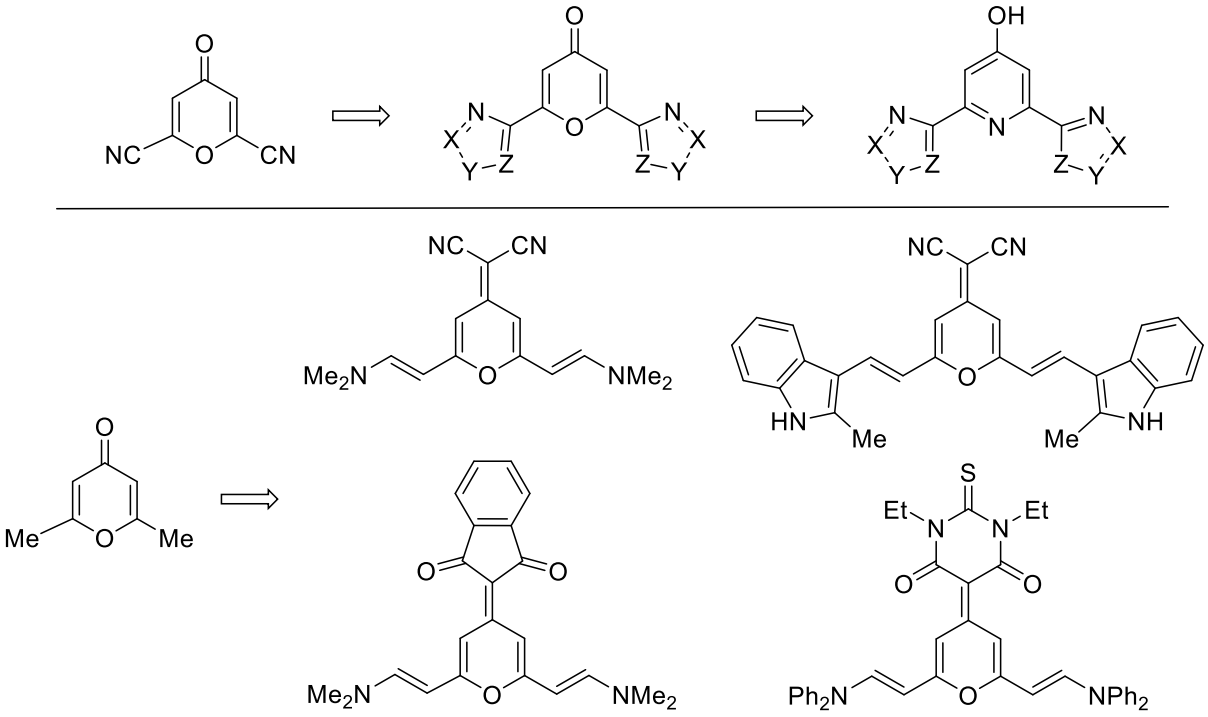
НОВЫЕ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 4-ПИРОНА С ПОЛЕЗНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

vy.sosnovskikh@urfu.ru

γ-Пироны относятся к важнейшему классу кислородсодержащих гетероциклов, но несмотря на то, что они широко представлены в природе, а их производные обладают высокой реакционной способностью и проявляют различные виды биологической активности, многие замещенные γ-пироны до сих пор относятся к числу малоисследованных молекул. Особенно это касается таких 2,6-дизамещенных 4-пиронов, как 2,6-(бис)енамино- и 2,6-(бис)гетарил-4-пироны [1,2], которые являются перспективными комплексонами и красителями. В докладе будут рассмотрены основные методы получения этих производных на основе 2,6-диметил- и 2,6-дициано-4-пиронов, а также важнейшие фотофизические свойства новых мероцианиновых красителей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-13-00186).

[1] Obydennov, D. L.; Simbirtseva, A. E.; Piksin, S. E.; Sosnovskikh, V. Y. *ACS Omega* **2020**, *5*, 33406.

[2] Obydennov, D. L.; Suslova, A. I.; Sosnovskikh, V. Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 173.

НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 4-АРИЛБЕНЗОКСАЗОЛОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ. 4-АРИЛ-3-АМИНОПИРИДИН-2(1*H*)-ОНЫ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Фисюк А.С.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

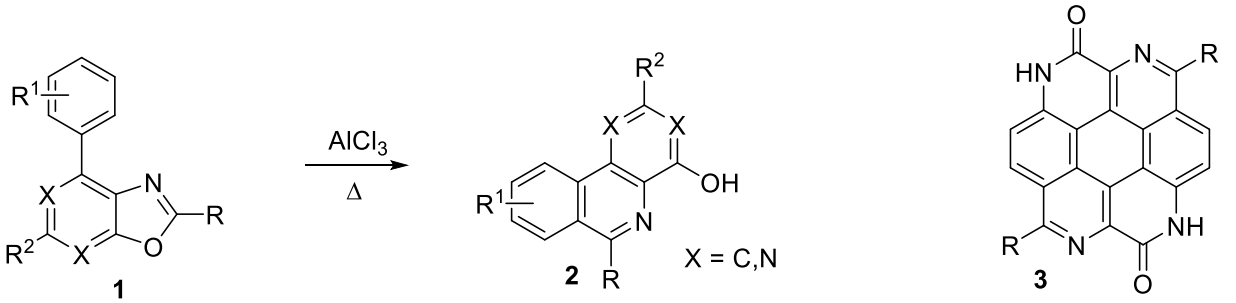
Россия, Омск, 644077, пр. Мира, 55а

Омский государственный технический университет, Россия, Омск,

644050, пр. Мира, 11

fisyuk@chemomsu.ru

Разработаны способы получения 4-арилбензо[*d*]оксазолов, 7-арилоксазо[5,4-*b*]пиридинов, 7-арилбензоксазоло[5,4-*d*]пиримидинов, 4-арилоксазоло[4,5-*c*]пиридинов **1**. Обнаружена и изучена их перегруппировка в бензо[*c*][1,7]нафтиридин-4(3*H*)-оны, пиримидо[5,4-*c*]изохинолин-4(3*H*)-оны, фенантридин-4-олы, бензо[*c*][1,5]нафтиридин-4(1*H*)-оны **2** и более сложных гетероциклические системы **3**, протекающая в результате расщепления C-O связи при действии $AlCl_3$ с последующим замыканием пиридинового цикла [1].



Изучены химические и фотофизическим свойства синтезированных соединений. Разработаны новые люминесцентные красители для иммуноферментного анализа [2] и гистохимического окрашивания тканей кожи [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00356).

Библиографический список

1. A. L. Shatsauskas, T. E. Mamonova, A. J. Stasyuk, S. A. Chernenko, P. A. Slepukhin, A. S. Kostyuchenko, A. S. Fisyuk . J. Org. Chem. 2020, 85, 10072−10082.
2. A. Shatsauskas, Y. Shatalin, V. Shubina, Y. Zablodtskii, S. Chernenko, A. Samsonenko, A. Kostyuchenko, A. Fisyuk. Dyes and Pigments 2021, 187, 109072.
3. A. L. Shatsauskas, Y.V. Shatalin, V.S.Shubina, S.A. Chernenko, A.S. Kostyuchenko, A.S. Fisyuk. Dyes and Pigments, 2022, 204, 110388.

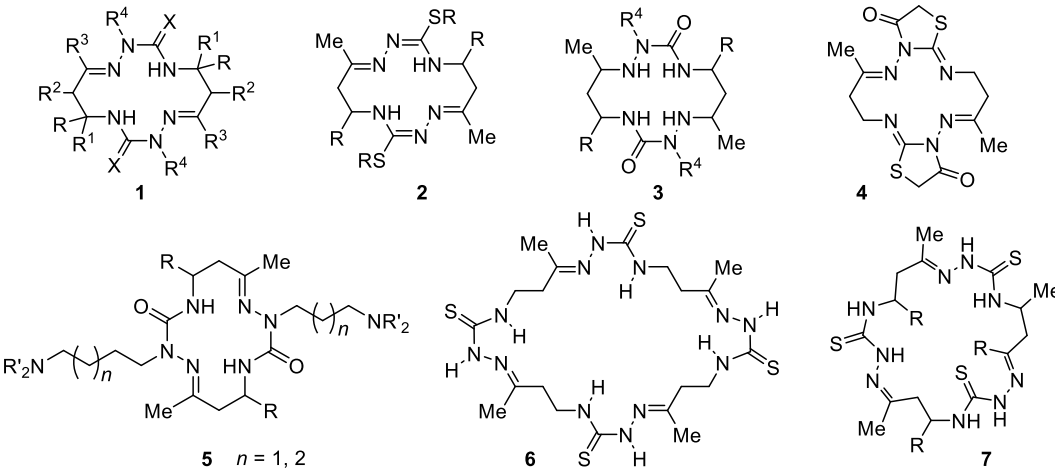
NOVEL (THIO)SEMICARBAZONE-BASED POLYAZA MACROCYCLES: SYNTHESIS, REACTIVITY, AND METAL-BINDING CAPACITY

Shutalev A. D., Fesenko A. A., Kuvakin A. S., Yankov A. N.

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

e-mail: shad@ioc.ac.ru

Polyaza macrocycles (PAM) are of considerable importance in various fields of chemistry, biochemistry, medicine, and material science. A unique feature of PAM is their ability to bind different inorganic and organic cations, anions, and neutral molecules. Due to the great interest in the chemistry and applications of PAM, a huge number of these heterocycles have been synthesized to date. Among them, 14-membered polyaza macrocycles with the N_4 binding site are of special importance. At the same time, tetradentate 14-membered 1,2,4,8,9,11-hexaaza macrocycles remain unknown. The present work describes general preparative approaches from simple, readily available precursors to a wide range of these heterocycles, in particular, 14-membered cyclic bis-(thio)semicarbazones **1** (X = O, S) including scorpionands **5**, bis-isothiosemicarbazones **2**, **4**, and bis-semicarbazides **3**. Under certain conditions, 28- and 21-membered cyclic thiosemicarbazones **6** and **7** were also prepared.



Plausible pathways for the macrocyclizations to give **1**, **6**, and **7** were proposed based on our experimental data and DFT calculations. Reactivity of macrocycles **1**-**5** and their binding capacity towards various metal cations were studied.

This research was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (20-03-00928).

УСТНЫЕ И СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ 3-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-4-АМИНОПИРАЗОЛОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

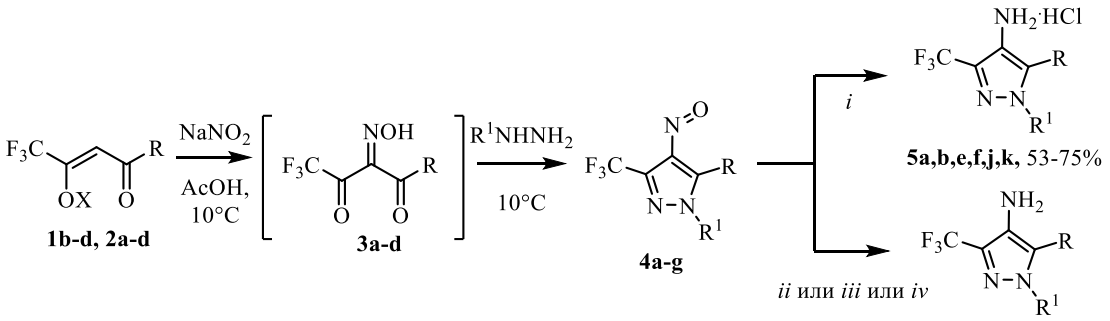
Агафонова Н.А., Щегольков Е.В., Перминова А.Н., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: nna@ios.uran.ru

Функционализация пиразольного скаффолда является конструктивным подходом к синтезу молекул с широким спектром биологической активности. В этой связи аминопиразольный структурный фрагмент имеет большие возможности для химических модификаций, поэтому разработка методов синтеза 4-аминопиразолов, особенно фторсодержащих, имеет большие перспективы.

4-Нитрозопиразолы выбраны нами в качестве исходных субстратов, поскольку нитрозогруппа легко может быть восстановлена в аминофункцию. Эффективным методом синтеза 4-нитрозопиразолов **4** является однореакторный подход, основанный на нитрозировании 1,3-дикетонов **1** или их литиевых солей **2** с последующей циклизацией промежуточных 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов **3** с гидразинами. В докладе обсуждаются различные методы восстановления 4-нитрозопиразолов **4a-g** в 4-аминопроизводные **5** и **6** с использованием систем (i-iv), из которых оптимальным оказалось гидрирование под давлением 10 атм. в присутствии Pd/C при 50°C в EtOH.



X = H (**1**), Li (**2**), **1-3**: R= Ph (**a**), тиен-2-ил (**b**), фуран-2-ил (**c**), *p*-Tol (**d**);
4: R^1 = H, R= Ph (**a**), тиен-2-ил (**b**), фуран-2-ил (**c**), *p*-Tol (**d**); R^1 = Me, R= Ph (**e**), тиен-2-ил (**f**), фуран-2-ил (**g**)
4, 5, 6: R= Ph, R^1= H (**a**), Me (**e**), $C_6H_4SO_2$Me-4 (**j**), $C_6H_4SO_2NH_2$-4 (**k**); R = тиен-2-ил, R^1= H (**b**), Me (**f**);
R = фуран-2-ил, R^1= Me (**g**); R= *p*-Tol, R^1= H (**d**), $C_6H_4SO_2NH_2$ (**k**)
i (для **4a,b,e,f,j,k**): $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl; *ii* (для **4a**): $Na_2S_2O_4$, H_2O; *iii* (для **4a,b,d-f**): Zn, AcOH;
iv (для **4a,e,g**): 5% Pd/C (10 ммоль), H_2, EtOH, 8 Бар, 4 ч, 50°C.

В докладе рассматриваются биологические свойства 4-нитрозо- и 4-аминопиразолов **4-6**, среди которых выявлены соединения с высокой анальгетической, противотуберкулезной, антибактериальной, антимикотической, антирадикальной и противоопухолевой активностью.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00390.

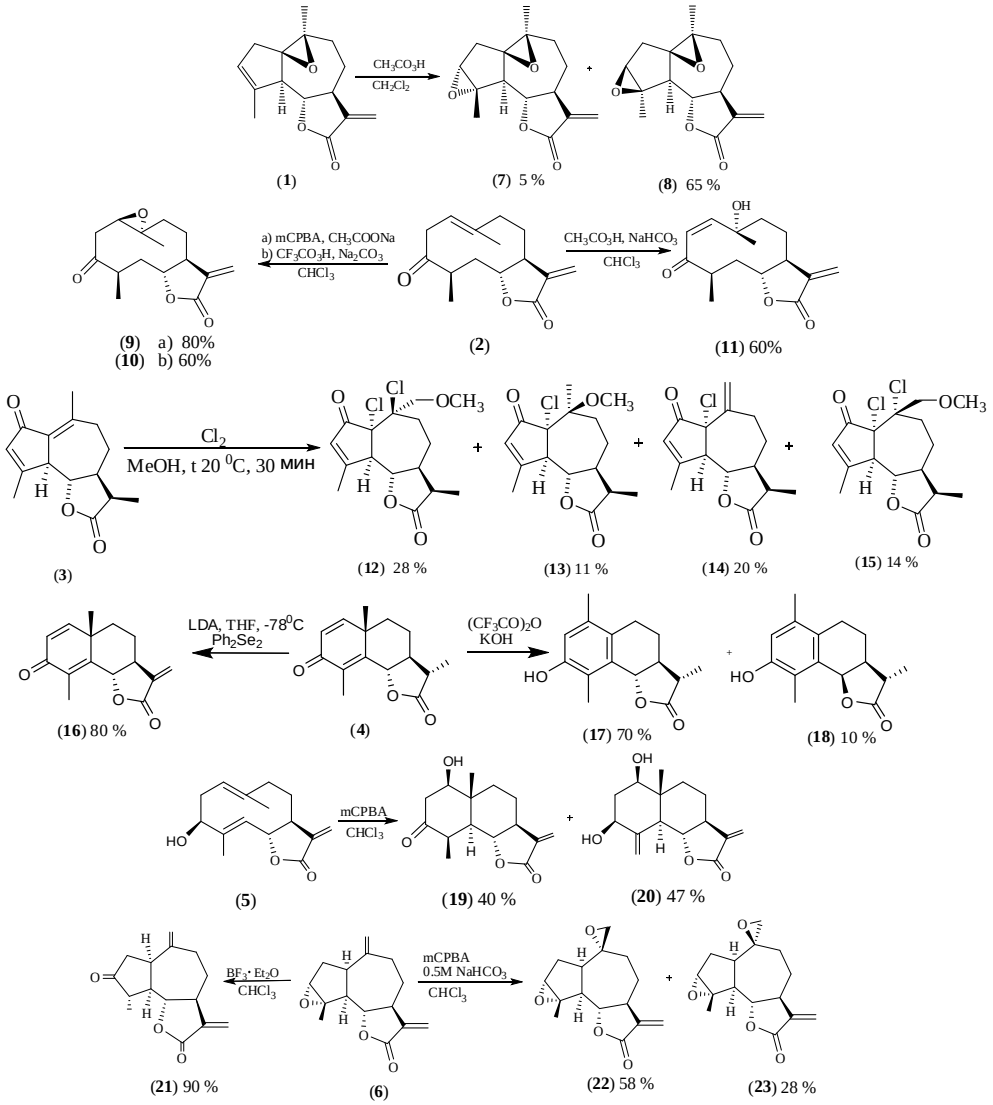
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ. НОВЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Адекенов С.М.

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,

г. Караганда, Республика Казахстан, arglabin@phyto.kz

В докладе представлены результаты функционализации сесквитерпеновых γ-лактонов арглабина (**1**), арголида (**2**), ахиллина (**3**), α-сантонина (**4**), ханфиллина (**5**) и эстафиатина (**6**).



Строение молекул (**7-23**) установлены на основании спектральных данных (ИК-, ЯМР ^{1}H и ^{13}C), включая двумерную спектроскопию ЯМР COSY, HMBC, HMQC, и методами рентгеноструктурного и элементного анализов.

Определены цитотоксичность и противоопухолевая активность образцов синтезированных соединений.

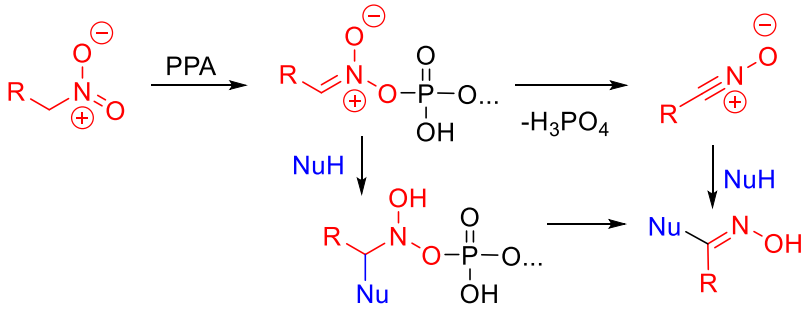
ВКЛЮЧАЕТ ЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ НИТРОАЛКАНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ ОБРАЗОВАНИЕ НИТРИЛОКСИДОВ?

Н.А. Аксенов [1], Д.А. Аксенов [1], И.В. Аксенова [1], Н.К. Кирилов [1], Д.С. Аксенова [1]

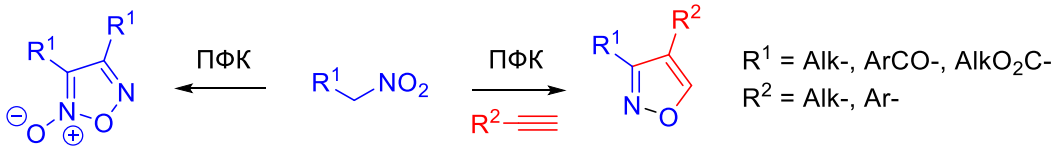
[1] *Химико-Фармацевтический факультет, Северо-Кавказский федеральный университет, 355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1*

E-mail: naksenov@ncfu.ru

Алифатические нитросоединения нашли множество применений в синтетической органической химии, выступая синтетическими предшественниками карбонильных соединений по реакции Нефа. Несмотря на то, что данному направлению более ста лет, в литературе, в основном, представлены реакции, в которых нитросоединения участвуют в качестве нуклеофилов. Для решения данной проблемы в нашей лаборатории был разработан метод электрофильной активации нитроалканов под действием полифосфорной кислоты. Выступая в качестве α-С-электрофила, последние вступали в реакции с широким кругом аренов и гетероаренов, с различными *N*-нуклеофилами. Тем не менее, оставался неизученным механизм данной реакции, вероятно, включающий образование нитрилоксидов.



Доказательство присутствия нитрилоксидов было осуществлено путем перехвата в форме их [3+2] циклоаддуктов – фуроксанов и изоксазолов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (грант № МД-3505.2021.1.3) , а также Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 0795-2020- 0031).

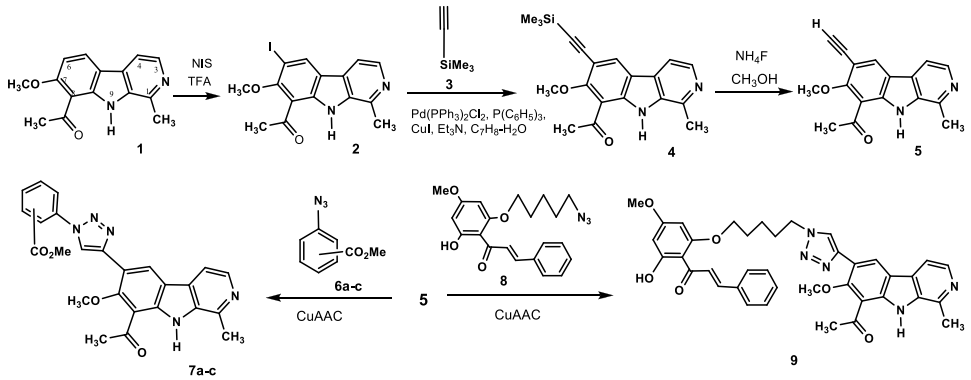
НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГАРМИНА. СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Аманжан А.[1], Шульц Э.Э. [2], Савельев В.А. [2], Адекенов С.М. [1]

[1] *АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, Республика Казахстан, info@phyto.kz*

[2] *Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация*

Предложены подходы к синтезу С-6,8-дизамещенных производных β-карболинового алкалоида гармина. Нами установлено, что иодирование 8-ацетилгармина **1** N-иодсукцинимидом в трифторуксусной кислоте протекает селективно с образованием 6-иод-8-ацетилгармина **2** (48%). Показано, что 8-ацетил-6-иодгармин **2** легко вступает в реакцию Соногаширы с триметилсилилацетиленом **3** в водном толуоле в присутствии каталитической системы бис-(трифенилфосфин)дихлорида палладий-CuI-трифенилфосфина и триэтиламина в качестве основания с образованием соединения **4** (94%). Соответствующий терминальный алкин **5** получали десилилированием под действием аммония фторида в метаноле. Cu-катализируемой реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения алкина 7 с азидами изомерных метиловых эфиров бензойных кислот **6a-c** синтезировали 1,4-дизамещенные триазолы **7a-c**, содержащие фрагменты β-карболинового алкалоида и бензойных кислот в качестве заместителей. Реакцией алкина **5** с халконовым азидом **8** синтезировано карболинохалконовое гибридное соединение **9**, содержащее 1,2,3-триазольный линкер.



По результатам биологического скрининга определено, что образцы синтезированных соединений **2**, **5** и **9** обладают антимикробной активностью в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis* и грамотрицательного штамма *Escherichia coli*, а также в эксперименте *in vitro* проявляют цитотоксичность в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА 4-ХЛОР- о-КСИЛОЛА НА V–Sb–Bi– Zr /γ-Al_2O_3–ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

qulu_bagirzade@mail.ru

Функционально замещенные ароматические нитрилы, в том числе 4-хлорфталонитрил являются перспективным сырьем для получения красителей, термостойких полиимидных полимеров и других важных продуктов [1]. В работе [2] изучены реакции парофазного окислительного аммонолиза 4-хлор-о-ксилола (хо-кс) на оксидных катализаторах и показаны что, на всех образцах катализаторов хроматографическим методом идентифицированы как продукты реакции 4-хлорбензонитрил (хбн), 4-хлор-о-толунитрил (хо-тн), 4-хлорфталонитрил (хфн), 4-хлорфталимид (хфд) и диоксида углерода. По сравнении с другими оксидами металлов переменной валентности при модифицировании базового V-Sb-Bi/γ-Al_2O_3-оксидного катализатора ZrO_2 показатели процесса окислительного аммонолиза 4-хлор-о-ксилола с целью получения 4-хлорфталонитрила оказались выше. Действительно, при окислительном аммонолизе 4-хлор-о-ксилола на V-Sb-Bi-Zr/γ-Al_2O_3-оксидном катализаторе 4-хлорфталонитрил получается с селективностью 86.42 % при 97.6 % конверсии исходного 4-хлор-о-ксилола, т.е. выход целевого динитрила составляет 84.35% при Т= 673К, времени контакта 1.87 с, $P^{o}_{хо-тн}$= 1.24 кПа, $P^{o}_{O_2}$= 7.80 кПа и $P^{o}_{NH_3}$= 61.91 кПа. При этом 4-хлорфталимид образуется с выходом 2.88%, который считается вторым основным продуктом наряду с 4-хлорфталонитрилом. Так как орто–заместители создают пространственное напряжение, благоприятствующее внутримолекулярной циклизации, благодаря чему образуется имид из субстрата и динитрила, а под влиянием полярного эффекта происходят изолированные превращения ксилолов с образованием динитрилов [3]. Выход основных продуктов, находясь в большой зависимости от условий проведения процесса и используемого катализатора, определяются строением исходных и промежуточных веществ.

Литература

1. Ризаев Р.Г., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Багирзаде Г.А., Гусейнов И.А., Гейдарлы Н.И. *Тез. докл. научной конференции, посвященной 90-летнему юбилею чл.–-корр. НАНА З.Г.Зульфугарова*. Баку. 2004. С. 39.

2. Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. *Сборник тез докл. V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»*. Пермь. 2016. С. 66.

3. Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А., Тагиев Д.Б. *Сборник тез докл. V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»*. Пермь. 2016. С. 67.

ПАРОФАЗНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ 4-ХЛОР-о-КСИЛОЛА
I. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

qulu_bagirzade@mail.ru

Кинетические измерения проводили на установке с проточным безградиентным реактором объемом 20 $см^3$, выполненным из стали марки «12Х18Н10Т», с виброожиженным слоем катализатора. Для предотвращения конденсации высококипящих продуктов часть установки термостатировали при 520-540 К. Кислород и азот перед употреблением очищали от следов органических соединений и сушили. Аммиак пропускали через масляный фильтр. Использовали 4-хлор-о-ксилол марки «х.ч.». 4-Хлорфталонитрил, 4-хлорфталимид, 4-хлор-о-толунитрил и 4-хлорбензонитрил выделяли из продуктов окислительного аммонолиза 4-хлор-о-ксилола и очищали дистилляцией.

В продуктах реакции хроматографическим методом идентифицировали 4-хлорфталонитрил, 4-хлор-о-толунитрил, 4-хлорфталимид, 4-хлорбензонитрил, CO_2 [1] и непрореагировавший 4-хлор-о-ксилол, кислород и газ-разбавитель азот. Хроматографический анализ осуществляли по следующей схеме. Реакционные газы пропускали последовательно через ловушки с 1,4-диоксаном для поглощения нитрилов, 4-хлорфталимида и 4-хлор-о-ксилола и с серной кислотой для поглощения аммиака. Анализ диоксида углерода осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД. В качестве неподвижной фазы использовали ТЭГНМ на ИНЗ – 600. Разделение O_2 и N_2 проводили на том же хроматографе на параллельной колонке с NaX. Концентрацию аммиака на выходе из реактора определяли по результатам титрования непрореагировавшей серной кислоты во второй ловушке. Анализ продуктов, поглощенных 1,4-диоксаном, осуществляли на хроматографе Хром-5 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной фазы, которой заполняли колонку длиной 1200 мм и диаметром 4 мм, использовали смесь Apiezon L (21%) и ПЭГ-40000 (0,5%) на хроматоне N–AW (0,2-0,25 мм) или только полисорб-1 (0,25–0,5 мм). Расход газа-носителя (азота) – 80 мл/мин. Температура впуска пробы 353 К, скорость программированного подъема температуры 20 град/мин. Расчет хроматограмм осуществляли методом внутреннего стандарта (метка-тетрадекан).

Литература

1. Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. *Сборник тез докл. V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»*. Пермь. 2016. С. 66.

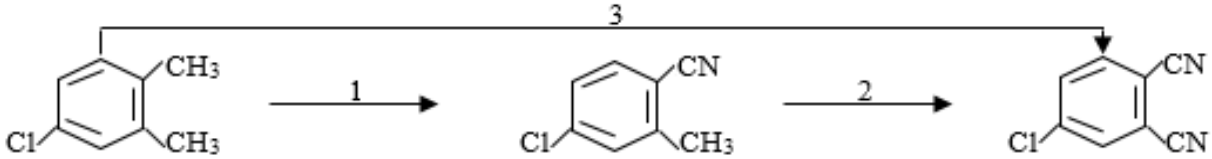
ПАРОФАЗНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ 4-ХЛОР-о-КСИЛОЛА
II. ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ХЛОР-о-КСИЛОЛА И 4-ХЛОР-о-ТОЛУНИТРИЛА

Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

qulu_bagirzade@mail.ru

Изучены кинетические закономерности процесса получения 4-хлорфталонитрила парофазным окислительным аммонолизом 4-хлор-о-ксилола на V–Sb–Bi–Zr/γ-Al_2O_3-оксидном катализаторе в интервале температур 633-713К. Парофазный каталитический окислительный аммонолиз 4-хлор-о-ксилола позволяет с хорошими выходами (до 80–85%) получать 4-хлорфталонитрил. В работах [1, 2] на основе кинетики окислительного аммонолиза 4-хлор-о-ксилола предложена общая схема превращений. В данном сообщении обобщены закономерности превращений 4-хлор-о-ксилола (хо-кс) и 4-хлор-о-толунитрила (хо-тн). Выбор вида кинетического уравнения сделан на основании анализа зависимости селективности образования 4-хлор-о-толунитрила $S_{хо\text{-}тн}$ от $P_{хо\text{-}кс}$ и $P_{хо\text{-}тн}$, для параллельно–последовательной схемы образования 4-хлорфталонитрила.



$$S_{хо\text{-}тн} = (W_1 - W_{хо\text{-}тн}) / W_{хо\text{-}кс} = \alpha - (k_2/k_1)\,(P_{хо\text{-}тн} / P_{хо\text{-}кс})^n \quad (1)$$

Графически найдено, что **n** в уравнении (1) близко к 0.5. Из этих данных следует, что параллельный путь образования 4-хлорфталонитрила не реализуется. Анализ отношений $W_{хо\text{-}кс}/P^{n}_{хо-кс}$ показал, что при всех температурах $f(P_i) \equiv 1$. Здесь $P_{хо\text{-}кс}$ и $P_{хо\text{-}тн}$ являются парциальными давлениями хо-кс и хо-тн. Следовательно, скорости реакции превращения 4-хлор-о-ксилола и 4-хлор-о-толунитрила описываются уравнениями половинного порядка по соответствующим компонентам. Найдено, что $k_1=10^{7.31}\exp(-89591.9/RT)$; $k_2=10^{7.83}\exp(-96917.5/RT)$. Энергии активации даны в Дж/моль. Кроме того, определено, что скорости превращения 4-хлор-о-ксилола и 4-хлор-о-толунитрила не зависят от концентрации кислорода и аммиака.

Литература

1. Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. *Proceedings of the IX International Scientific and Practical Conference "World science: problems, prospects and innovations"* (May 19-21, 2021, Toronto, Canada) 2021. С. 161-170.

2. Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А. *Proceedings of the X International scientific and practical conference "Science and education: problems, prospects and innovations"* (June 23-25, 2021, Kyoto, Japan). 2021. С. 127-136.

ПАРОФАЗНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ 4-ХЛОР-о-КСИЛОЛА
III. ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

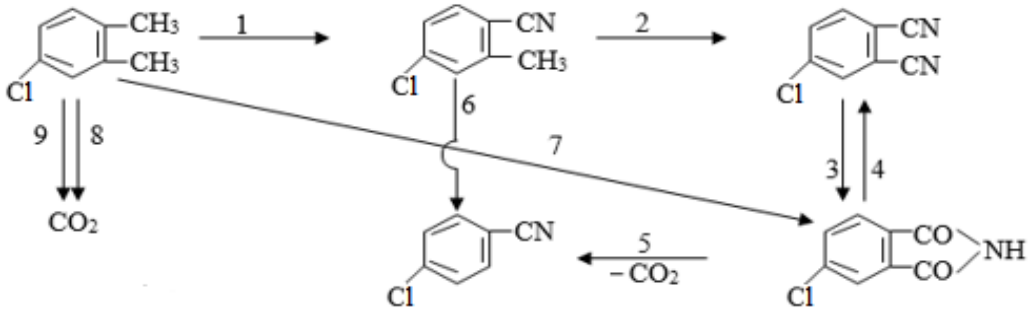
Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

qulu_bagirzade@mail.ru

Изучены кинетические закономерности образования и расходования побочных продуктов при окислительном аммонолизе 4-хлор-о-ксилола в интервале температур 633-713 К и предложена общая схема превращений. Показано, что образование 4-хлорфталимида при

Схема



высоких концентрациях NH_3 происходит посредством гидролиза 4-хлорфталонитрила (в схеме маршрут 3); CO_2 образуется окислением 4-хлор-о-ксилола (маршрут 9) и декарбоксилированием 4-хлорфталимида (маршрут 5); 4-хлорбензонитрил – из 4-хлор-о-толунитрила (маршрут 6) и 4-хлорфталимида (маршрут 5). При низких концентрациях NH_3 реализуются дополнительные маршруты образования 4-хлорфталимида (маршрут 7) и CO_2 (маршрут 8) из 4-хлор-о-ксилола. В данном сообщении обсуждаются закономерности накопления 4-хлорфталимида, 4-хлорбензонитрила и CO_2 – побочных продуктов окислительного аммонолиза 4-хлор-о-ксилола. Варьирование парциальных давлений NH_3 (P_{NH_3}) в более широком диапазоне показало, что нулевой порядок по этому компоненту во всей изученной области наблюдается только для суммарной скорости превращения 4-хлор-о-ксилола. При P_{NH_3}, меньших некоторого значения, названного $(P_{NH_3})_{min}$, растет селективность образования 4-хлорфталимида, 4-хлорбензонитрила и CO_2 и соответственно падает селективность образования 4-хлорфталонитрила и 4-хлор-о-толунитрила. При высоких концентрациях NH_3 зависимость селективности образования CO_2 от времени контакта выражена слабее. Это указывает, что CO_2 в основном образуется непосредственно из 4-хлор-о-ксилола. Однако при $P_{NH_3} < (P_{NH_3})_{min}$ селективность по CO_2 существенно возрастает. Это доказывает наличие по крайней мере двух путей образования CO_2 из субстрата. Скорость реакции по маршруту 9 не зависит от концентрации NH_3, а по маршруту 8 зависит.

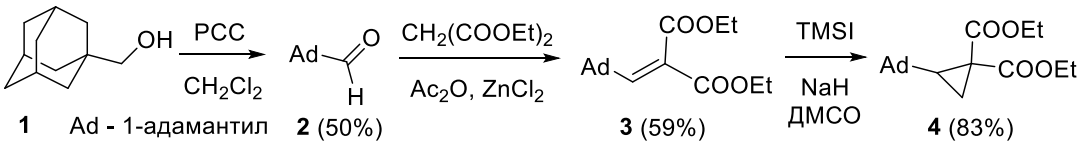
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Баймуратов М.Р., Еськин М.М., Потоцкая А.С., Леонова М.В., Климочкин Ю.Н.

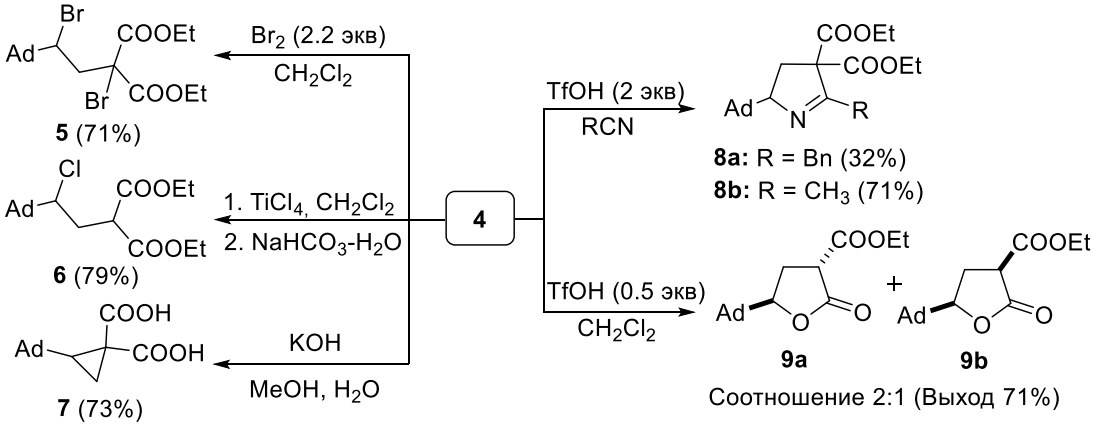
Самарский государственный технический университет, Самара

baymuratovmr@yandex.ru

В последние годы большой интерес в области органической химии представляет разработка инновационных путей синтеза, а также исследование химических свойств функционально замещённых циклопропанов. Получение соединений, содержащих одновременно адамантильный и циклопропановый структурные фрагменты является перспективным направлением органического синтеза. Опираясь на литературные данные, нами был разработан метод получения диэтилового эфира 2-(адамантан-1-ил)циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (**4**) из 1-адамантилметанола в 3 стадии.



Следует отметить, что химия таких пространственно затрудненных функционально замещенных циклопропанов в настоящее время малоизучена. Нами были исследованы некоторые химические свойства полученного цикопропана **4**. Так по реакциям с $TiCl_4$ и бромом получены неизвестные ранее галогенсодержащие диэфиры адамантанового ряда **5**, **6**. В результате щелочного гидролиза выделена дикислота **7**. Обнаружено, что реакция с нитрилами в кислой среде приводит к [3+2]-циклоприсоединению с образованием функционализированных пирролинов **8a, b**, а реакция в хлористом метилене в присутствии трифторметансульфокислоты приводит к образованию смеси диастереомерных лактонов **9a, b**.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-20103).

СИНТЕЗ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ ПИНОСТРОБИНА И ЕГО ОКСИМА

Байсаров Г.М.[1], Душкин А.В.[2], Евсеенко В.И.[2], Адекенов С.М.[1]

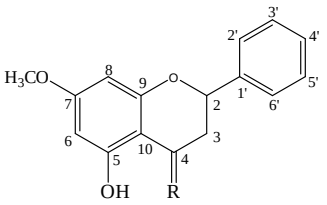
[1]*АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», г. Караганда, Республика Казахстан, info@phyto.kz*

[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация*

К числу доступных флаванонов относится пиностробин (1), выделенный из почек *Populus balsamifera* L. При взаимодействии пиностробина (1) с гидроксиламином получено перспективное соединение оксим пиностробина (2). Пиностробин (1) и его оксим (2) обладают антиоксидантной и гепатопротекторной активностью.

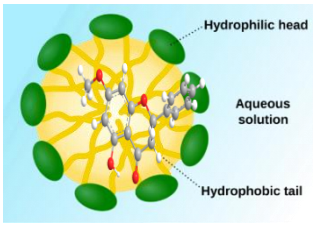
Однако, основным недостатком пиностробина (1) и его оксимпроизводного (2) является низкая растворимость в воде, что оказывает негативное влияние на их биодоступность. Известны различные способы повышения водорастворимости биологически активных веществ, среди которых перспективным считается синтез твердых дисперсных систем путем механохимической обработки.

При механообработке пиностробина (1) и его оксима (2) с динатриевой солью глицирризиновой кислоты и суммой экстрактивных веществ солодки голой происходит включение молекул субстратов в мицеллы, которые образуются за счет ассоциированных молекул глицирризиновой кислоты. А арабиногалактан с пиностробином (1) и его оксимом (2) образует комплексы по типу гость-хозяин.



(1): R=O

(2): R=NOH



Мицелла пиностробина (1) с глицирризиновой кислотой

Структуры синтезированных механокомпозитов изучены методами рентгенофазового анализа, ЯМР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Свойства композитов пиностробина (1) и его оксима (2) исследованы методами дифференциально-термического анализа, гель-проникающей хроматографии.

Таким образом, синтезированные механокомпозиты обладают сравнительно повышенной водорастворимостью в сравнении с исходными молекулами пиностробина (1) и оксима пиностробина (2).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ PUSH-PULL ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

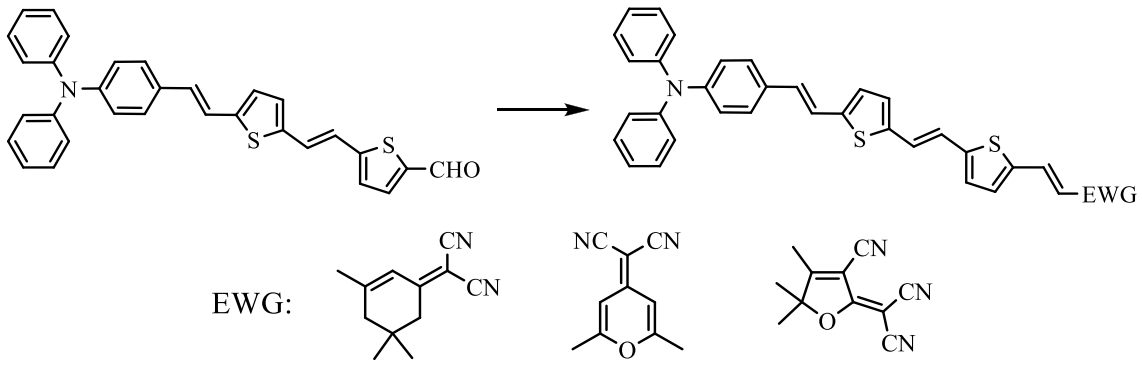
Бакиев А.Н.,[1] Шкляева Е.В.,[2] Абашев Г.Г.[1,2]

[1]Институт технической химии УрО РАН, [2]Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ)

artur.bakiev_91@mail.ru

В последние десятилетия push-pull хромофоры привлекли значительный интерес из-за их многочисленных применений, начиная от нелинейной оптики (NLO) и заканчивая органической фотовольтаикой (OPV), органическими полевыми транзисторами (OFET), органическим светоизлучающими диодами (OLED) и др. Обычно push-pull хромофоры представляют собой молекулы, состоящие из электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, соединенных с помощью π-сопряженного спейсера. Путем усиления электронодонорной и электроноакцепторной способности двух частей можно получить соединения с малой шириной запрещенной зоны, а также с характерной полосой поглощения в видимой области спектра, соответствующей внутримолекулярному переносу заряда (ICT). Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в разработке push-pull хромофоров, по-прежнему существуют стимулы для разработки новых материалов с улучшенными свойствами.

В данной работе представлен синтез push-pull хромофоров, содержащих в своем составе электронодонорный трифениламиновый фрагмент, который сопряжен с различными акцепторами через 1,2-ди(тиофен-2-ил)этеновый π-спейсер. Для полученных хромофоров были исследованы спектры поглощения и флуоресценции, а также электрохимические свойства [1].



1. И.В. Чикунова, А.Н. Бакиев, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. ЖОрХ. **2022**, 58, 744–753

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590014 р_а)

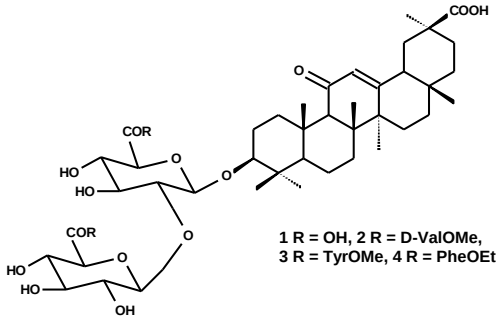
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ - ИНГИБИТОРОВ ФЛАВИВИРУСА ДЕНГЕ

Балтина Л.А.

Институт химии УФИЦ РАН, Уфа

baltina@anrb.ru

Вирус Денге (DENV) является одним из наиболее географически распространенных патогенных флавивирусов (50-100 миллионов случаев в год). В настоящее время нет противовирусных препаратов для специфической химиотерапии инфекции Денге. Настоящая работа посвящена синтезу новых игибиторов DENV на платформе глицирризиновой кислоты (ГК) (1) – лидирующего природного гликозида с установленной противовирусной активностью [1]. Синтезирована библиотека коньюгатов ГК с метиловыми/этиловыми эфирами L- и D-аминокислот со свободной С-30 карбоксильной группой агликона с помощью N-этил-N-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDC) в диметилформамиде (DMF). Предложен упрощенный метод синтеза аминокислотных коньюгатов ГК по принципу «минимальной защиты» аминокомпонента в виде натриевых солей в смеси 1 N NaOH-DMF.



В результате скрининга противовирусной активности производных ГК в отношении DENV1 и DENV2 *in vitro* в Китайском медицинском университете (Тайвань) выявлены три лидерных соединения **2-4**, содержащие остатки D-ValOMe, TyrOMe и PheOEt, с высокой эффективностью ингибирующие DENV1 и DENV2 независимо от типа клеток.

Литература

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-43-08002).

РЕАКЦИЯ ТИОЛОВ С СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ

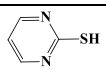
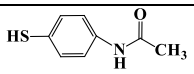
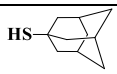
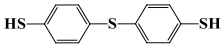
Половинкина М.А., Осипова В.П., Берберова Н.Т.*

Федеральный исследовательский центр «ЮНЦ РАН», Ростов-на-Дону

**Астраханский государственный технический университет, Астрахань*

m.hahaleva@astu.org

Изучена активность тиолов **1-4** в отношении супероксид анион-радикала ($O_2^{-\bullet}$), генерированного электрохимически, в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза (НСТ-тест), при неферментативном окислении адреналина в щелочной среде, без добавки и в присутствии биопрепарата цитозольной фракции гомогената печени русского осетра, содержащего супероксиддисмутазу (СОД-протекторная активность).

	 **1**	 **2**	 **3**	 **4**
k × 10^{-3}, л моль$^{-1}$с$^{-1}$	0.147 ± 0.007	0.233 ± 0.019	0.262 ± 0.005	2.005± 0.012
НСТ, % ингиб.	58.64 ± 0.05	55.59 ± 0.05	50.94 ± 0.03	-4.90 ± 0.04
$O_2^{-\bullet}$ (аутоокисление адреналина), % ингиб.	13.26 ± 0.06	27.02 ± 0.05	16.77 ± 0.04	51.05 ± 0.02
СОД-протектор., % ингиб.	20.80 ± 0.03	35.69 ± 0.03	28.23 ± 0.31	40.35 ± 0.07

Методом циклической вольтамперометрии установлено снижение анодного пика окисления $O_2^{\bullet-}$ в присутствии соединений **1-4** и появление нового анодного пика на обратной ветви ($E_{па}$ = 0.07÷0.21 В), что свидетельствует о необратимом взаимодействии соединений с электрохимически генерированным $O_2^{-\bullet}$. Рассчитаны константы скорости взаимодействия (k) тиолов с $O_2^{-\bullet}$ и установлено, что соединение **4** на порядок активнее остальных. В НСТ-тесте тиолы **1-3** проявляют схожую активность, ингибируя образование формазана на 51÷59%. Отмечено, что в данной модельной системе соединение **4** проявляет незначительное промотирующее действие. Все тиолы ингибируют реакцию аутоокисления адреналина как без добавки (13-51%), так и в присутствии биопрепарата (21-40%). Наибольшую антирадикальную и СОД-протекторную активность в данной модельной системе демонстрирует дитиол **4**. Таким образом, установлена антирадикальная активность тиолов в отношении одной из самых токсичных первоначальных реактивных форм кислорода – супероксид анион-радикала, генерированного в различных модельных системах. Наибольшее ингибирующее действие выявлено для бис-(4-меркаптофенил)сульфида **4**, что объясняется наличием сульфидного мостика и двух HS-групп, выступающих в роли активных систем переноса атомов водорода и электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-13-00084

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК.

Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Кудрякова Н.О.

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

bng@isc-ras.ru

Разработка новых материалов для фотовольтаики является активно развивающимся поисковым исследованием. Порфирины, как известно, играют важнейшую роль в процессе фотосинтеза. Фотоиндуцированное разделение заряда - фундаментальный процесс необходимый как для естественного фотосинтеза, так и преобразования солнечной энергии. Металлопорфирины/металлофталоцианины – это хромофоры, которые обладают донорными свойствами и используются в искусственных фотосинтетических системах. Фуллерены являются акцепторами и могут стимулировать быстрое разделение заряда [1]. В докладе представлены данные по синтезу, исследованию спектральных и фотоэлектрохимических свойств донорно-акцепторных систем на основе порфиринов/фталоцианинов d-металлов с акцепторами различной природы (фуллеро[60]/[70]пирролидинами, порфиринами золота(III)). Рассмотрен аспект способности разделения зарядов для полученных комплексов. Установлено, что варьируя металл-комплексообразователь в макроцикле и природу координирующегося акцептора можно изменять фотохимические свойства систем. Так, при замене золота(III)порфирина фуллеро[60]пирролидином в составе донорно-акцепторной системы на основе (октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)кобальта(II) (CoPc), константа разделения заряда увеличивается в 35 раз. Значения плотности фототока (j_{ph}) в короткозамкнутой электрохимической ячейке Ti|пленка|0.5 моль/л Na_2SO_4|Pt при облучении образцов светом с λ = 365 нм, для вышеуказанных систем составляет 240 мкА/см^2. Также на основе CoPc получен аксиально координированный комплекс с изоникотиновой кислотой, выступающей в качестве якорного лиганда для связи с поверхностью FTO/TiO_2 фотоанода. j_{ph} для такой ячейки составляет 80 мкА/см^2 (λ_{ex} = 365 нм).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090), на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. Trukhina, M. Rudolf, G. Bottari, T. Akasaka, L. Echegoyen, T. Torres, D.M. Guldi // J. Am. Chem., 137 (2015) 12914–12922.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ НИКОРАНДИЛА С γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ЕГО ВОДОРАСТВОРИМЫМ НИТРАТОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АНТИОКСИДАНТНОЙ СПОСОБНОСТИ

Бобова А.И.[1], Бороздин И.А.[1], Лукьянова А.А.[1], Попов Я.Ю.[2],
Митрофанова Е.В.[3], Хименко Л.Л.[1], Фарафонова О.В.[2],
Курбатов В.Г.[3,4], Даровских А.В.[4]

[1] *Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь*

[2] *Липецкий государственный технический университет, Липецк*

[3] *Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

[4] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

bobova.alena@yandex.ru

Циклодекстрины (ЦД) – сложные природные циклические олигосахариды, состоящие из остатков d-глюкопиранозы. По составу ЦД аналогичны целлюлозе, однако форма их молекул представляет собой полый усечённый конус. Такая форма молекул обуславливает интересное и практически значимое свойство ЦД – способность к образованию комплексов включения (КВ) по типу «хозяин–гость».

В работе для исследования выбран γ-ЦД, объем внутренней полости которого 472 Å^3, и его водорастворимый нитрат – γ-НЦД, который сохраняет потенциальную возможность образования КВ. В качестве гостя использован никорандил, который является донором NO-групп, проявляет антиоксидантное действие и способность к ингибированию некоторых ферментов. В результате были получены КВ с различными мольными соотношениями компонентов и проведено изучение их биологических свойств.

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН в рамках государственного задания ИПХФ РАН (№ гос. регистрации АААА-А19-119101690058-9).

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ *м*-ГЕТАРИЛАНИЛИНОВ

Галеев А.Р., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

an.galeev@yandex.ru

В структуру многих лекарственных средств входит *м*-замещенный анилиновый фрагмент (рис 1). При этом основной путь получения различных замещенных ариламинов основан на реакциях С-Н функционализации переходными металлами [1, 2].

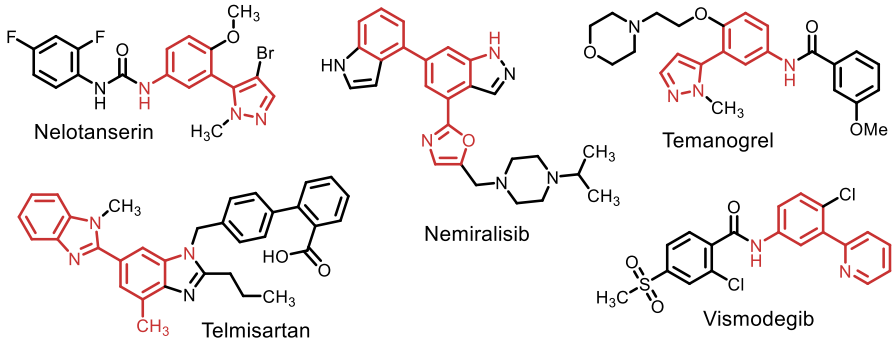


Рисунок 1

В продолжение ранних работ [3, 4], нами разработан метод синтеза *м*-гетариланилинов трехкомпонентной реакцией различных гетероциклических 1,3-дикетонов, аминов и ацетона (схема 1).

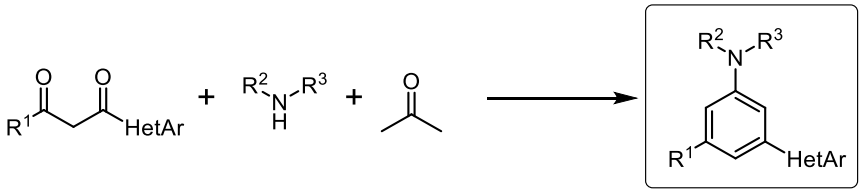


Схема 1

Литература

1. Leitch, J.A., Frost, C.G. *Synthesis*, 2018, 50(14), 2693.

2. Mihai, M. T., Genov, G. R., & Phipps, R. J. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(1), 149.

3. Galeev A.R., Dmitriev M.V., Mokrushin I.G., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N., Rubin M. *Organic & biomolecular chemistry*, 2019, 17(47), 10030.

4. Galeev A.R., Mokrushin I.G., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, 56(7), 1317.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2020-0008) и РФФИ (проект № 20-43-596008).

COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND CALCULATED ISOTROPIC CHEMICAL SHIFTS OF CYANURIC ACID

[1]B.Sh. Ganiev, [2]V.A. Chertkov

1. Bukhara State University, 2. Moscow State University after named M.V. Lomonosov

b.ganiyev1990@gmail.com

Cyanuric acid can exist in two tautomers: keto-form with protons attached to three amide nitrogens (N-H) and hydroxy-form three hydroxyl-group (OH). This report presents and discusses the results of experimental and quantum chemical calculations of NMR chemical shifts of cyanuric acid. The calculations were carried out using the mp2 method with a basic set of aug-cc-pVTZ.

Even though the experimental and the calculated chemical shifts do not match exactly, there is a very good correlation between the experimental and the calculated chemical shifts especially for ^{13}C and ^{1}H. The trend matches up well as can be seen from Table 1.

Table 1. Chemical shifts ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N (all in ppm) of cyanuric acid.

	Atoms	Reference [1]		This work		
		δ exp[a]	δ cal.	δ exp[a]	δ cal. (N-H)	δ cal. (O-H)
Cyanuric acid	C1 – C3	149.0 – 151.3	156.7 – 161.1	149.67	151.87	180.87
	N1 – N4	134.3 -137.7	137.7 – 139.4	-[b]	126.81	186,49
	H10	10.5 -12.0	11.3 - 12.6	11.05	11.37 – 12.2	11.44 - 12.35

[a] The data of solid state NMR. Chemical shifts calculated in HF/6-11++g(2d,2p) approximation.

[b] Experimental spectrum recorded on AVANCE-600 (DMSO-D6, 303K, 600.13 MHz for protons) in MSU (Moscow). Chemical shifts calculated in mp2/aug-cc-pVTZ approximation.

The key information of the structure of cyanuric acid provide comparison of experimental and calculated ^{15}N chemical shifts. This undoubtedly shows the cyanuric acid exists in keto-form (N-H) both is solution and solid state.

1. K. Damodaran. *Spatially Dependent Interaction Tensors Determined through Novel Methods of High Resolution Solid State NMR*. India. **2006**. P.126.

ОЦЕНКА МЕТОДОМ ДОКИНГА АФФИННОСТИ НЕКОТОРЫХ ХЕМОТИПОВ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К БИОМИШЕНЯМ АНТИДЕПРЕССИВНОЙ АКТИВНОСТИ

Голубева А.В.[1], Васильев П.М.[1], Перфильев М.А.[1], Королева А.Р.[1], Гришко В.В.[2], Назаров М.А.[2], Толмачева И.А[2].

[1] *Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград*

[2] *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

arina_arina_golubeva@mail.ru

Несмотря на высокую распространенность, тревога, депрессия и другие аффективные расстройства остаются недостаточно изученными, а попытки их лечения не всегда приносят желаемый результат. Установлено, что длительный стресс часто переходит в тревожное расстройство, а генерализованная тревога может перетекать в депрессию.

Ранее были выявлены 14 мишеней, играющих существенную роль в формировании анксиолитического эффекта химических соединений. Предположено, что среди них могут присутствовать биомишени, имеющие отношение к антидепрессивной активности. По результатам текст-майнинга в системе PubMed среди этих 14 мишеней найдены 3 рецептора, наиболее релевантные антидепрессивному действию: $GABA_AR$, HTR1A и NMDAR. Поиск валидных 3D-моделей указанных мишеней проводили в базах данных RCSB PDB, PDBe, SWISS-MODEL и ModBase.

Методом молекулярной механики и квантовой химии в программах Marvin 20.19 и MOPAC2016 построены и оптимизированы 3D-модели 10 хемотипов новых производных тритерпеноидов. Ансамблевый докинг в 5 специфических сайтов связывания 3 биомишеней выполняли в программе AutoDock Vina 1.1.2. Для каждого хемотипа рассчитаны минимальные энергии докинга ΔE в отношении каждого сайта каждой из трех биомишеней, а по ним – их средние показатели. По средним значениям ΔE отмечены как перспективные хемотипы In-16NR, ΔE = -8,4 ккал/моль; In-3, ΔE = -8,2 ккал/моль; L-C-1R, ΔE = -8,2 ккал/моль; Bet-2H-38, ΔE = -8,0 ккал/моль. Следует отметить, что средние величины ΔE у всех 10 хемотипов достаточно высокие и их производные способны оказывать антидепрессивное действие.

Таким образом, с использованием метода докинга в сайты рецепторов $GABA_AR$, HTR1A и NMDAR установлено, что исследованные хемотипы производных тритерпеноидов обладают достаточно выраженной антидепрессивной активностью и могут являться перспективными для поиска новых лекарственных препаратов для лечения депрессии.

ДОМИНО-РЕАКЦИИ 2-ИМИДАЗОЛИНОВ И ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ АЛКИНОВ

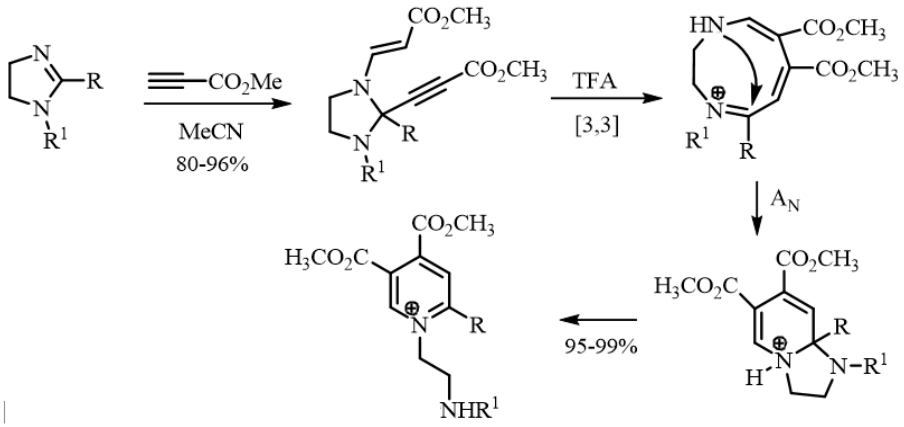
Голубенкова А.С., Голанцов Н.Е., Воскресенский Л.Г.

Российский университет дружбы народов, Москва

aleksandra.golubenkova@mail.ru

Соли пиридиния, содержащие различные функциональные группы как на пиридиновом кольце, так и на атоме азота, являются известными химическими структурами и давно применяются в различных отраслях промышленности. Если изначально они рассматривались только в качестве бактерицидов, то позднее были обнаружены во многих природных веществах и начали применяться в составе биоактивных фармацевтических препаратов.

Настоящая работа раскрывает наши последние результаты, касающиеся псевдотрехкомпонентной реакции циклических амидинов и электронодефицитных терминальных алкинов с образованием тетразамещенных имидазолидинов [1].



Полученные аддукты содержат в своей структуре аминоэфирный и циклический аминальный фрагменты, электронодефицитную тройную связь, такой набор реакционных центров позволяет рассчитывать на высокий синтетический потенциал данных соединений. Оказалось, что в присутствии протонных кислот аддукты могут подвергаться [3,3]-сигматропной перегруппировке с образованием 9-членного циклического аллена с последующей нуклеофильной атакой и раскрытием имидазопиридиновой системы.

Литература

1. Golantsov N.E., Golubenkova A.S., Festa A.A., Varlamov A.V., Voskressensky L.G. A Domino Route toward Polysubstituted Pyrroles from 2-Imidazolines and Electron-Deficient Alkynes // Org. Lett. 2020. Vol. 22 (12). P. 4726-4731.

ВИНИЛИРОВАНИЕ ТЕРПЕНОИДОВ КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МОНОМЕРОВ

Гырдымова Ю.В., Родыгин К.С.

Санкт-Петербургский государственный университет

y.gyrdymova@spbu.ru

Большинство используемых сегодня материалов представляют собой полимеры, для производства которых требуется ископаемое углеводородное сырье. Однако их запасы конечны, а добыча и транспортировка в отдаленные регионы затратна. Поэтому поиск и разработка альтернативных источников углеводородов, способных к полимеризации, остается актуальной задачей. В качестве альтернативного источника мономеров можно рассматривать природные соединения, а именно терпеноиды. Это группа природных соединений, в большом количестве в эфирных маслах растений и живицах хвойных деревьев и обладающие разнообразным строением содержащиеся. Введение в структуры терпеноидов ненасыщенной C=C-связи делает их перспективными мономерами для реакций полимеризации. Винилирование природных соединений и их аналогов с использованием карбида кальция как источника ацетилена позволяет получить виниловые эфиры с высокими выходами [1, 2].

Целью настоящей работы является разработка способов синтеза виниловых мономеров на основе ненасыщенных терпеноидов с использованием карбида кальция как источника ацетиленового звена. Показано, что винилирование терпенолов протекает по двум направлениям с образованием виниловых эфиров и диенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-73-00060.

Литература

1. G. Werner, K.S. Rodygin, A.A. Kostin, E.G. Gordeev, A.S. Kashin, V.P. Ananikov. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols. – *Green Chem.*, 2017, **19**, 3032–3041.

2. K.S. Rodygin. Vinylation of Selected Terpenols with Calcium Carbide. – *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, **87**, 2881–2883.

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ 4-(1-*H*-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНОВ И ИХ РЕАКЦИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Данагулян Г.Г.[1,2], Аракелян М.Р.[2], Островский В.А.[3], Аксенов Н.А.[4], Аксенов А.В.[4]

[1]*Российско-Армянский университет, Ереван, Армения*

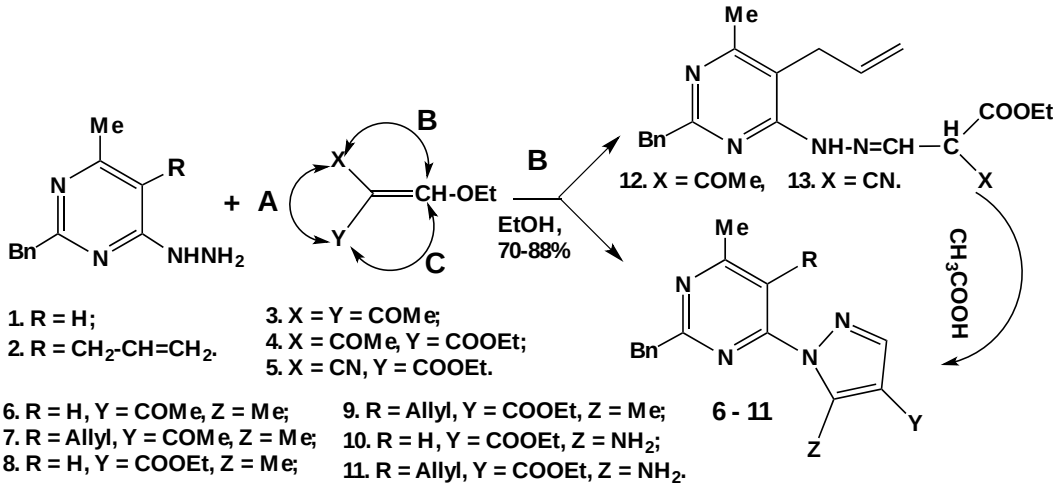
[2]*НТЦ Органической и фармацевтической химии Национальной академии наук РА*

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

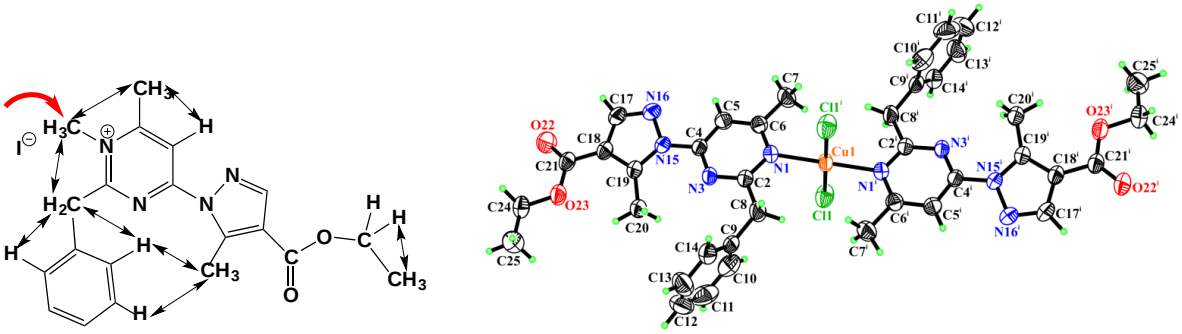
[4]*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия*

gdanag@email.com

Взаимодействием 2-бензил-4-гидразино-6-метилпиримидинов с этоксиметилиден-производными ацетилацетона и этиловых эфиров ацетоуксусной и цианоуксусной кислот, синтезированы замещенные 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины **6-11**, строение которых доказано спектральными методами (ЯМР-^{1}H, ^{13}C, NOESY, масс-спектрометрически) и РСА.



Доказано, что в реакциях алкилирования, а также комплексообразования с $CuCl_2$, из 4-х возможных направлений атаки по атомам азота, реализуется атака по атому азота N-1 пиримидинового кольца, расположенному между метильной и бензильной группами.



Работа выполнена при финансовой поддержке ГКН РА и РФФИ/РНФ (проект 20RF-138 /20-53-05010 Arm_a/), а также в рамках субсидии МОН РФ научной деятельности РАУ.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕЙТЕРООБМЕНА В АЗОЛО[1,5-*a*] ПИРИМИДИНАХ

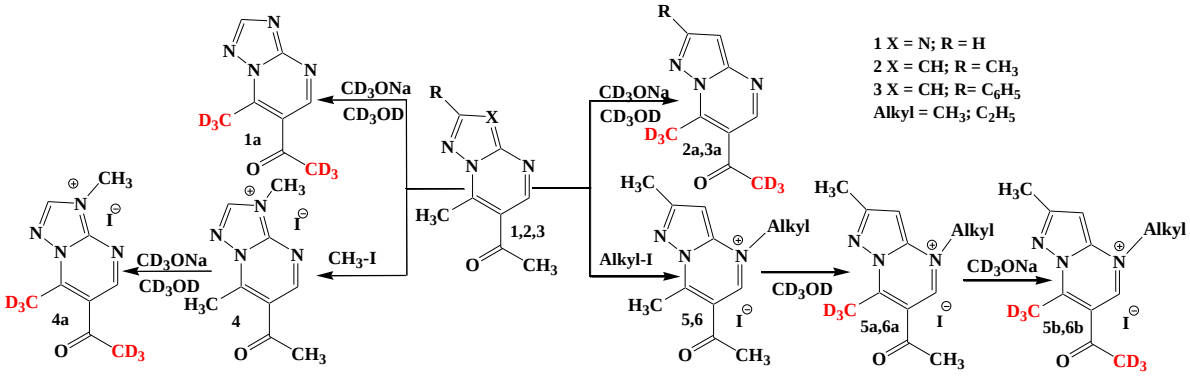
Данагулян Г.Г.[1,2], Паносян Г.А.[2], Гарибян В.К.[1]

[1]*Российско-Армянский университет, Ереван, Армения*

[2]*НТЦ Органической и фармацевтической химии Национальной академии наук РА*

gdanag@email.com

Изотопный обмен служит важным инструментом в метаболических исследованиях, а также в изучении механизмов органических реакции. Нами разработан метод дейтерообмена атомов водорода метильных групп в азоло[1,5-*a*]пиримидинах и осуществлены спектральные исследования (ЯМР и масс-спектрометрически) продуктов дейтерирования. Показано, что под действием дейтерометанола-d_4, либо CD_3ONa в CD_3OD легко протекает избирательный дейтерообмен протонов метильных групп, расположенных в пиримидиновом кольце. В исследованных 1,2,4-триазоло- и пиразоло[1,5-*a*]пиримидинах **1-3** в растворе CD_3OD реакция не протекает, тогда как при добавлении в раствор незначительного количества CD_3ONa практически мгновенно замещаются атомы водорода метильных групп в 7-CH_3 и ацетильном фрагменте молекулы. В соответствующих N-алкилпроизводных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **5** и **6**, дейтерообмен протонов метильной группы (7-CH_3) идет уже в дейтерометаноле (CD_3OD), без добавления алкоголята, тогда как замещение атомов водорода ацетильной группы даже после добавления CD_3ONa протекает медленно и фиксируется на 3-ий день, завершаясь лишь в течение нескольких последующих дней. В йодиде триазоло[1,5-*a*]пиримидиния **4**, алкилированном по атому азота N-3 азола, а не пиримидина, влияние N-алкильной группы нивелировано, вследствие чего дейтерообмен отмечается лишь при добавлении CD_3ONa.



Работа выполнена при финансовой поддержке ГКН РА и РФФИ/РНФ (проект 20RF-138 /20-53-05010 Arm_a/), а также в рамках субсидии МОН РФ научной деятельности РАУ.

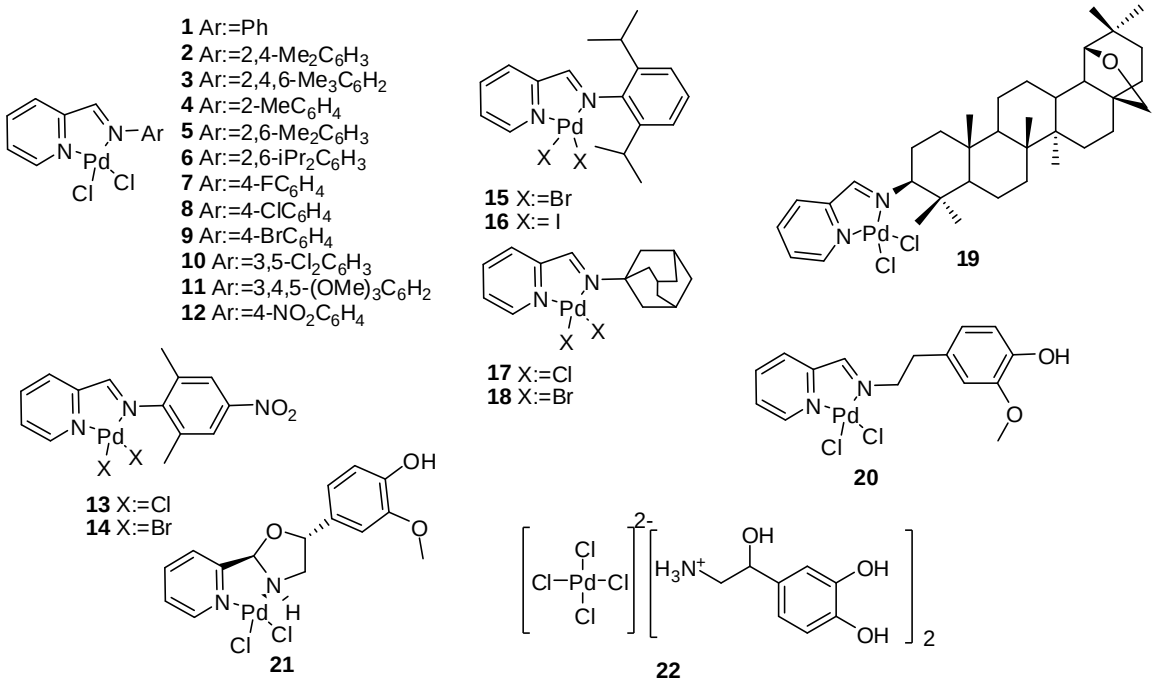
КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ (II): СИНТЕЗ И МАО ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ

М.С. Денисов

Федеральное государственное учреждение науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь

denisov.m@itcras.ru

Ранее [1] мы продемонстрировали, что *цис*-комплексы палладия(II) способны ингибировать ферменты МАО [2]. В настоящей работе мы представляем *one-pot* метод синтеза ряда $22^{ух}$ *цис*-комплексов палладия(II), 14 из которых получены впервые [3-5]. Все комплексы проявили МАО ингибирующую способность, а их лиганды нет, а большую МАО-Б ингибирующую активность проявили структуры: **13**, **14** и **20**. Все комплексы не обладают цитотоксической активностью, кроме комплекса **19** [3], в то время как лиганд комплекса **19** не проявил цитотоксической активности [6].



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Пермского края в рамках научного проекта №19-43-590003.

1. Денисов М.С. и др. *Журн. неорган. химии,* **2019**, *64*, 38–50.
2. Денисов М.С. *ВЕСТНИК ПФИЦ*, **2021**, *4*, 6–18.
3. Денисов М.С., Глушков В.А. *Изв. АН., Сер. Хим.,* **2020**, *69*, 2013–2016.
4. Денисов М.С. и др. *Вест. Перм. унив. Сер. Хим*., **2021**, *11*, 30–58.
5. Денисов М.С., Гагарских О.Н. *Журн. общ. химии,* **2021**, *91*, 1092–1099.
6. Denisov M.S. et al. *Chem. Nat. Compd.*, **2022**, *58*, 307–311.

НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ТЕРАПИИ БОЛЕЗНИ АЛЬЦГЕЙМЕРА НА ОСНОВЕ ТАКРИНА И 2-АРИЛГИДРАЗОНО-1,3-ДИКЕТОНОВ

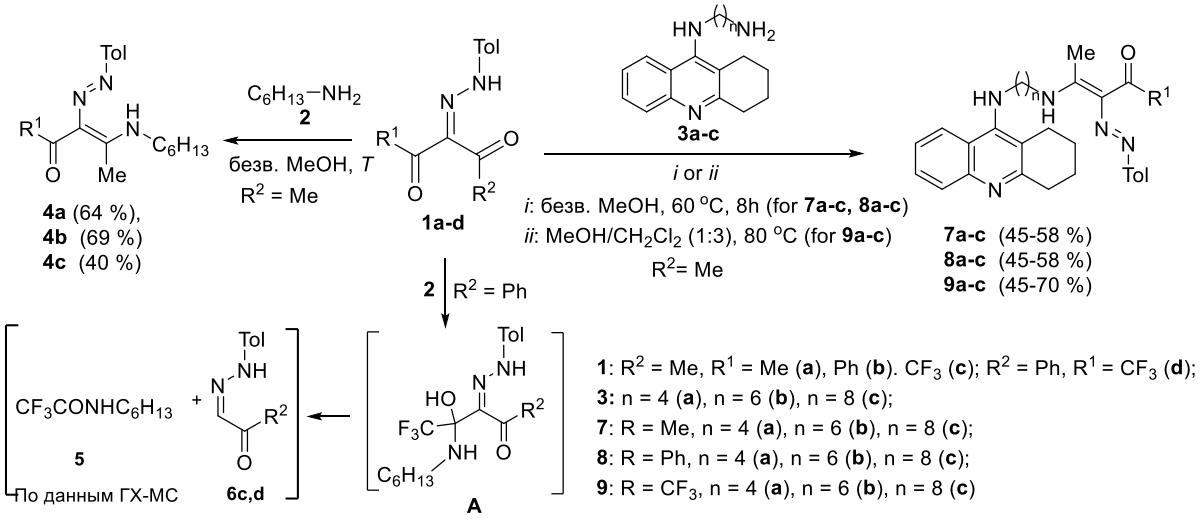
Елькина Н.А.[1], Грищенко М.В.[1], Щегольков Е.В.[1], Бургарт Я.В.[1],
Махаева Г.Ф.[2], Болтнева Н.П.[2], Рудакова Е.В.[2], Ковалева Н.В.[2], Салоутин В.И.[1]

[1]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка*

natali741258@mail.ru

В докладе рассматривается синтез новых мультитаргетных средств для терапии болезни Альцгеймера. Для начала изучена возможность генерирования 2-арилазо-1,3-аминоенкетонов **4** в реакциях 2-арилгидразоно-1,3-дикетонов **1** с гексиламином. Найдено, что CF_3-1,3-дикетоны **1c,d** взаимодействуют с гексиламином неселективно, и выделить аминоенкетон **4c** удалось только из реакции метилзамещенного дикетона **1c**. Нефторированные аналоги **1a,b** в реакции с гексиламином легко образовывали аминоенкетоны **4a,b**. Конденсацией 1,3-дикетонов **1a-c** с аминоалкилен-замещенными такринами **3a-c** синтезирована серия конъюгатов **7a-c, 8a-c, 9a-c**, в которых варьировался заместитель в аминоенкетонном фрагменте и длина алкиленового спейсера.



Исследование эстеразного профиля соединений **7-9** показало, что они эффективно ингибируют ацетил- и бутирилхолинэстеразы (IC_{50}АХЭ 0.24-0.34 мкМ, IC_{50}БХЭ 0.036 - 0.0745 мкМ), практически не влияя на карбоксилэстеразу. Все коньюгаты обладают высокой радикал-связывающей и металл-хелатирующей активностями. Кроме того, они способны вытеснять пропидий из периферического сайта АХЭ, что указывает на их потенциальную способность блокировать агрегацию β-амилоида – процесса, который играет существенную роль в развитии болезни Альцгеймера

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-33-90204)

НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ТЕРАПИИ БОЛЕЗНИ АЛЬЦГЕЙМЕРА НА ОСНОВЕ ТАКРИНА И 2-АРИЛГИДРАЗОНО-1,3-ДИКЕТОНОВ

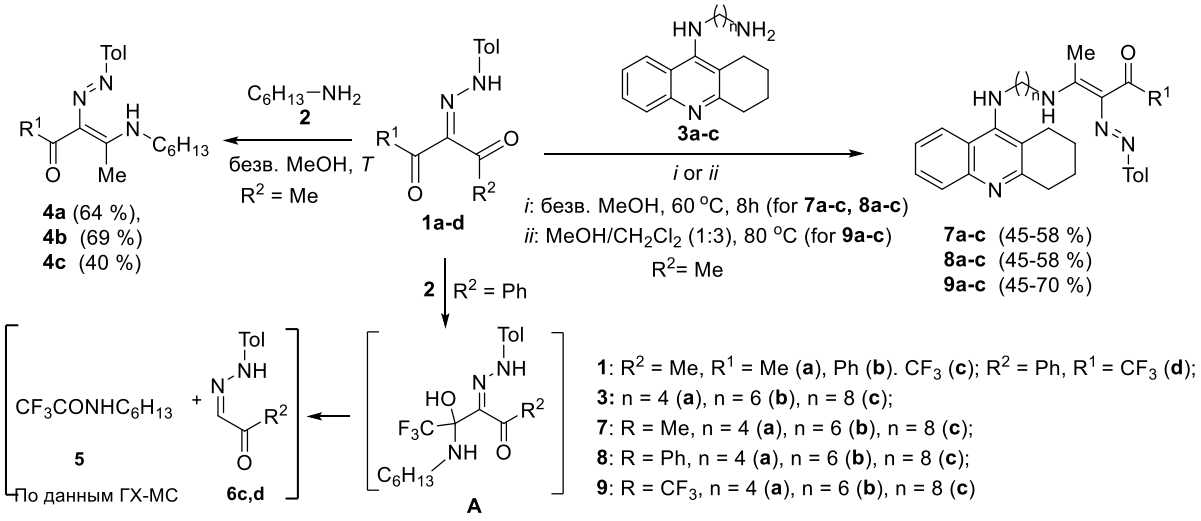
Елькина Н.А.[1], Грищенко М.В.[1], Щегольков Е.В.[1], Бургарт Я.В.[1],
Махаева Г.Ф.[2], Болтнева Н.П.[2], Рудакова Е.В.[2], Ковалева Н.В.[2], Салоутин В.И.[1]

[1]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка*

natali741258@mail.ru

В докладе рассматривается синтез новых мультитаргетных средств для терапии болезни Альцгеймера. Для начала изучена возможность генерирования 2-арилазо-1,3-аминоенкетонов **4** в реакциях 2-арилгидразоно-1,3-дикетонов **1** с гексиламином. Найдено, что CF_3-1,3-дикетоны **1c,d** взаимодействуют с гексиламином неселективно, и выделить аминоенкетон **4c** удалось только из реакции метилзамещенного дикетона **1c**. Нефторированные аналоги **1a,b** в реакции с гексиламином легко образовывали аминоенкетоны **4a,b**. Конденсацией 1,3-дикетонов **1a-c** с аминоалкилен-замещенными такринами **3a-c** синтезирована серия конъюгатов **7a-c, 8a-c, 9a-c**, в которых варьировался заместитель в аминоенкетонном фрагменте и длина алкиленового спейсера.



Исследование эстеразного профиля соединений **7-9** показало, что они эффективно ингибируют ацетил- и бутирилхолинэстеразы (IC_{50}АХЭ 0.24-0.34 мкМ, IC_{50}БХЭ 0.036 - 0.0745 мкМ), практически не влияя на карбоксилэстеразу. Все коньюгаты обладают высокой радикал-связывающей и металл-хелатирующей активностями. Кроме того, они способны вытеснять пропидий из периферического сайта АХЭ, что указывает на их потенциальную способность блокировать агрегацию β-амилоида – процесса, который играет существенную роль в развитии болезни Альцгеймера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-33-90204)

БИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-*a*]ИЗОХИНОЛИНА И БЕНЗО[*c*]-1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-*a*]АЗЕПИНА

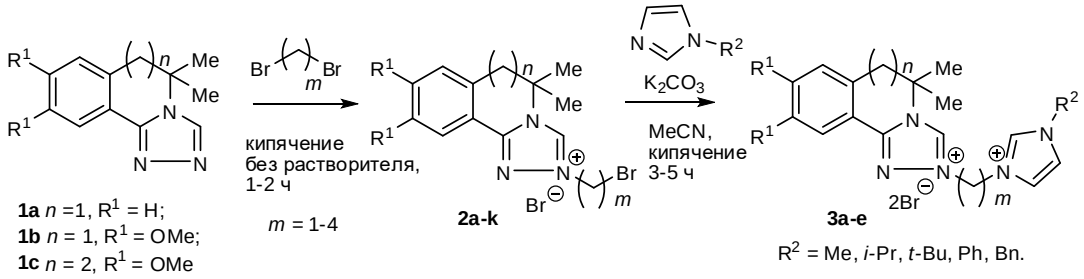
Ермакова Л.С., Глушков В.А.

«ИТХ УрО РАН», Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН

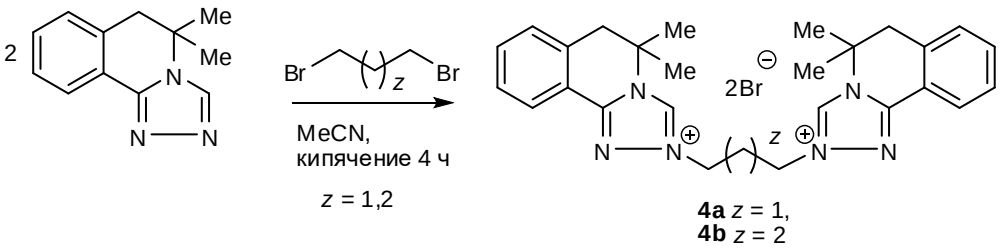
614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3

glusha55@gmail.com

Продолжая наши исследования в области комплексов палладия с азотсодержащими гетероциклами [1], мы осуществили дизайн бидентатных лигандов (**3a-e**) путем алкилирования 1,2,4-триазоло[3,4-a]изохинолинов или бензо[c]-1,2,4-триазоло[3,4-a]азепинов ω-бромалканами и последующей конденсации промежуточных продуктов **2a-k** с замещенными имидазолами:



Возможен также синтез димерных бидентатных лигандов (**4a,b**):



Строение новых соединений подтверждено данными элементного анализа, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания: номер государственной регистрации темы 122012400109-8.

Список литературы

1. Д.Н. Бабенцев, М.В. Дмитриев, И.А. Борисова, М.С. Денисов, В.А. Глушков // *Известия АН, серия химическая*, 2021. Т. 70. № 1. С. 122.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БОРОНДИПИРРОМЕТЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИБО АРОИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В 1 И 7 ПОЛОЖЕНИЯХ

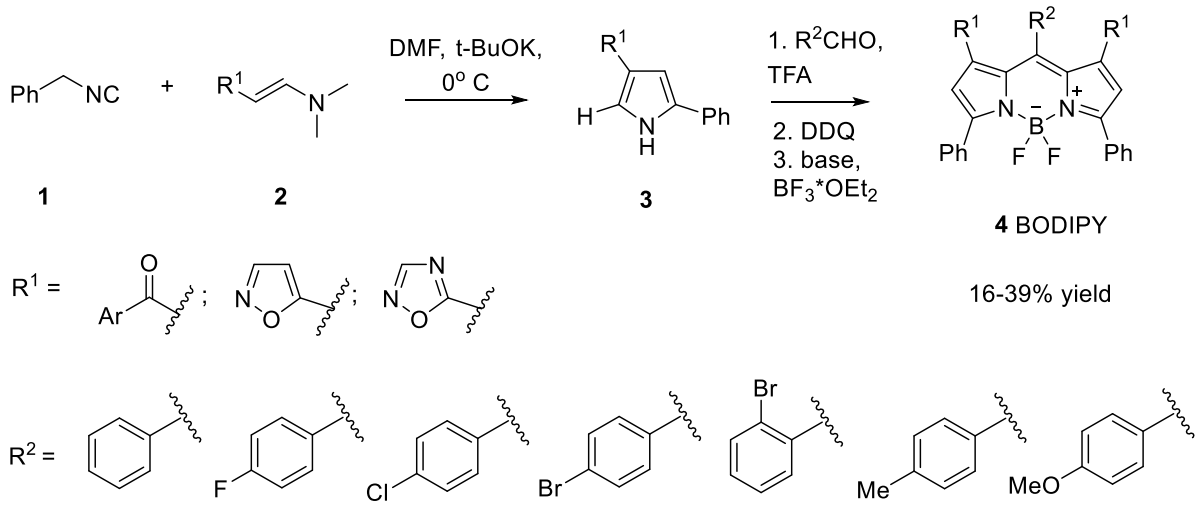
Ефимов И.В.[1], Матвеева М.Д.[2], Воскресенский Л.Г.[1]

[1] *Российский университет дружбы народов, Москва*

[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

ilya.efimov00@gmail.com

В докладе представлена стратегия синтеза борондипиррометенов, содержащих 1,2,4-оксадиазольный, изоксазольный либо ароильный заместители. Ранее, нами был разработан новый метод синтеза NH-незамещенных пирролов, имеющих свободное альфа положение. Полученные пирролы **3** были использованы в синтезе новых BODIPY **4**. Исследование фотофизических свойств полученных соединений показало, что максимум поглощения находится в области 580 нм, максимум эмиссии в области 630 нм. Кроме того, показано, что введение электронодонорных заместителей в фенильное кольцо в *мезо*-положении BODIPY значительно снижает квантовый выход (QY) флуоресценции (до 12%). В то же время введение акцепторного заместителя увеличивает QY до 96%.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-60036 и 21-33-70029) а также при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

1. Maria D. Matveeva, Dmitry I. Zhilyaev, Almira R. Miftyakhova, Pavel Chulkin, Patryk Janasik, Leonid G. Voskressensky, Giovanni Talarico and Ilya V. Efimov, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 5725-5729.

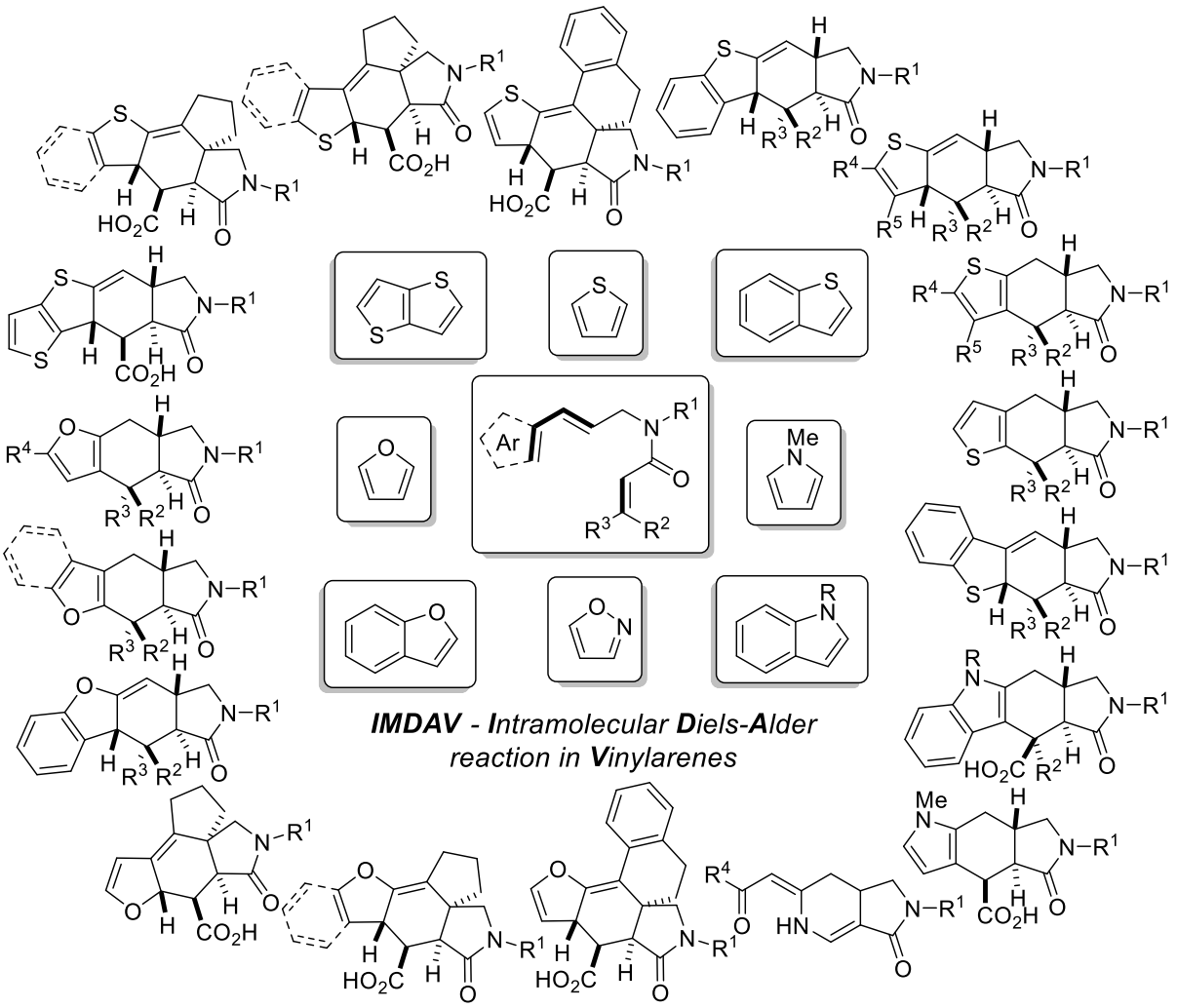
IMDAV ПОДХОД В СИНТЕЗЕ РАЗНООБРАЗНЫХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Зайцев В.П., Шелухо Е.Р., Щевников Д.М., Яковлева Е.Д., Показеев К.М.

Российский университет дружбы народов, Москва

vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

В настоящей работе обобщены данные, касающиеся реакции внутримолекулярного [4+2] циклоприсоединения винилзамещенных пятичленных гетероциклических соединений: фуранов, тиофенов, пирролов, индолов и изоксазолов (IMDAV реакция).[1-4]



Предложенный подход отличается простотой и приводит к получению большой библиотеки лактам-конденсированных полигетероциклических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-23-00179.

1. Nadirova M.A., Laba Y.V., Zaytsev V.P. et al. *Synthesis*, 2020, **52**, 2196.

2. Horak Y.I., Lytvyn R.Z., Laba Y.V., Zaytsev V.P. et al.*Tetrahedron Lett*, 2017, **58**, 4103.

3. Zubkov F.I., Zaytsev V.P., Mertsalov D.F. et al. *Tetrahedron*, 2016, **72**, 2239.

4. Horak Y.I., Lytvyn R.Z., Zaytsev V.P. et al. *Tetrahedron Lett*, 2015, **56**, 4499.

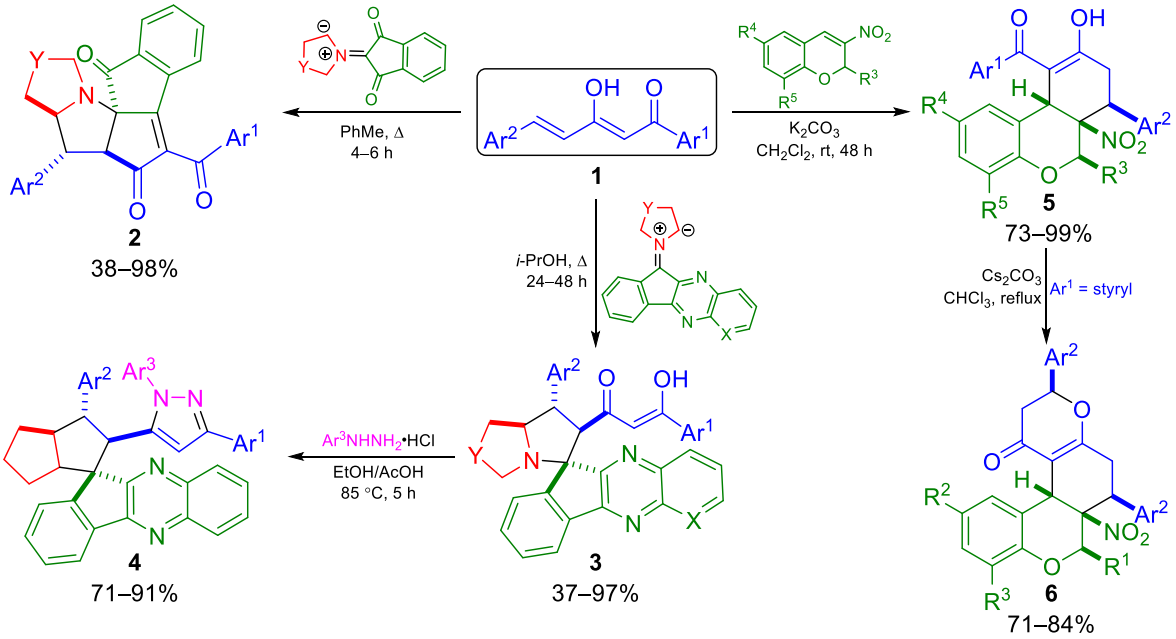
ДИЗАЙН КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ СЕМИКУРКУМИНОИДОВ

Зимницкий Н. С., Коротаев В. Ю., Кутяшев И. Б., Барков А. Ю., Сосновских В. Я.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

n.s.zimnitsky@urfu.ru

(*E*)-1,5-Диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1** активно используются в синтезе разнообразных гетероциклических систем. Нами было показано, что они являются высокоэффективными диполярофилами в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Образующиеся в процессе реакции с азометин-илидом на основе нингидрина спироаддукты претерпевают внутримолекулярную циклизацию в азатетрахинаны **2**. Спиро[инденохиноксалин-пирролизидины] **3** при обработке арилгидразинами дают соответствующие арилпиразолы **4**, обладающие противоопухолевыми свойствами. Продукты [4+2]-аннелирования 3-нитро-2*H*-хроменов **5**, полученные из куркуминоидов, могут вступать во внутримолекулярную реакцию окса-Михаэля с образованием хроменохроменонов **6**.



X = CH, N; Y = CH_2, S; R^3 = CF_3, Ph; R^4 = H, Br, Cl, NO_2, Me, MeO; R^5 = H, Br, Cl, EtO;
Ar^1, Ar^2 = Ph, 4-ClC_6H_4, 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-HOC_6H_4, 3-$MeOC_6H_4$, 3,4-$(MeO)_2C_6H_3$, 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$, 4-HO-3-$MeOC_6H_3$, 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Piridinyl; Ar^3 = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-MeC_6H_4

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект FEUZ-2020-0052).

1. N.S.Zimnitskiy, *et al. New J. Chem.*, 2020, **44**, 16185

2. N.S.Zimnitskiy, *et al. J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 8683

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛО[8,7-*B*]ИНДОЛИЗИНОВ И ПИРИДО[1,2-*A*: 3,4-*B*']ДИИНДОЛОВ

Зиновьева А.Д., Борисова Т.Н.

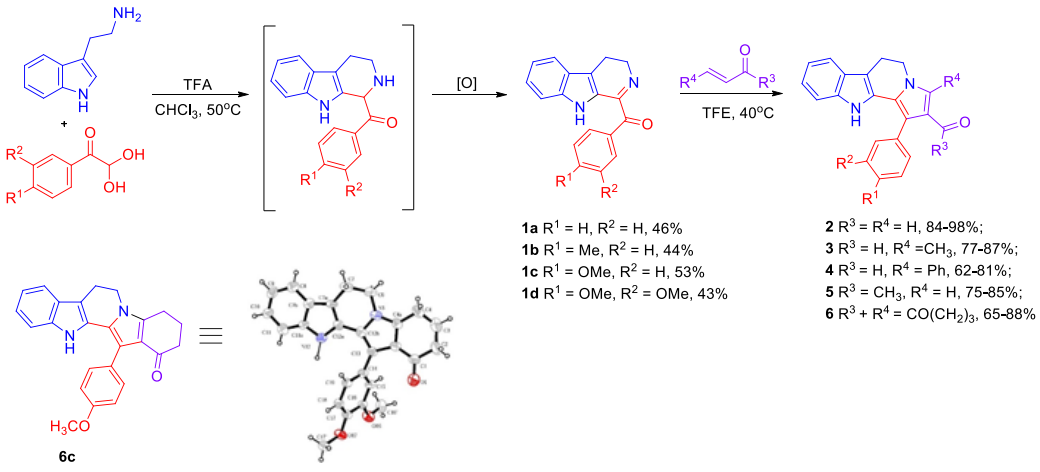
Российский университет дружбы народов, Москва

anna.zinovieva96@gmail.com

Производные индолоиндолизинов обладают высокой биологической активностью, что подтверждает большое количество публикаций. Индолизино[8,7-*b*]индольный каркас присутствует в ряде природных алкалоидов, например, таких, как (±)-*Harmicine*, *Fascaplysine*, *Homofacaplysine B, C,* которые обладают широким анальгетическим, противоопухолевым и противодиабетическим действием [1].

Для того чтобы раскрыть потенциальные возможности домино-реакций гетероциклических соединений, имеющих имино-кетонный фрагмент, с участием электронодефицитных алкенов.

Для этого 1-ароил-3,4-дигидро-*β*-карболины **1a-d** были получены из триптамина в рамках реакции Пикте-Шпенглера с использованием соответствующих фенилглиоксаль моногидратов без выделения 1,2,3,4-тетрагидро-*β*-карболинов, дегидрирование последних, по-видимому, происходит за счет окисления кислородом воздуха. К выделенным соединениям **1a-d** добавляли электронодефицитные алкены (акролеин, кротоновый и коричный альдегиды, метилвинилкетон и 2-циклогексен-1-он), реакцию проводили в трифторэтаноле при 40°C. Индоло[8,7-*b*]индолизины **2-5** и пиридо[1,2-*a*: 3,4-*b*']дииндолы **6** кристаллизуются в процессе реакции и не требуют очистки. Выходы соединений **2-6** на заключительной стадии составили больше 60%.



Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

[1] Knölker, H. J., Agarwal, S. *Synlett*, **2004**, 10, 1767-1768.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАФТОРБОРАТА 1-МЕТИЛ-2,4-ДИФЕНИЛ-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНИЯ

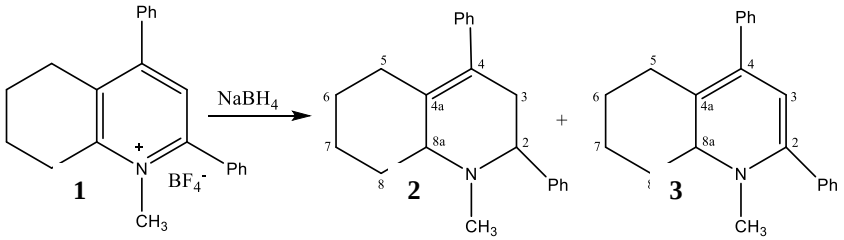
Караваева Л.В., Вырщиков Р.Д., Решетов П.В.

Саратовский государственный медицинский университет, Саратов

anhelokar@gmail.com

Химическое восстановление полизамещенных солей пиридиния представляет научный интерес с точки зрения изучения возможности получения этим методом полизамещенных гидропиридинов и их конденсированных аналогов.

В качестве объекта исследования был выбран тетрафторборат 1-метил-2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолиния, химическое восстановление которого ранее не изучалось.



Восстановление пиридиниевой соли **1** диметилформамидом и муравьиной кислотой не дало положительных результатов. Наилучшие результаты наблюдались при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия образование продуктов неполного восстановления пиридиниевого катиона – октагидрохинолина **2** и гексагидрохинолина **3**.

Строение полученных соединений доказано на основании данных ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии (Таблица 1). Так в спектрах ЯМР ^{13}C соединения **2** имеются сигналы третичных атомов углерода при 66,87 и 66,14 м. д., которые принадлежат атомам C_{8a} и C_{2}, что указывает на положение двойной связи между атомами C_4 и C_{4a} и только один сигнал третичного атома углерода, связанного с атомом азота, при 67,52 м. д. в соединении **3**, что говорит о наличии двойной связи в α-положении к атому азота. Сигналы остальных атомов углерода позволяют определить положение двойных связей в соединениях **2** и **3**.

Таблица 1. ЯМР ^{13}C-спектры соединений **2** и **3** (δ м. д., CDCl3)

Соединение	Химические сдвиги ядер ^{13}C, δм.д.									
	C_2	C_3	C_4	C_{4a}	C_5	C_6	C_7	C_8	C_{8a}	N-CH_3
2	66,14	41,90	134,27	129,32	34,39	25,47	27,69	30,84	66,87	41,25
3	141,03	100,23	138,62	126,01	33,24	26,30	29,00	30,87	67,52	40,20

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИИ C_8 АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

Керимли Ф.Ш., Мамедов С.Э.

Бакинский Государственный Университет, Баку

azeri09@mail.ru

Процесс изомеризации смеси этилбензола с ксилолами представляет большой практический интерес, поскольку позволяет повысить выход п- и о-ксилолов из ароматической фракции C_8. Для предотвращения протекания побочных реакций более перспективным является использование катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5, который по сравнению с цеолитами типа морденита и фожазитов имеет меньший размер пор (0,51×0,53 нм).

Цель настоящей работы - изучение влияния модифицирования цеолита HZSM-5 модификаторами (Pt, Sn, Ho) на его каталитические свойства в процессе изомеризации фракции C_8 ароматических углеводородов. Катализаторы модифицированные гольмием, оловом и платиной получали пропиткой цеолита HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=61) водными раствора нитрата гольмия и аммиакатами олова и платины, с последующей сушкой и прокалкой при 550 °C в течение 4 часов. Опыты проводили в проточной установке в присутствии водорода в интервале температур 330-380 °C при атмосферном давлении. Перед опытом катализаторы активировали в токе воздуха (500 °C, 2ч) и восстанавливали водородом (380 °C, 2ч).

В качестве сырья использовали фракцию C_8 ароматических углеводородов следующего состава (мас.%), не ароматические углеводороды -1,6; толуол-1,8;этилбензол-18,7; м-ксилол-55,9;п-ксилол-10,7; о-ксилол-11,3.

В присутствии немодифицированного HZSM-5 изомеризация протекает неселективно. При оптимальной температуре равном 380 °C селективность изомеризации составляет 57,5%. Введение Ho в состав HZSM-5 в количестве 3,0 мас.% способствует возрастанию селективности изомеризации до 80,5%. Введение небольшого количества платины (0,5 мас.%) в состав катализатора 3,0%Ho-HZSM-5 приводит к росту селективности изомеризации до 91,4%. Более высокая селективность изомеризации достигается на полиметаллическом катализаторе. Наилучшие результаты достигаются на полиметаллическом цеолитном катализаторе состава 0,5%Pt0,2%Sn3%Ho-HZSM. При 380 °C на этом катализаторе селективность изомеризации достигает 96,7%. На этом катализаторе по отношению к сырью прирост п- и о-ксилола составляет 10,2 и 9,7 мас.% соответственно.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА-ДМФА

Клименко И.В.[1], Астахова Т.Ю.[1], Тимохина Е.Н.[1], Лобанов А.В.[1,2,3]

[1]*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва*

[2]*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва*

[3]*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет», Москва*

inna@deom.chph.ras.ru

При использовании тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, в том числе фталоцианинов (ФЦ) и их металлокомплексов, в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в фотодинамической терапии (ФДТ) требуется их солюбилизация в водных средах. Однако фармацевтическое применение ФЦ осложняется их склонностью к агрегации в физиологических растворах, приводящей к снижению фотодинамической активности. При разработке способов контроля над агрегационным состоянием ФЦ необходимо понимание механизмов межхромоформного взаимодействия, так как эффективное функционирование ФЦ как ФС при ФДТ возможно только в мономерной (изолированной) форме.

Используя теорию функционала плотности (метод DFT) с помощью пакета программ для квантовых расчетов ORCA 4.2.1, рассчитаны спектры поглощения и флуоресценции мономерной молекулы, а так же H- и J-агрегатов AlClФЦ в среде ДМФА и ДМФА-вода. Расчеты показали практически полное совпадение с экспериментом. Установлено, что в смеси ДМФА - вода молекула AlClФЦ легко гидратируется с образованием координационной связи между атомом Al молекулы AlClФЦ и атомом O молекулы воды. Показано, что гидратированные молекулы AlClФЦ могут легко образовывать димеры различной ориентации. Наиболее энергетически выгоден димер «спина к спине», стабилизированный четырьмя связями между двумя молекулами AlClФЦ и двумя молекулами воды. В отсутствие воды в среде ДМФА комплекс AlClФЦ, имеющий дополнительный хлоридный экстралиганд, удается стабилизировать в изолированном мономерном состоянии.

Исследование выполнено в рамках Госзадания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Программы фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ РАН). Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МСЦ РАН.

КОМПЛЕКС ФТАЛОЦИАНИН АЛЮМИНИЯ – БЕСКИСЛОРОДНЫЙ ГРАФЕН ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Клименко И.В.[1], Трусова Е.А.[2], Афзал А.М.[2], Лобанов А.В.[1,3,4]

[1]*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва*

[2]*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва*

[3]*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва*

[4]*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет», Москва*

inna@deom.chph.ras.ru

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения (хлорины, порфирины, фталоцианины (ФЦ) и их аналоги) в настоящее время вызывают большой интерес у исследователей, работающих в области биохимии, медицинской химии и химической технологии. При использовании фталоцианинов (ФЦ) и их металлокомплексов в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в фотодинамической терапии (ФДТ) принципиально важно нахождение их молекул в мономерной форме. Однако широкое применение в фармакологической практике ограничено малой растворимостью ФЦ в большинстве органических растворителей, в том числе физрастворах, и склонностью к ассоциации с образованием агрегатов различного типа. Одним из способов стабилизации мономерной формы ФЦ в водных растворах является их иммобилизация на листах бескислородного графена, полученного в среде ДМФА-вода ($С_{ДМФА}$=4.6 об.%).

В работе представлены данные по исследованию влияния графена на электронную структуру фталоцианина алюминия (AlClФЦ). Показано, что листы бескислородного графена, присоединяясь к AlClФЦ, в результате формирования поверхностного комплекса с переносом заряда предотвращают его агрегацию в растворе ДМФА-вода и стабилизируют в химически активной форме, проявляя себя как сильные экстралиганды благодаря системе sp^2-электронов.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304), Госзадания 075-00715-22-00 (ИМЕТ РАН) и в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ РАН).

СИНТЕЗ 4′,4′′-ДИФОРМИЛДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

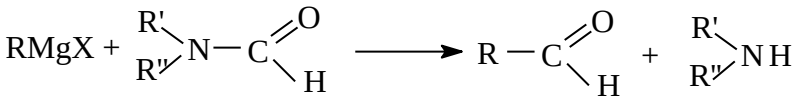
Козинская Л.К., Мирхамитова Д.Х.

Национальный университет Узбекистана, Ташкент

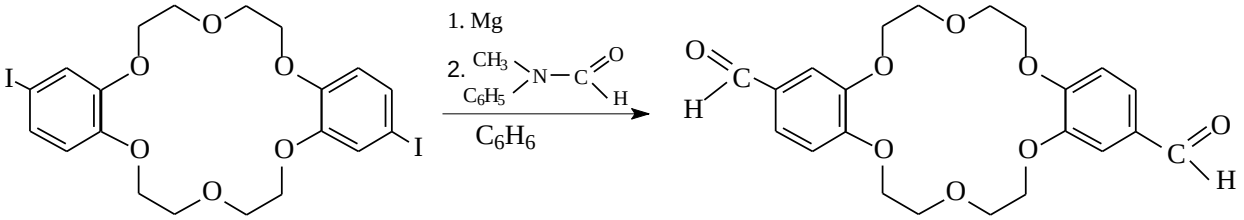
lubasha_1985@mail.ru

С помощью реакции Гриньяра, а именно при взаимодействии ди-N-замещенных формамидов с магнийорганическими соединениями можно получить ряд альдегидов.

Так, еще в 1904 г. Л.Буво [1] использовал различные реактивы Гриньяра с замещенными формиатами по следующей схеме:



Данную реакцию Гриньяра – взаимодействие RMgX с замещенными формиатами можно использовать и при получении альдегида 4′,4′′дибензо-18-краун-6-диаль:



Данная реакция была проведена в инертной среде аргона, при разложении реакционной среды продукт подвергали гидролизу. Очищали методом колоночной хроматографии на носителе силикагеле (100/160, 230-400 меш). Элюент CH_2Cl_2 : CH_3OH 100:5. Выход 40%. Продукт представляет собой аморфный порошок белого цвета с т.пл. 203-207^{0}C, лит. данные [2] 205-207^{0}C.

Несмотря на имеющийся результат метода Гриньяра получения альдегида дибензо-18-краун-6, нельзя забывать предложенный метод японскими учеными, взаимодействия дибензо-18-краун-6 с уротропином в среде трифторуксусной кислоты для образования данного диформилпроизводного дибензо-18-кран-6 [2]. Вада с сотр. предложили данный метод получения диформилпроизводного дибензо-18-краун-6 в одну стадию с выходом 90%, который на сегодняшний день является более рациональным и препаративным.

1. Seyferth D. The Grignard reagents. *Organometallics*, **2009**, 28, 1598-1605.

2. Wada F., Hirayama H., Namiki H., Kikukawa K., Matsuda T. *Bull. Chem. Soc. Jap*. **1980,** 53 (5), 1473-1474.

ПРОГНОЗ *IN SILICO* АНКСИОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ХЕМОТИПОВ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Королева А.Р.[1], Васильев П.М.[1], Перфильев М.А.[1], Мальцев Д.В.[1], Голубева А.В.[1], Гришко В.В.[2], Назаров М.А.[2], Толмачева И.А.[2]

[1] *Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград*

[2] *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

korolyova1698@mail.ru

Введение. В современном мире существует много угрожающих и травмирующих психических или физических воздействий на человека, которые вызывают стресс, приводящий впоследствии к тревоге и депрессии. Согласно данным Всемирной организацией здравоохранения, за первый год пандемии COVID-19 распространенность тревожных расстройств и депрессии в мире выросла на 25%. Поэтому поиск новых анксиолитических препаратов является актуальной задачей.

Цель. С использованием системы IT Microcosm осуществить прогноз уровня анксиолитической активности десяти природных хемотипов.

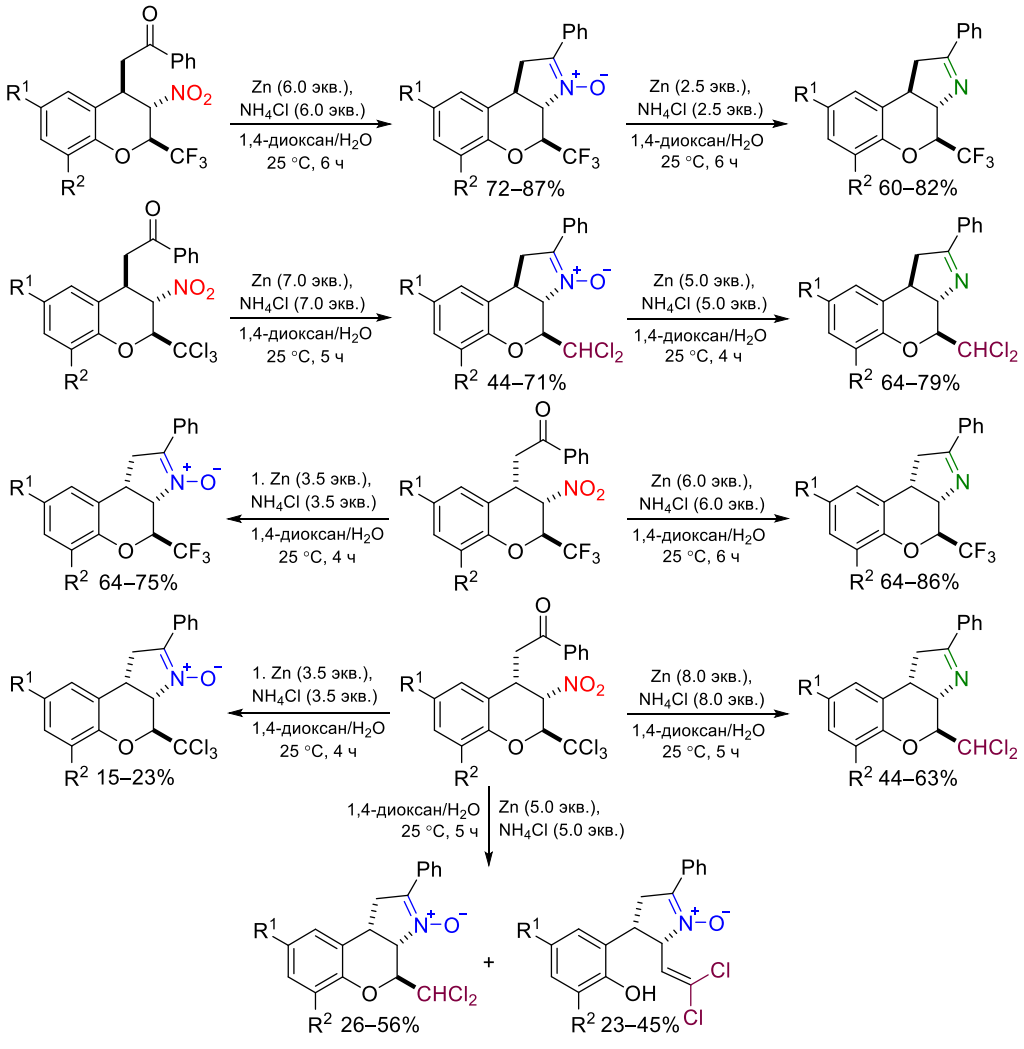
Материалы и методы. Обучающей выборкой для расчета решающих правил служила верифицированная база данных по структуре и уровню активности 663 известных соединений, изученных на анксиолитическое действие. Прогнозируемая база данных включала 10 хемотипов новых производных природных соединений. С использованием системы IT Microcosm были рассчитаны прогнозные зависимости и сформирована прогнозная выборка. Вычисление *in silico* оценок уровня анксиолитической активности 10 хемотипов осуществлялось по консервативной, нормальной и рисковой стратегиям с помощью модуля Testing73 IT Microcosm.

Результаты и выводы. Прогноз показал, что все 10 хемотипов характеризуются наличием анксиолитической активности. При этом в случае использования консервативной стратегии выраженную активность показали 2 хемотипа; нормальной стратегии – 7 хемотипов; рисковой стратегии – 4 хемотипа. По результатам консенсусного обобщения прогнозных оценок, можно сделать вывод о том, что 2 хемотипа (Bet-2H-38 и Bet-2H-58R) должны проявлять высокую или умеренную анксиолитическую активность и могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-НИТРО-2-ТРИФТОР(ТРИХЛОР)МЕТИЛ-4-ФЕНАЦИЛХРОМАНОВ

Коротаев В.Ю., Кутяшев И.Б., Санников М.С., Барков А.Ю.,
Кочнев И.А., Зимницкий Н.С., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург
e-mail: korotaev.vladislav@urfu.ru

Разработаны диастереоселективные методы синтеза 4-трифторметил- и 4-дихлорметилзамещенных хромено[3,4-*b*]пирролин-3-оксидов и хромено[3,4-*b*]пирролинов восстановительной циклизацией *транс,транс*- и *транс,цис*-3-нитро-2-трифтор(трихлор)метил-4-фенацилхроманов в системе Zn/NH_4Cl–H_2O–1,4-диоксан.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-03-00716) и в рамках выполнения госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2020-0052).

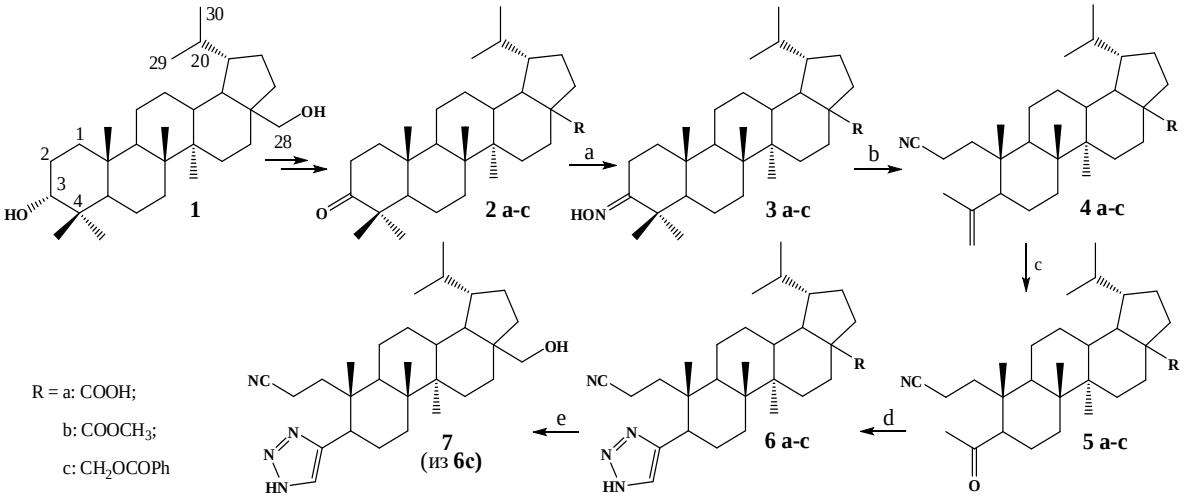
СИНТЕЗ ТРИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3,4-СЕКО-23-НОРЛУПАНОВЫХ МЕТИЛКЕТОНОВ

Крайнова Г.Ф., Гришко В.В.

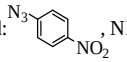
Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «ИТХ УрО РАН», Пермь

gulja.perm@mail.ru

Введению в структуру тритерпеновой молекулы гетероциклических фрагментов посвящена значительная часть исследований последних лет, поскольку в литературе имеется достаточно много примеров гетероциклизации тритерпеноидов с образованием цитотоксически активных агентов. В настоящей работе исследована возможность формирования фрагмента триазола по С4 атому 3,4-секо-23-норлупановых метилкетонов с различными заместителями в С28 положении.



Условия и реагенты:

a: $NH_2OH*HCl$, $AcONa*3H_2O$, C_2H_5OH; b: TsCl, пиридин; c: O_3, CH_2Cl_2; d:  , NH_4OAc, DMSO, MW; e: 5% NaOH, C_2H_5OH

Путем последовательных превращений из дигидробетулина **1** были получены 3-оксопроизводные **2a-c**, дальнейшая трансформация которых через реакции оскимирования (**3a-c**), раскрытия кольца А (**4a-c**) и озонирование (**5a-c**) привела к 3,4- секометилкетонам **5a-c**, из которых в условиях микроволнового синтеза [1] были получены тритерпеновые производные с фрагментом 1,2,3-триазола **6a-c**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00161.

1. W. Dehaen, J. Thomas, S. Jana, J. John, S. Liekens // Chem. Commun. 52 (2016) 2885.

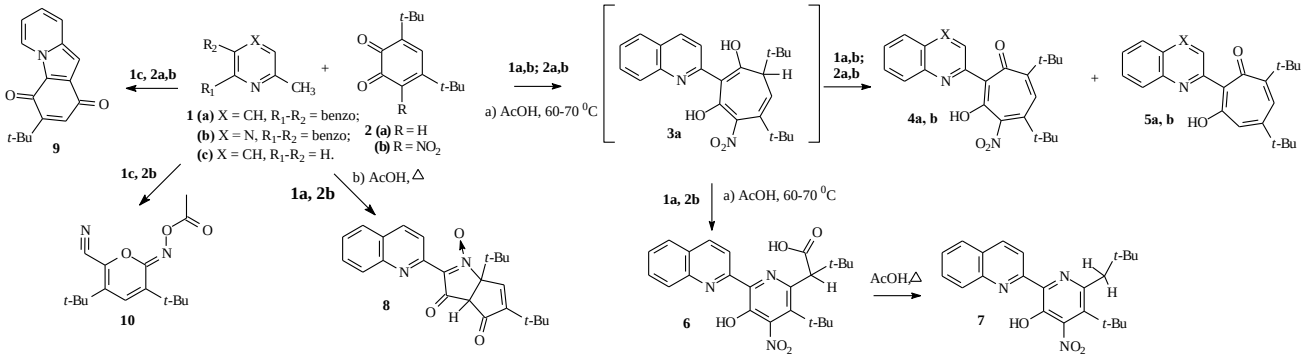
НЕОБЫЧНЫЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ 2-МЕТИЛАЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ 1,2-БЕНЗОХИНОНАМИ

Красникова Т.А.

НИИ Физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

krasnikovachem@gmail.com

Взаимодействия пространственно-затрудненных 1,2-бензохинонов с 2-метилазотистыми гетероциклическими системами способны приводить к образованию новых неожиданных продуктов гетероциклического строения. В настоящей работе мы сообщаем о необычных превращениях 2-метилхинолина **1a**, 2-метилхиноксалина **1b** и 2-метилпиридина **1c** при взаимодействии с 1,2-бензохиноном **2a** и его нитропроизводным **2b,** в результате которых в зависимости от условий протекания реакции образуются производные 1,3-трополонов **4**,**5**, 2-азабициклические замещенные **6**, пиридинхинолины **7** и **8**, *п*-хинон **9** и пиран-2-карбонитрил **10**.



Для новых соединений **3-10** предложены механизмы реакций. Нами показано, что образование соединений **4, 5, 6** может протекать по реакции расширения *о*-хинонового цикла, в то же время образование 2-азабициклического продукта **8** сопровождается реакцией сужения *о*-хинонового цикла. Строение полученных соединений **3-10** исследовано методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Интерес к соединениям **4** и **5** – 1,3-трополонам – обусловлен наличием у данной группы веществ ранее нами изученной высокой биологической активности, во многом превосходящей по своему потенциалу активность используемых сегодня на рынке фармакологических препаратов.

Работа выполнена при поддержке гранта ФИ 0110 Базовая часть / БА30110/20-3-09-ИХ.

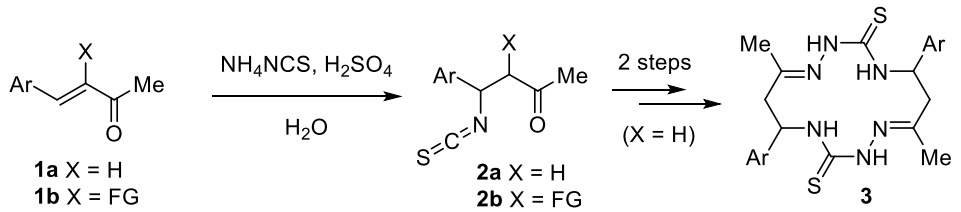
СИНТЕЗ НОВЫХ β-ИЗОТИОЦИАНАТОКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АРИЛИДЕНАЦЕТОНОВ

Кувакин А.С., Шуталев А.Д., Фесенко А.А.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

e-mail: a.s.kuvakin@ioc.ac.ru

β-Изотиоцианатокетоны, получаемые обычно присоединением тиоциановой кислоты к α,β-непредельным кетонам, являются многоцелевыми исходными соединениями в органическом синтезе. В то время как алкилзамещенные изотиоцианатокетоны являются легкодоступными, их арилзамещенные представители до настоящего времени практически неизвестны. В результате изучения реакции HNCS с арилиденацетонами, как незамещенными по α-положению **1a**, так и функционально замещенными **1b**, нам удалось создать препаративный протокол для синтеза соответствующих 4-арил-4-изотиоцианатобутан-2-онов **2a,b**. Таким образом, последние были получены при взаимодействии кетонов **1a,b** с NH_4NCS и H_2SO_4 в воде (комнатная температура, 2–24 ч) при соотношении реагентов 1:6:3, соответственно. Степень конверсии кетонов **1a,b** в целевые изотиоцианаты в значительной степени зависела от структуры кетонов и достигала 94%.



Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-EtC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4

FG = Ac, COOEt, SPh, Ts

Полученные β-изотиоцианатокетоны **2a** и **2b** (X = SPh, Ac) были очищены колоночной хроматографией на силикагеле и полностью охарактеризованы.

Мы показали, что α-незамещенные β-изотиоцианатокетоны **2a** могут служить как исходные соединений в двухстадийном синтезе 14-членных гексаазамакроциклов **3**. В то же время, соединения **2b** (X= SPh) в присутствии кислот превращаются в 6-(фенилтио)замещенные 2,4,5,6-тетрагидро-3*H*-1,2,4-триазепин-3-тионы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект АНФ_а 20-53-14002.

СИНТЕЗ 4-(ГЕТ)АРИЛ-2-БЕНЗОИЛМЕТИЛЕНГИДРАЗИНО-4-ОКСОБУТ-2-ЕНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

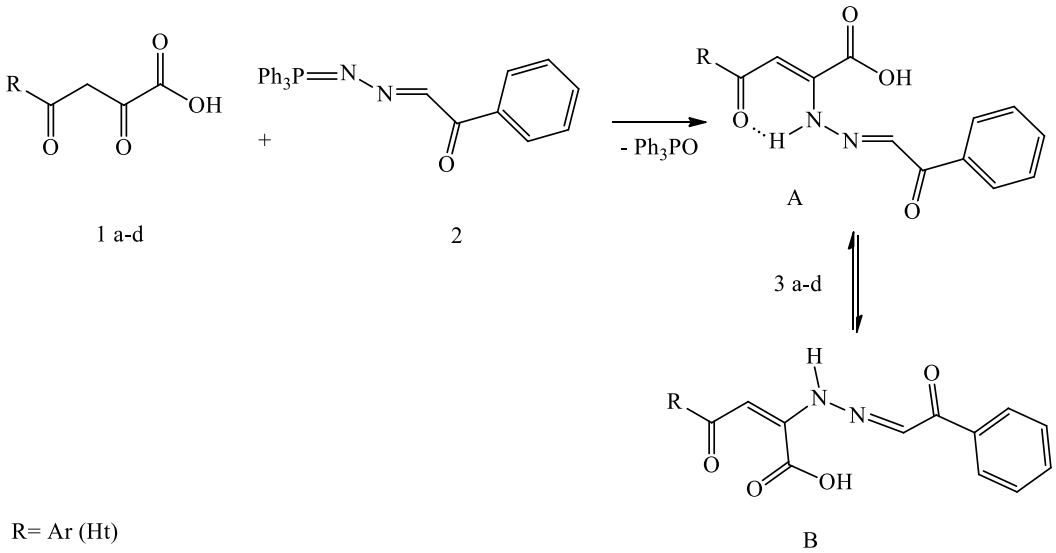
Кузнецов А.С.[1], Краснова А.И. [1], Пулина Н.А. [1], Полежаева В. Д. [1]

[1]*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь*

alexanderiv.88@mail.ru

Как известно, 4-(гет)арил-2,4-диоксобутановые кислоты (1) являются универсальной химической матрицей для синтеза широкого ряда веществ, имеющих различные фармакофорные заместители. 2-Гидразонопроизводные 2,4-диоксобутановых кислот проявляют широкий спектр биологической активности. Нами установлено, что 2-(трифенилфосфоранилиденгидразоно)-1-фенилэтанон (2) вступает в реакцию диаза-Виттига с кислотами 1a-d в среде абсолютного толуола при температуре 20-25 °С с образованием 2-[2-(2-фенил-2-оксоэтилиден)гидразинил]-4-(гет)арил-4-оксобут-2-еновых кислот (3a-d). По данным спектров ЯМР ^{1}H, соединения 3 в растворе ДМСО-d_6 существуют в виде двух таутомерных форм (схема 1). При изучении фармакологической активности в тестах «открытое поле» и «чёрно-белая камера» у соединений 3 установлено отсутствие негативного влияния на поведенческие реакции белых беспородных крыс, что является перспективным для дальнейшего поиска новых безопасных биологически активных веществ. Выявлены определённые закономерности строения соединений и проявления их биологических эффектов.

Схема 1.



Исследование выполнено при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 год.

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ ТИОБЕНЗАМИДА

Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Абдуллаева Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

fguliyev@mail.ru

Сульфиды, дисульфиды и различные тионные соединения широко используются в качестве антиоксидантов в смазочных маслах [1]. Отличительной чертой серосодержащих соединений является то, что в отличии от классических антиоксидантов – алкилированных фенолов и ароматических аминов, которые эффективно обрывают окислительные цепи, подавляя рост пероксидных радикалов, серосодержащие соединения тормозят окисление путем разрушения образующихся гидропероксидов по ионному механизму [2]. Данное исследования было посвящено изучению антиокислительного действия N, N-диметилтиобензамида, который легко синтезируется по реакции бензальдегида, серы и диметиламина – $C_6H_5C(S)N(CH_3)_2$. Автоокисления изопропилбензола проводилось при температуре 110°C. Концентрации ингибитора варьировали в диапазоне $1\cdot10^{-4} – 4\cdot10^{-4}$ моль/л. Кинетическая кривая автоокисления кумола имеет S – образный характер. В начале наблюдается небольшой прооксидантный эффект. Через некоторое время скорость окисления существенно снижается по сравнению со скоростью автоокисления без ингибиторов. Некоторое наблюдаемое ускорение окислительного процесса в начале легко объясняется результатом взаимодействия тиобензамида с кумилпероксидными радикалами ($RO_2^{\cdot}$) и гидропероксидом кумила (ROOH), которые протекают по гомолитическому механизму: $RO_2^{\cdot}$ + InH → свободные радикалы и ROOH + InH → свободные радикалы. В дальнейшем по мере накопления гидропероксида кумила наблюдается эффективное торможение процесса окисления. Наблюдаемое может быть объяснено «вторичным» тормозящим действием продуктов окислительных превращений тиобензамида.

Литература

1. Фарзалиев В.М., Исмайлова Н.Д., Мусаева М.Э. *Присадки к смазочным маслам.* Баку: Элм. 2009. 232 с.

2. Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А. *Сборник тез докл. V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»*. Пермь. 2016. С. 99.

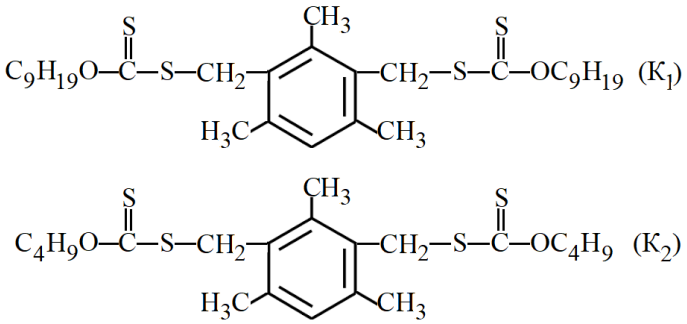
НЕКОТОРЫЕ (2, 4, 6 –ТРИМЕТИЛФЕНИЛ) – 1, 3 – БИСКСАНТОГЕНАТЫ КАК ПРЕВЕНТИВНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ

Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Абдуллаева Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

fguliyev@mail.ru

Производные дитиоугольной кислоты широко применяются для улучшения качества смазочных масел [1]. Однако подбор этих веществ к смазочным композициям носит преимущественно эмпирический характер. Для создания научных основ подбора этих веществ нами была изучена реакция двух бисксантогенатов ($К_1$ и $К_2$) с гидропероксидом кумила (ГПК). Как известно [2] последняя реакция используется в качестве модельной для определения эффективности серосодержащих «превентивных» антиоксидантов.



Реакцию $К_1$ и $К_2$ с ГПК проводили при 343–373 К в растворе хлорбензола и барботаже инертным газом. Для определения скорости реакции периодически отбирали пробы на анализ содержания ГПК.

Было установлено, что взаимодействие $К_1$ и $К_2$ с ГПК имеет автокаталитический характер. Каталитический распад ГПК протекает не под действием исходных молекул, а под действием продуктов их окислительных превращений. Стехиометрический коэффициент (ν) рассчитывали из соотношения $\nu = \Delta[ГПК] / [К_x]_o$, где Δ[ГПК] – концентрация распавшегося гидропероксида; $[К_x]_o$ – начальная концентрация ксантогената.

Было установлено, что $\nu_{К_1} = 2.9 \cdot 10^3$, а $\nu_{К_2} = 3.1 \cdot 10^3$, что однозначно указывало на автокаталитический характер протекания процесса.

Литература

1. Фарзалиев В.М., Исмайлова Н.Д., Мусаева М.Э. *Присадки к смазочным маслам.* Баку: Элм. 2009. 232 с.

2. Guliyev F.A., Bagirzade G.A. *European Journal of Technical and Natural Sciences*. 2021. No1. P.52-56.

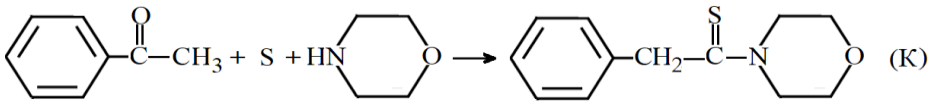
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛТИОАЦЕТОМОРФОЛИДА

Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Абдуллаева Ф.А.

Азербайджанский медицинский университет, Баку

fguliyev@mail.ru

Тиоамиды карбоновых кислот находят широкое применение в качестве присадок к смазочным маслам [1]. Наличие гетероатомов азота и серы в одной молекуле придает этим веществам ряд полезных свойств, а легкость их синтеза из доступного сырья (ацетофенон, сера и амины) указывает на перспективу их промышленного применения. В данной публикации нами представлены результаты по изучению кинетики и механизма антиокислительного действия фенилтиоацетоморфолида. Последний был получен по реакции.



Антиокислительное действие К было изучено при взаимодействии с гидропероксидом кумила (ГПК) при 100°С. Это модельная реакция по тестированию серусодержащих антиоксидантов. Было установлено, что реакция подчиняется уравнению второго порядка w = k[K] [ГПК]. Также установлено, что как и в случае изученных нами ранее тионных соединении [2], реакция носит автокаталитический характер – одно молекула тиоамида разрушает несколько тысяч молекул ГПК $\nu = \Delta[\text{ГПК}] / [\text{K}] = 3 \cdot 10^3$.

Исследование механизма каталитического действия К на распад ГПК показало, что процесс носит автокаталитический характер. Реакция протекает по ионному механизму. Попытка обнаружить свободные радикалы при распаде ГПК, с помощью «спиновой ловушки» в ЭПР-спектрометре не увенчались успехом. С другой стороны, предположительным продуктом окислительного превращения тиобензамида является соответствующая сульфоновая кислота, ответственная за кислотно-каталитический распад гидропероксида. Подтверждением этого механизма является прекращение реакции при добавлении в реакционную смесь эквимольного с ингибитором количества основного реагента – пиридина.

Из изложенного можно заключить, что изученная реакция между ГПК и фенилтиоацетоморфолидом носит ионный кислотно-каталитический характер.

Литература

1. Фарзалиев В.М., Исмайлова Н.Д., Мусаева М.Э. *Присадки к смазочным маслам.* Баку: Элм. 2009. 232 с.

2. Guliyev F.A., Bagirzade G.A. *European Journal of Technical and Natural Sciences*. 2021. No1. P.52-56.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-ОКСОЭФИРОВ, АЛЬДЕГИДОВ И 1,3-ДИАМИНОВ В ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫЕ ПИРИДИНЫ

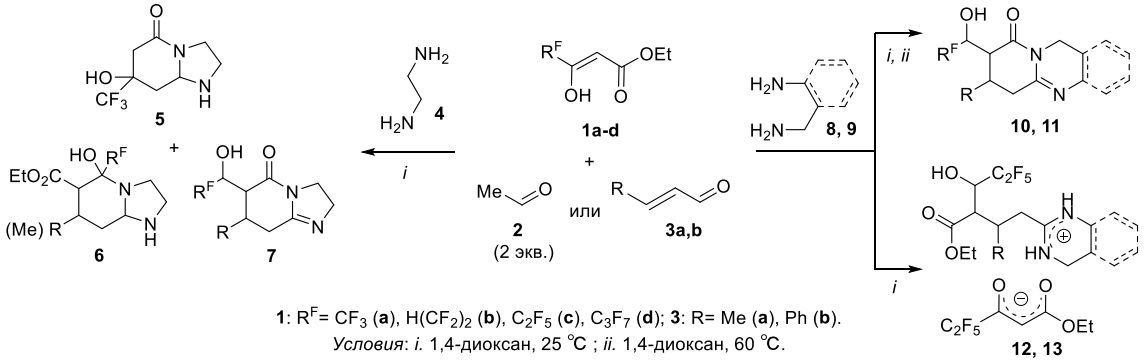
Кущ С.О., Сурнина Е.А., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/20

kso@ios.uran.ru

Недавно нами было показано, что трехкомпонентная реакция полифторалкил-3-оксоэфиров **1a-c**, альдегидов **2**, **3a**,**b** и этилендиамина **4** в 1,4-диоксане при комнатной температуре, в зависимости от фторалкильного заместителя, приводит к формированию вариативно замещенных имидазо[1,2-*a*]пиридинов **5–7** [1]. В продолжение этих исследований установлено, что замена этилендиамина **4** на 1,3-диаминопропан **8** или 2-(аминометил)анилин **9** в трехкомпонентной циклизации с 3-оксоэфирами **1a**,**c** и альдегидами **2**, **3a**,**b**, выполненной при нагревании, позволяет получать гексагидропиридо[1,2-*a*]пиримидин-6-оны **10** и тетрагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9-оны **11**. Однако при комнатной температуре реакция 3-оксоэфира **1c** (R^F= C_2F_5) останавливается на стадии образования солей **12**, **13**, а в случае трифторацетоуксусного эфира **1a** формируются те же гетероциклические продукты **10**, **11**.



1: R^F= CF_3 (**a**), $H(CF_2)_2$ (**b**), C_2F_5 (**c**), C_3F_7 (**d**); **3**: R= Me (**a**), Ph (**b**).
Условия: *i.* 1,4-диоксан, 25 °C ; *ii.* 1,4-диоксан, 60 °C.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C спектроскопии, элементным анализом и РСА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90261.

Список литературы

1. Kushch S.O., Goryaeva M.V., Surnina E.A., Burgart Y.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Saloutin V.I. Multicomponent Domino Reactions for the Synthesis of Variable Hydrogenated Imidazo[1,2-*a*]pyridines // Asian J. Org. Chem. – 2022. – 11. – e202100709. DOI: 10.1002/ajoc.202100709.

СОЛИ 1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ– И ТЕТРАЗОЛИЛФУРОКСАНОВ С ПОЛИАЗОТНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Ларин А.А.[1], Газиева Г.А.[1], Муравьёв Н.В.[2], Ферштат Л.Л.[1]

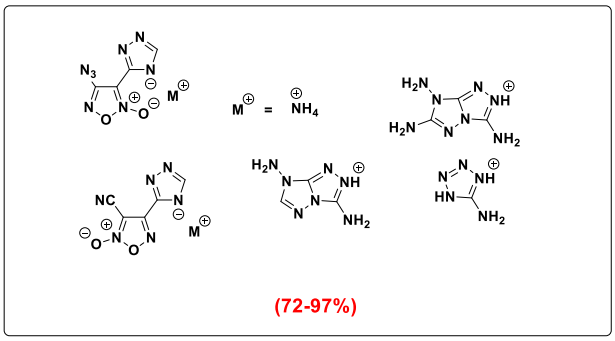
[1]*Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

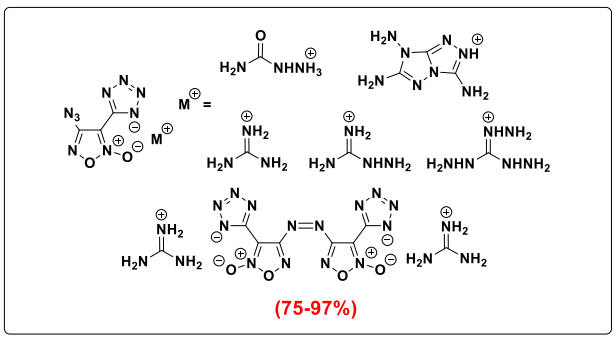
roby3@mail.ru

Химия высокоэнергетических соединений активно развивается во многих ведущих лабораториях мира. В последние годы в поиске новых энергоемких материалов можно выделить особое направление, посвященное разработке методов синтеза и исследованию прикладных свойств полиазотных и азот-кислородсодержащих гетероциклов и гетероциклических ансамблей, содержащих два и более ароматических гетероцикла в своем составе [1]. Одним из важных и часто применяемых строительных блоков при конструировании энергоемких систем на основе полиазотных гетероциклов являются тетразольный, 1,2,4-триазольный и фуроксановый циклы.

Соли (1,2,4-триазолил)фуроксанов



Соли (тетразолил)фуроксанов



В результате исследований были получены новые высокоазотные соли фуроксанилазолов на основе ступенчатого метатезиса, которые могут служить альтернативой известным ВВ. Определены физико-химические свойства и детонационные параметры синтезированных структур и выявлены наиболее эффективные структуры для их возможного применения в качестве компонентов различных энергоемких составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №19-73-20074)

Список литературы

1. Larin A. A., Muravyev N. V. Pivkina A. N. Suponitsky K. Y., Ananyev I. V., Khakimov D. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. Assembly of tetrazolylfuroxan organic salts: multipurpose green energetic materials with high enthalpies of formation and excellent detonation performance // Chem.Eur.J – 2019 – Т.25, №16- С.4225-4233.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕТАРЕНО[*e*]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С ТИОЛАМИ: СИНТЕЗ 5-ТИОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ГИДРОКСИ-1,5-ДИГИДРО-2*H*-ПИРРОЛ-2-ОНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТИВОМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Лукманова Д.Н. , Дмитриев М.В. , Баландина С.Ю. , Машевская И.В.

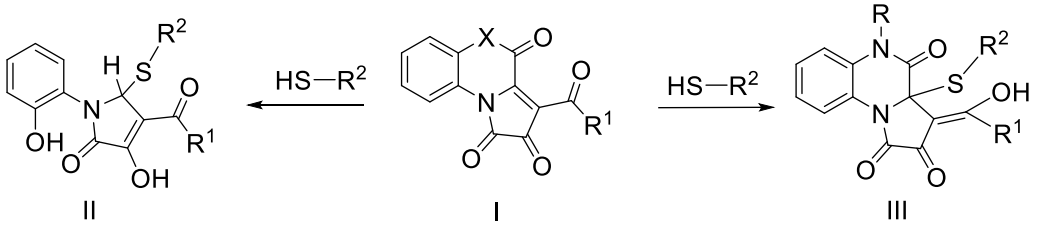
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

e-mail: lukmanova.96@mail.ru

В результате недавних исследований 3-гидрокси-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-онов была выявлена антибактериальная активность данных соединений, в том числе против метициллин-резистентного *Staphylococcus aureus*[1]. Оптимизация структуры соединений, выделенных из морских природных продуктов: фенопиррозина[2] и *n*-гидроксифенопиррозина[3], привела к разработке данных каркасов.

В нашей работе был осуществлен синтез потенциально биологически активных 3-гидрокси-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-онов, несущих конформационно свободные тиозаместители при C^5 (Схема 1)[4].

Схема 1. Взаимодействие гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с меркаптанами.



Противомикробную активность соединений II определяли с помощью метода двукратных серийных разведений в плотной питательной среде. Наиболее чувствительными к действию полученных соединений оказались грамположительный штамм *S. aureus* и штамм *E. Coli*. Минимальная ингибирующая концентрация в ряду соединений II составила 31.2 мкг/мл и 62.5 мкг/мл соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSNF-2020-0008)

1. A. Q. Cusumano, J. G. Pierce, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2018, 28, 2732–2735.
2. K. Shiomi, H. Yang, Q. Xu, et al. J. of Antibiotics, 1995, 48, 1413–1418.
3. Y. C. Park, S.P. Gunasekera, J. V. Lopez, et al. J. Nat. Prod., 2006, 69, 580–584.
4. D.N. Lukmanova, D. I. Pchelintseva, M. V. Dmitriev, et al. ChemistrySelect, 2021, 6, 12623–12627.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 3-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 5,6-ДИГИДРОПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ.

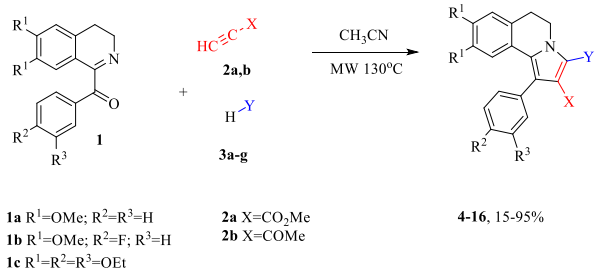
Мифтяхова А.Р., Сидаков М.Б., Борисова Т.Н., Варламов А.В.

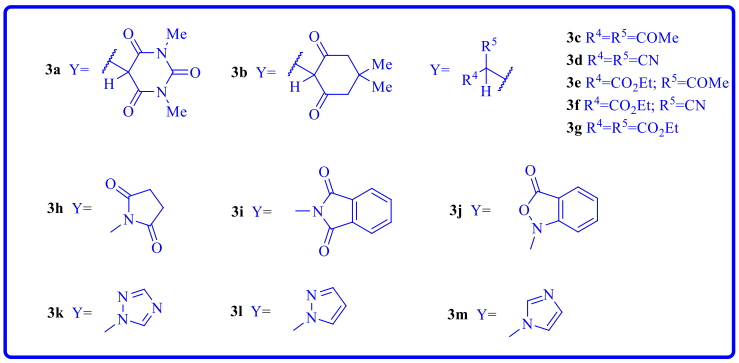
Российский университет дружбы народов, Москва

almira244@gmail.com

Пирроло[2,1-*a*]изохинолины являются основным структурным фрагментом многих природных соединений, в том числе алкалоидов ряда *Lamellarins*, для значительной части которых выявлена различная биологическая активность, о чем свидетельствует большое количество публикаций.

Нами была изучена новая трехкомпонентная домино-реакция 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов **1a-c** с электронодефицитными алкинами (метилпропиолат **2a**, ацетилацетилен **2b**) и рядом CH- (N, N'-диметилбарбитуровая кислота **3a**, димедон **3b**, ацетилацетон **3c**, малононитрил **3d**, этилацетоацетат **3e**, этилцианоацетат **3f** и диэтилмалонат **3g**)[1] и NH-кислот (сукцинимид **3h**, фталимид **3i**, 2-бензоксазолинон **3j**, 1,2,4-триазол **3k**, пиразол **3l** и имидазол **3m**). Все эксперименты проводились в абсолютном ацетонитриле в условиях микроволнового облучения при 130°C за 20-60 мин. Описанная в работе трехкомпонентная домино-реакция позволяет *one-pot* синтезировать неописанные ранее производные пирроло[2,1-*a*]изохинолина, имеющие в положении 3 остатки CH-кислот и циклические азот-содержащие фрагменты (циклические амиды и азолы).





Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Литература

1. A. R. Miftyakhova, T. N. Borisova, A. A. Titov, M. B. Sidakov, R. A. Novikov, I. V. Efimov, A. V. Varlamov, L. G. Voskressensky, *Chem. Biodiversity* **2022**, *19*, e202100584.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ МЕТИЛПИРИДИНОВ В УСЛОВИЯХ ГАЗОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Воробьев П.Б., Михайловская Т.П.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

tanya2855@mail.ru

Каталитическое окисление и окислительный аммонолиз 2-, 3- и 4-метилпиридинов на ванадийоксидных катализаторах является эффективным методом получения ценных в практическом отношении производных пиридинкарбоновых кислот. В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» проводятся исследования в области разработки новых гетерогенных катализаторов для этих процессов.

Проблема связи между строением органических соединений и их реакционной способностью является важной в органической химии [1]. В литературе нет сведений об исследованиях, на основе которых можно было прогнозировать скорость и селективность образования продуктов парциального окисления.

Для установления связи между химическим строением и реакционной способностью изомерных метилпиридинов в условиях парциального окисления, а также для изучения механизма промотирующего действия добавок оксидов металлов были использованы квантово-химические расчеты, Активные центры катализаторов моделировали кластерами, содержащими фрагменты оксидов ванадия, титана и оксидов-модификаторов. Использован метод Density Functional Theory (B3LYP/LanL2DZ). Расчеты показали, что при переходе от бинарной V-Ti-оксидной системы к трехкомпонентным катализаторам резко повышается сродство к протону ванадильного кислорода поверхности, под воздействием которого происходит отрыв протона от окисляющегося метильного заместителя на начальных стадиях окислительного процесса. Квантовохимическое моделирование хемосорбции метилпиридинов на льюисовских кислотных центрах V_2O_5 и бинарных ванадийоксидных катализаторов с переносом протона метильной группы на ванадильный кислород показало, что промотирование сопровождается снижением энтальпии гетеролитического разрыва связи С–Н метильных заместителей хемосорбированных пиколинов, т.е. увеличением их реакционной способности.

Работа выполнена по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проекту BR10965255.

1. Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений. Учеб. пособие. − Казань, 2003. − 419 с.

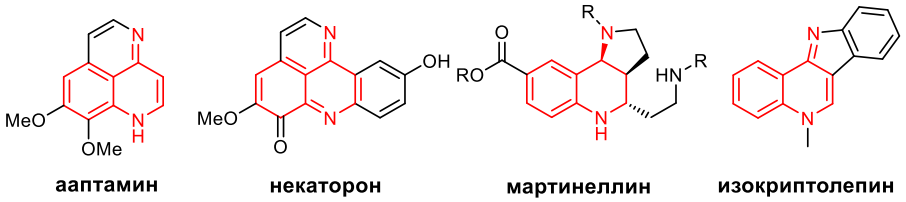
СИНТЕЗ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ 4-АЗАХИНОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Морозов В.В., Шкляев Ю.В.

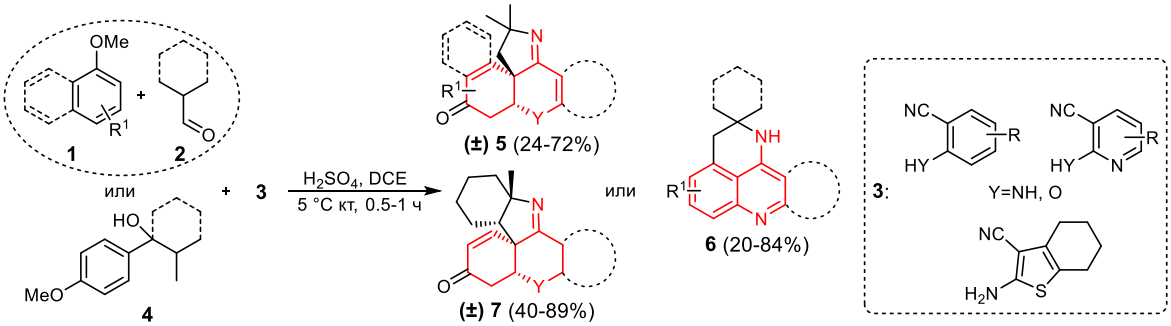
Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «ИТХ УрО РАН», Пермь

nikopol88@mail.ru

Природные соединения, содержащие 4-азахинолиновый фрагмент (ааптамин, некаторон, мартинеллин, изокриптолепин), обладают набором полезных свойств.



В продолжение наших исследований по синтезу полианнелированных систем был предложен простой способ построения 4-азахинолиного скелета включающий домино последовательность: реакция Риттера, внутримолекулярная электрофильная деароматизация, циклизация по Михаэлю.



Установлено, что трехкомпонентная конденсация метоксиаренов **1**, альдегидов **2** и 1,2-амино/гидроксинитрилов **3** в конц. H_2SO_4 приводит к диастерио- и региоселективному формированию пирроло[3,2-*l*]акридинонов **5** (24-72%) или пиридо[4,3,2-*kl*]акридинов **6** (20-84%) [1-3] . При необходимости (например, в случае синтеза индоло[3,2-*l*]акридинонов **7**), реакция может быть осуществлена в двухкомпонентном варианте с использованием карбинолов **4** [4].

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки РФ (№ 122012500098-4)

1. Y. S. Rozhkova, K. A. Galata, A. A. Gorbunov, Y. V. Shklyaev, M. A. Ezhikova, M. I. Kodess, *Synlett*, **2014**, 25, 2617-2623.
2. Yu.S. Rozhkova, T.S. Vshivkova, V.V. Morozov, V.E. Zhulanov, A.A. Gorbunov, Y.V. Shklyaev, *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2017**, 53, 12281-1241.
3. V.V. Morozov, Yu.S. Rozhkova, M.V. Dmitriev, Yu.V. Shklyaev, *Russ. J. Org. Chem.*, **2018**, 54, 1864-1867.
4. V. Morozov, Y. Shklyaev, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202201709.

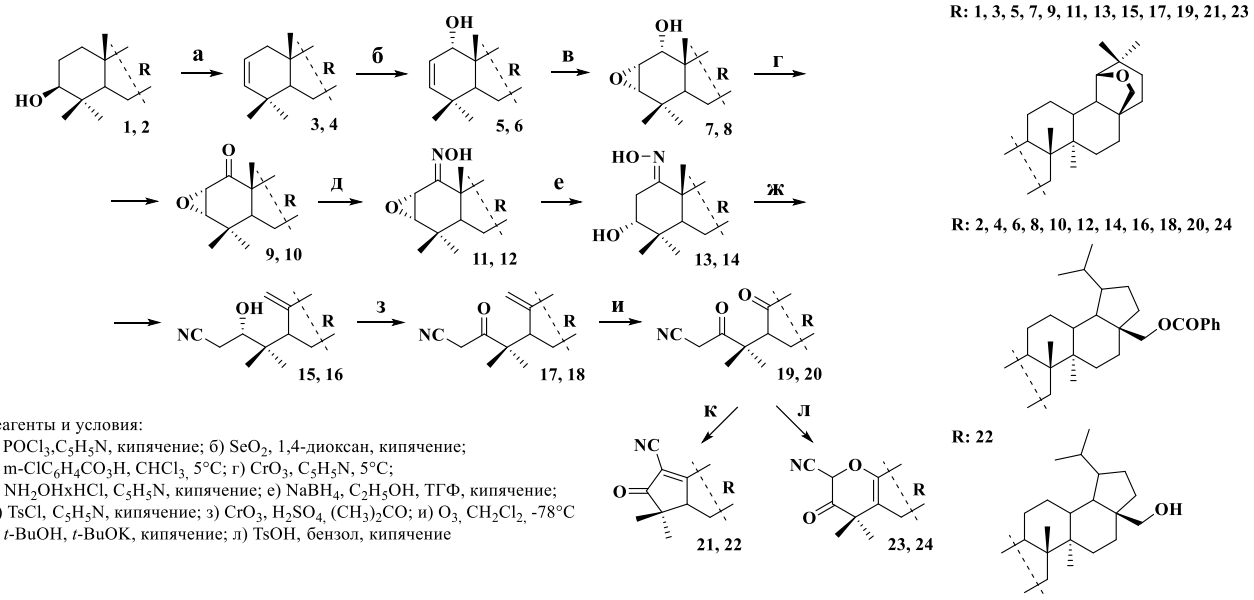
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 1,10-СЕКОТРИТЕРПЕНОВЫХ 1,4-ДИКЕТОНОВ

Назаров М.А., Толмачева И.А., Гришко В.В.

Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «ИТХ УрО РАН», Пермь

mihailnazarov705@gmail.com

1,4-Дикарбонильные соединения являются универсальными строительными блоками для синтеза различных карбо- и гетероциклических соединений. На основе 28-бензоильного производного дигидробетулина **2** по ранее разработанной схеме синтеза 1,10-секо-19β,28-эпокси-18αH-олеананового тритерпеноида **15** [1] получено 1,10-секолупановое производное **16**. Соединения **15** и **16** в результате последовательных превращений, включающих: (1) окисление реактивом Джонса гидроксильной группы (**17**, **18**) и (2) озонолитическое расщепление *экзо*-метиленовой связи, получены 1,10-секотритерпеновые производные **19**, **20** с фрагментом 1,4-дикетона. Направление внутримолекулярной циклизации 1,4-дикетонов **19**, **20** зависит от условий реакции. При основном катализе соединения **19**, **20** циклизуются с образованием А-пентациклических ен-нитрилов **21**, **22**, в то время как при кислотном катализе формируются 2-циано-пиран-3-оны **23**, **24**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00161).

1. Irina A. Tolmacheva et al. *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 6448−645

Новая трехкомпонентная реакция с участием *in situ* образующихся 1-гидроксииндолизинов

Нечаев И. В., Черкаев Г. В., Шереметев А. Б.

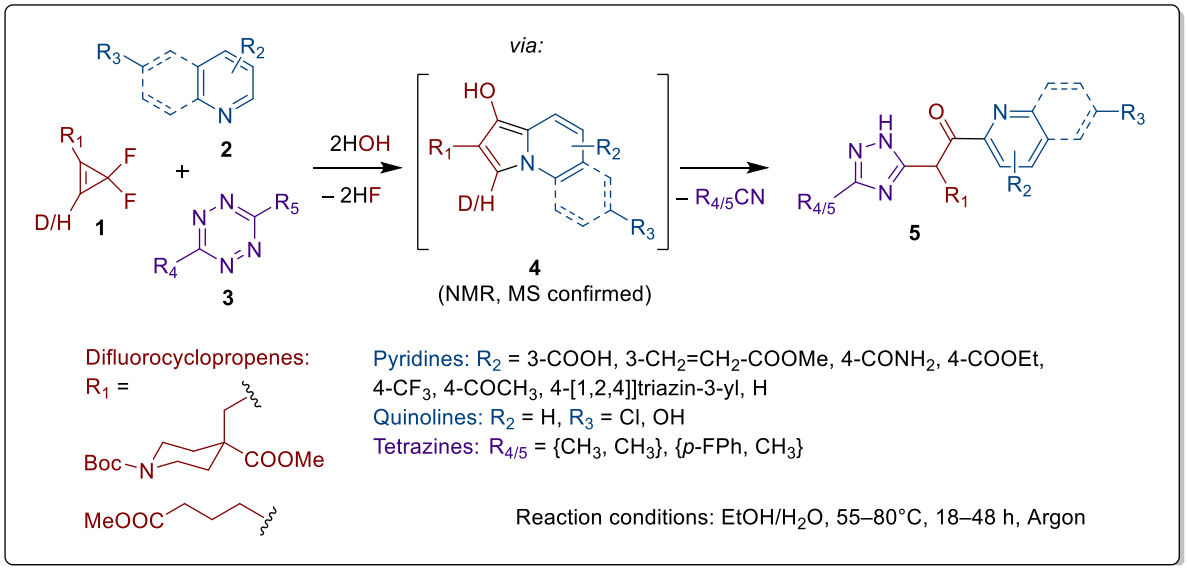
Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН

119334, Москва, Ленинский просп., 47

e-mail: zbx@bk.ru

Обнаружено, что при нагревании в этаноле 3,3-дифторциклопропенов **1**, пиридинов (или хинолинов) **2** и *s*-тетразинов **3** происходит образование 1-(пиридин-2-ил)-2-([1,2,4]триазол-5-ил)этан-1-онов **5** с выходами 45–75%. Реакция протекает в мягких условиях и толерантна к разнообразным функциональным группам. В ходе реакции происходит селективная дериватизация пиридиновой компоненты в незанятое α-положение.

Механизм реакции изучался последовательным исключением компонентов из реакции и спектральным установлением строения продуктов, а так-же использованием дейтериевой метки. Показано, что индолизин-1-ол **4** является ключевым интермедиатом этой реакции.



Несимметрично замещенный *s*-тетразин образует соответствующую пару продуктов трехкомпонентной реакции **5**, различающихся заместителями $R_{4/5}$ в триазольном цикле. В случае несимметричной пиридиновой компоненты (например, никотиновой кислоты), образуется пара региоизомеров продукта **5**, где группа R_2 оказывается в положениях 3 и 5 пиридинового цикла.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ɤ-БУТИРОЛАКТОНОВ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ АДДУКТОВ МИХАЭЛЯ

Никеров Д.С., Резников А.Н., Нарушева Н.А.,

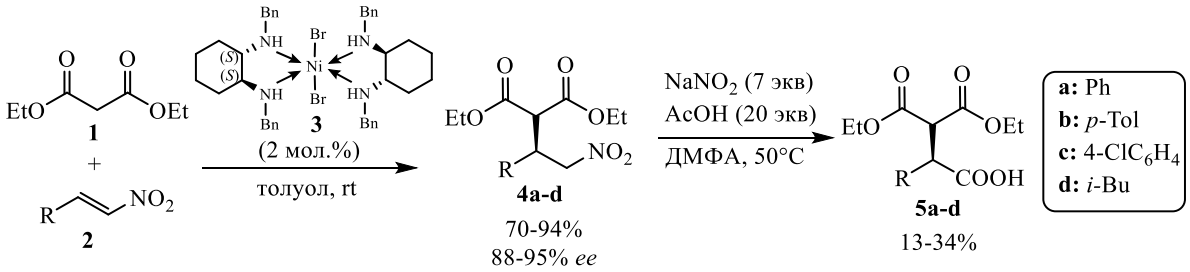
Ашаткина М.А., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет

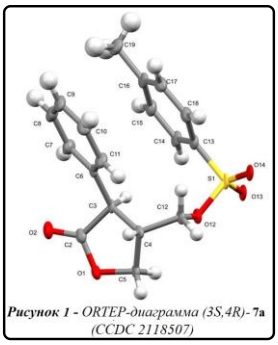
443100, Россия, Самара ул. Молодогвардейская, 244.

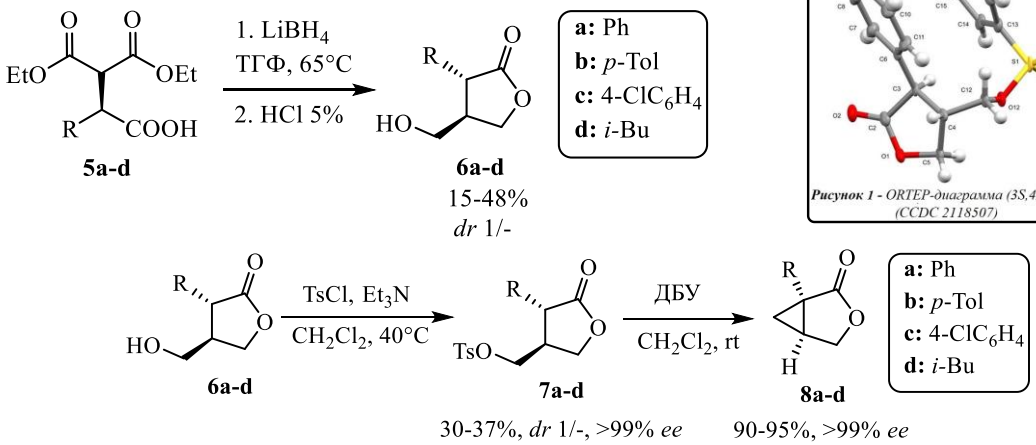
d.nikerov@mail.ru

Замещенные ɤ-бутиролактоны с точки зрения фармакологической активности представляют интерес как соединения с потенциальной противоопухолевой и антибактериальной активностью. Разработан метод получения нерацемических γ-лактонов с двумя смежными стереоцентрами на основе синтетической последовательности асимметрического присоединения по Михаэлю – реакции Нефа – восстановления/лактонизации.



Представленные гетероциклы получены с умеренными выходами, но с отличной диастерео- и энантиоселективностью (до 99% *ee*). Абсолютная конфигурация гетероциклов определена методом РСА (***рисунок 1***).





Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20096)

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА И АКЦЕПТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

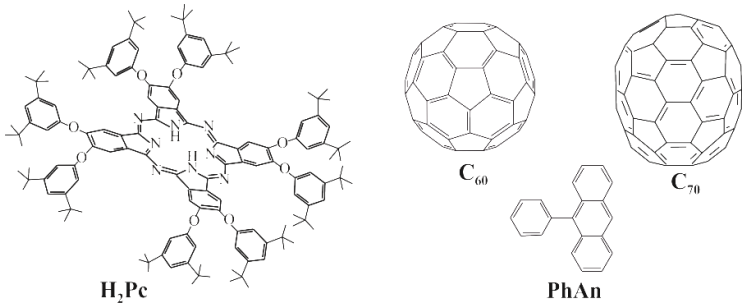
Овченкова Е.Н.[1], Бичан Н.Г.[1], Цатурян А.А.[2], Ломова Т.Н. [1]

[1]*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново*

[2]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

enk@isc-ras.ru

С целью получения новых данных по стабильности и фотофизическим свойствам фталоцианин-фуллереновых комплексов посредством изменения структуры их отдельных компонентов, нами проведено исследование нековалентных взаимодействий в толуоле между октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианином (H_2Pc) и акцепторами различной природы (C_{60}, C_{70}, 9-фенилантрацен (PhAn)) методами стационарной флуоресценции, флуоресценции с временным разрешением, и квантово-химическими расчетами на уровне ab initio и теории функционала плотности (DFT).



Во всех случаях, при добавлении акцепторного лиганда, наблюдалось тушение флуоресценции H_2Pc, что указывает на тесную связь донора и акцептора. С целью объяснения причин тушения флуоресценции H_2Pc были проанализированы зависимости Штерна-Фольмера, а для определения стабильности полученных комплексов были рассчитаны константы с использованием уравнения Бенези-Хильдебранда. Также было определено время жизни флуоресценции для H_2Pc и донорно-акцепторных комплексов на его основе. Квантово-химические расчеты позволили исследовать геометрию и электронную структуру полученных систем и показали значительное перераспределение электронной плотности между C_{60}/C_{70}/PhAn и H_2Pc.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (№ 21-73-20090) на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и на вычислительных кластерах Центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления» Южного Федерального университета.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И ЖЕЛЕЗОХЕЛАТИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ ХАЛКОНОВ

Осипова В.П.[1], Осипова А.Д.[1], Половинкина М.А.[1], Великородов А.В.[2], Берберова Н.Т.[3]

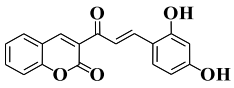
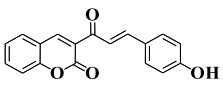
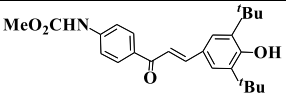
[1]*Федеральный исследовательский центр «ЮНЦ РАН», Ростов-на-Дону*

[2]*Астраханский государственный университет, Астрахань*

[3]*Астраханский государственный технический университет, Астрахань*

m.hahaleva@astu.org

В работе исследована потенциальная антиоксидантная активность новых гидроксипроизводных халконов **1-3** по способности выступать ловушками свободных радикалов $ABTS^{\bullet+}$ и $NO^{\bullet}$, а также хелатировать ионы переходных металлов (FIC).

% ингибирования	 **1**	 **2**	 **3**
$ABTS^{\bullet+}$	45.9 ± 1.72	17.9 ± 1.17	62.3 ± 2.38
$NO^{\bullet}$	21.2 ± 0.93	23.3 ± 1.34	15.7 ± 1.00
FIC	39.4 ± 0.52	21.1 ± 1.13	50.4 ± 1.29

В реакции с катион-радикалом 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) ($ABTS^{\bullet+}$-тест) показано, что исследуемые соединения способны восстанавливать нестабильную форму радикала за счёт наличия в структуре систем переноса атома водорода и электрона. Наибольшая активность (62.3%) характерна для халкона **3**, содержащего фрагмент пространственно-затруднённого фенола. Исследуемые соединения проявляют умеренное ингибирующее действие в отношении одной из самых активных форм кислорода – нитроксильного радикала ($NO^{\bullet}$), большую активность демонстрирует моногидроксикумарин (23.3%). Хелатирование переходных металлов, катализирующих реакцию Фентона, позволяет ингибировать процессы пероксидации на начальном этапе, поэтому данная способность соединений свидетельствует об их антиоксидантном потенциале. Соединения **1-3** проявляют железо-хелатирующую активность (FIC = 21-50% ингибирования), но значительно уступают эталону-комплексообразователю ЭДТА, активность которого принята за 100%. Таким образом, для халконов **1-3** установлено железо-хелатирующее действие и радикал-перехватывающая активность в отношении $ABTS^{\bullet+}$ и $NO^{\bullet}$, что объясняется наличием редокс-активных групп в структуре. Наибольшая антиоксидантная активность характерна для халкона с пространственно-затруднённым фенольным фрагментом, который обеспечивает образование стабильного интермедиата.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-16-00095

ПОЛИФТОРАРИЛСОДЕРЖАЩИЕ ХРОМОНЫ В S_NAr РЕАКЦИЯХ С ПИРАЗОЛОМ

Панова М.А., Щербаков К.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

artemyeva.masha@gmail.com

Полифторфлавоны (2-полифторарилхромоны) являются привлекательными объектами для химических модификаций благодаря их богатому синтетическому и биологическому потенциалу. В докладе обсуждаются особенности взаимодействия флавонов **1-5** с пиразолом в реакции нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr) атомов фтора в зависимости от строения их фторарильного заместителя (схема 1).

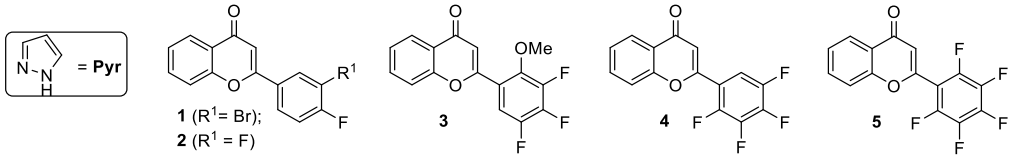


Схема 1. Структуры фторарилсодержащих хромонов **1-5**

Результатом реакции дигалогенсодержащих флавонов **1**, **2** с пиразолом является формирование монопиразолилзамещенных продуктов **6**, **7**. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{19}F для превращений полифторфлавонов **3-5** характерно образование смесей продуктов от моно- до исчерпывающего замещения атомов галогена. Нами подобраны условия для селективного получения моно-, три- и пентапиразолилзамещенных флавонов **8-10** (схема 2).

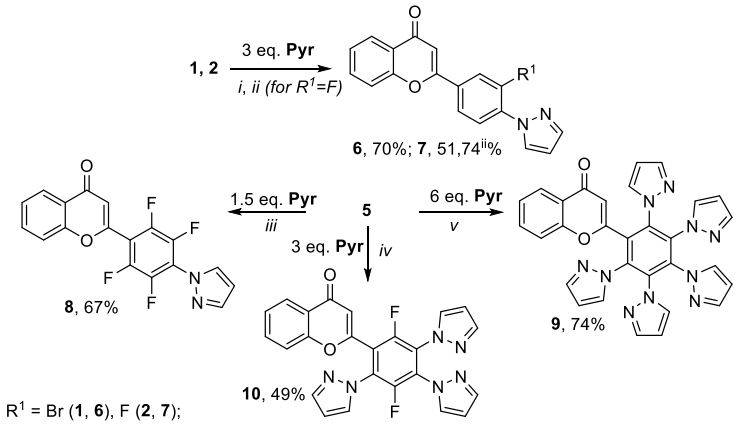


Схема 2. Трансформации фторсодержащих флавонов с пиразолом

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности и науки Свердловской области (проект № 20-43-660011).

ПЕРЕГРУППИРОВКА ВАГНЕРА-МЕЕРВЕЙНА В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПО РЕАКЦИИ РИТТЕРА

Перевощикова А.Н., Шкляев Ю.В.

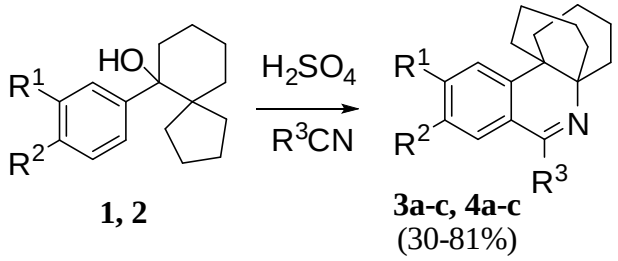
Институт Технической Химии УрО РАН, Пермь

annper87@gmail.com

Ранее нами обнаружено, что перегруппировка Вагнера-Меервейна в карбинолах, содержащих циклоалкильный фрагмент, в условиях реакции Риттера может приводить к получению 2-азоспиро[4,5]деканов и различных аннелированных изохинолинов, в том числе к частично гидрированным фенантридинам [1-3].

Интересным моментом является синтез бензо-2-азапропилланов, которые за счет перегруппировки Вагнера-Меервейна могут быть получены из карбинола **1**,**2**.

Как показало исследование, применение ацетонитрила, метилтиоцианата и цианоуксусного эфира приводит к образованию искомых соединений с выходами 30-81%.



1, 2 → **3a-c, 4a-c** (30-81%)

1:R^1=R^2=H;
2:R^1=R^2=MeO
3a-c, **4a-c**:
R^3=Me(**a**),
SMe(**b**),
CH_2COOEt(**c**)

Литература

1. Synthesis of 1′-substituted 4',4'-dimethyl-6'-methoxy-4'H-spiro[cyclohexane-1,3'-isoquinolines] / A.N. Perevoshchikova, A.A. Gorbunov, et. al. // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2014. – V. 50. – Iss. 4. – P. 513–517.
2. Синтез изохинолинов, спиропирролинов, полигидроиндолов, неоспиранов, пирролоакридинов по реакции Риттера / Ю.В. Шкляев, Ю.С. Рожкова, и др. // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 4. Физика. Химия. – 2016. – Т.3. – Вып. 61. – С. 100-119.
3. Synthesis and prediction of the ubiquinol-cytochrome *c* reductase inhibitory activity of 3,4-dihydroisoquinolines and 2-azaspiro[4.5]decanes (spiropyrrolines) / A.N. Perevoshchikova, D.V. Eroshenko, et. al. // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2019 – Vol. 56. – Iss. 5. – P. 1634-1645.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 6,7-ДИЭТОКСИ-3,3-ДИАЛКИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

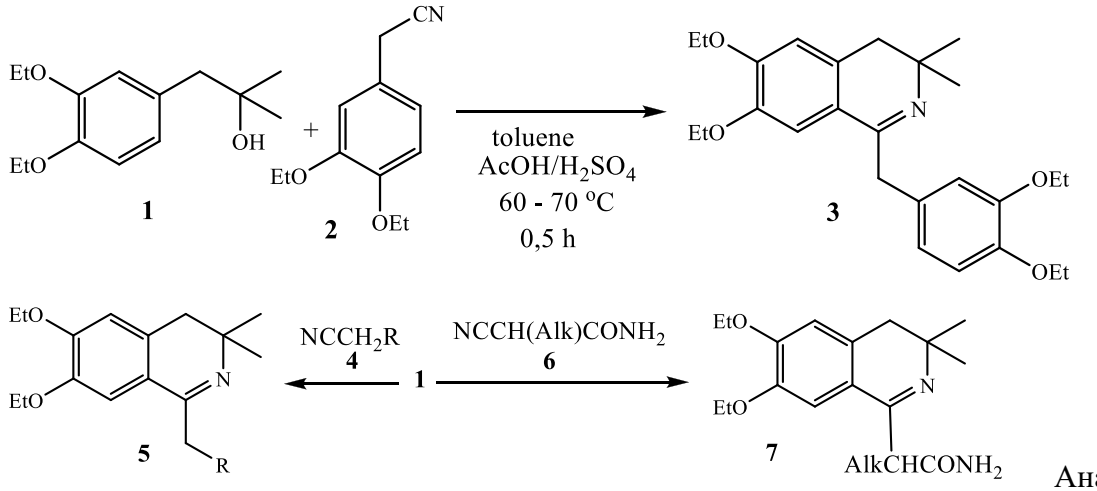
Перетягин Д.А., Михайловский А.Г., Рудакова И.П., Старкова А.В., Чащина С.В., Першина Н.Н., Лихтенштейн Е.С.

Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь

neorghim@pfa.ru

Среди лекарственных веществ, применяемых в медицине, известно лишь одно, содержащее в положениях 6,7 диэтокси-группы – дротаверина гидрохлорид (но-шпа). Целями данной работы являются синтез 6,7-диэтоксиизохинолинов, содержащих разнообразные заместители в положении 1 и выяснение связи между их строением и фармакологическим действием.

Целевые изохинолины получены по реакции Риттера между соответствующими карбинолами и нитрилом. Например, соединение **3**, являющееся наиболее близким аналогом но-шпы, получено по реакции карбинола **1** и нитрила **2**.



Аналогично получены другие 1-замещённые 6,7-диэтоксиизохинолины, в частности, соединения **5** (R = Alk, Cl, CO_2Et, CON= и др.) и **7** (R=Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, n-Am, i-Am и др.). Структура соединений **5** зависит от характера заместителя R: в случае, когда имеется возможность образования H-хелатного цикла, реализуется Z-конфигурация, которая стабилизирует форму енамина. В то же время их гидрохлориды существуют в имино-форме.

Гидрохлориды полученных веществ водорастворимы, что расширяет возможности биологического скрининга. Испытания были проведены на такие виды активности , как анальгетическая и антиаритмическая. Исследовано влияние на гемостаз. Изучены антигельминтная и инсектицидная (ларвицидная) активность.

МЕТОДОЛОГИЯ ВАЛИДАЦИИ 3D-МОДЕЛЕЙ БИОМИШЕНЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПСИХОТРОПНОЙ АКТИВНОСТИ

Перфильев М.А., Васильев П.М., Мальцев Д.В., Голубева А.В., Королева А.Р., Кочетков А.Н.

Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград

maxim.firu@yandex.com

Цель исследования. Разработка методологии валидации 3D-моделей белков-мишеней, релевантных различным видам психотропной активности.

Материалы и методы. По данным текст-майнинга в PubMed выявлены две биомишени, наиболее значимые для формирования двух видов психотропной активности: 5-гидрокситриптаминовый рецептор 2A (HTR2A) для антидепрессивной и синаптический везикулярный транспортер аминокислот (SLC18A2) для анксиолитической. В международных базах данных PDBe, SWISS-MODEL, ModBase, AlphaFold найдено 15 3D-моделей HTR2A и 9 3D-моделей SLC18A2. По экспериментальным и расчетным данным о связывании селективных лигандов установлены координаты и ключевые аминокислоты специфических сайтов связывания HTR2A и SLC18A2. В базе данных IUPHAR найдены 10 наиболее активных известных антагонистов HTR2A и 3 высокоактивных ингибитора SLC18A2. С помощью оригинальной системы Microcosm BioS 18.1.9 в ее оригинальной QSAR-базе для каждого активного лиганда найдено по одному структурно наиболее сходному с ним соединению, неактивному в отношении заданного белка-мишени. С помощью методов молекулярной механики в программе MarvinSketch 17.1.23 и квантовой химии в программе MOPAC2016 для всех эталонных активных и неактивных соединений построены их оптимальные конформации. Ансамблевый докинг в сайты связывания всех эталонных соединений выполняли в программе AutoDock Vina 1.1.2, с вычислением минимальной энергии докинга ΔE. Метрикой валидности 3D-моделей белков-мишеней служила разность средних энергий ΔE для активных и неактивных эталонных лигандов.

Результаты и выводы. Найдено по три валидных 3D-модели белков HTR2A и SLC18A2, релевантных антидепрессивной и анксиолитической активностям. Модели используются в поиске *in silico* новых соединений с высокой психотропной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-015-00164).

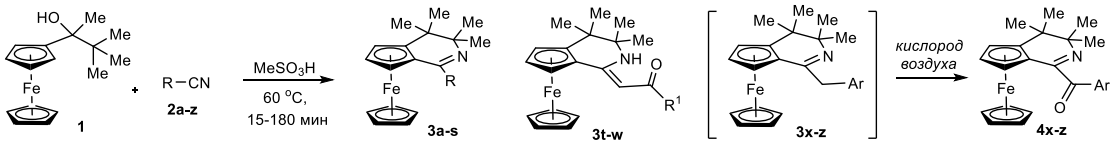
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-2-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАН-2-ОЛА С НИТРИЛАМИ ПО РЕАКЦИИ РИТТЕРА

Плеханова И.В., Рожкова Ю.С., Горбунов А.А., Шкляев Ю.В.

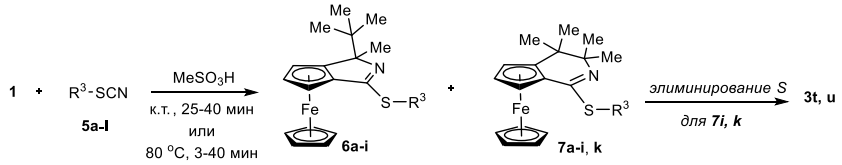
Филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук «ИТХ УрО РАН», Пермь

iri-kocheva@yandex.ru

Реакция 3,3-диметил-2-ферроценилбутан-2-ола (**1**) с ароматическими, алифатическими нитрилами **2a-s** и *β*-оксонитрилами **2t-w** при 60 °C в $MeSO_3H$ приводит к образованию ферроцено[*c*]пиридинов **3a-w** с выходами 30-87%. При взаимодействии карбинола **1** с бензилцианидами **2x-z** образуются ферроценопиридины **3x-z**, которые в индивидуальном виде выделить не удалось, ввиду их легкого окисления кислородом воздуха по CH_2-группе бензильного фрагмента с образованием продуктов **4x-z** с выходами 15-24%.



2a-s, 3a-s: R = 4-MeC_6H_4 (a); Ph (b); 4-$MeOC_6H_4$ (c); 3-$MeOC_6H_4$ (d); 2-$MeOC_6H_4$ (e); 4-$NH_2C_6H_4$ (f); 2-$NH_2C_6H_4$ (g); 4-BrC_6H_4 (h); 3-BrC_6H_4 (i); 2-BrC_6H_4 (j); 4-$CF_3C_6H_4$ (k); 3-$CF_3C_6H_4$ (l); 2-$CF_3C_6H_4$ (m); 4-$NO_2C_6H_4$ (n); Me (o); Ad (p); Et (q); *i*-PrCH2 (r); $AdCH_2$ (s); **2t-w:** R = CH_2COOEt (t), CH_2COMe (u); CH_2COPh (v); CH_2CONH_2 (w); **3t-w:** R^1 = EtO (t); Me (u); Ph (v); NH_2 (w). **2x-z**: R = $PhCH_2$ (x); 3,4-$(MeO)_2C_6H_3CH_2$ (y); 4-$NO_2C_6H_4CH_2$ (z). **3x-z, 4x-z:** Ar = Ph (x); 3,4-$(MeO)_2C_6H_3$ (y); 4-$NO_2C_6H_4$ (z)



5, 6, 7: R^3 = Me (a); Et (b); Pr (c); *i*-Pr (d); CH_2Ph (e); Hex (f); CH_2COOEt (i); CH_2COMe (j); CH_2COPh (k); CH_2CONH_2 (l)

Реакция карбинола **1** алкилтиоцианатами **5a-f** или этиловым эфиром 2-тиоцианатоуксусной кислоты (**5i**) приводит к смесям ферроцено[*c*]пирролов **6a-i** и ферроцено[*c*]пиридинов **7a-i**. Установлено, что при комнатной температуре основными продуктами реакции являются ферроцено[*c*]пирролы **6a-i**, которые были выделены с выходами 37-75%. При 80 °C происходит преимущественное образование ферроцено[*c*]пиридинов **7a-i**, выходы которых составили 28-61%. Обнаружено, что ферроцено[*c*]пиридин **7i** не устойчив и в результате самопроизвольного элиминирования серы превращается в енаминон **3t** за 45 суток. Взаимодействие карбинола **1** с *β*-тиоцианатами карбонильных соединений **5j-l** при комнатной температуре, а так же при 80 °C с тиоцианатами **5j**, **l** не протекает. В случае реакции спирта **1** с *α*-тиоцианатоацетофеноном (**5k**) при 80 °C был выделен только продукт **3u** с выходом 7%, который, вероятно, образуется в результате элиминирования серы из соединения **7k** по аналогии с образованием продукта **3t** из **7i**.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ 122012500098-4)

РАДИКАЛ-ПЕРЕХВАТЫВАЮЩАЯ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА

Половинкина М.А.[1], Осипова В.П.[1], Осипова А.Д.[1], Федотова О.В.[2], Берберова Н.Т.[3]

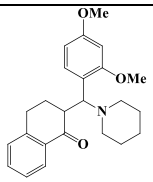
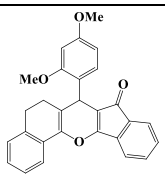
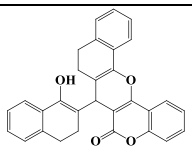
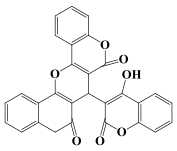
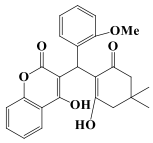
[1] *Федеральный исследовательский центр «ЮНЦ РАН», Ростов-на-Дону*

[2] *Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

[3] *Астраханский государственный технический университет, Астрахань*

m.hahaleva@astu.org

Наличие в структуре соединений различных фармакофорных групп значительно расширяет их биологическую активность, что обуславливает развитие химии функционализированных 2Н-хромен-2-онов. В работе изучена антирадикальная активность производных кумарина **1-5** в отношении стабильных радикалов: 1,1-дифенилпикрилгидразильного (ДФПГ-тест) и нитроксильного ($NO^{\bullet}$), а также их восстановительная активность методом FRAP-тест (Ferric Reducing Antioxidant Power).

					
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
ДФПГ, %	11.47 ± 0.02	17.49 ± 0.04	8.00 ± 0.01	13.47 ± 0.03	87.68 ± 0.33
$NO^{\bullet}$, % ингиб.	-31.37 ± 0.08	-31.88 ± 0.05	12.25 ± 0.05	-10.00 ± 0.06	50.53 ± 0.02
$TEAC_{FRAP}$	0.25 ± 0.01	0.73 ± 0.04	0.42 ± 0.06	0.21 ± 0.05	0.27 ± 0.06

Установлено, что все соединения в концентрации 0.1 мМ через 5 часов способны выступать в качестве доноров электрона и/или атома водорода, снижая количество окрашенного ДФПГ-радикала, наибольшая активность (87.68%) отмечена для производного **5**. В отношении NO• радикал-перехватывающая активность характерна только для соединений **3** и **5** в концентрации 1.25 мМ, производные **1**, **2** и **4** проявляют прооксидантную активность, способствуя образованию нитроксильного радикала на 10-32%. Результаты FRAP-теста свидетельствуют о способности производных **1-5** восстанавливать ионы Fe^{3+}, но их активность ниже активности эталона – водорастворимого аналога витамина Е – тролокса ($TEAC_{FRAP}$= 1). Таким образом, в ряду исследованных производных кумарина наибольшую антирадикальную активность проявляет соединение **5**, что, предположительно, объясняется наличием в структуре двух редокс-активных *HO*-групп, а большую восстановительную активность демонстрирует производное кумарина **2** с двумя *MeO*-группами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00446

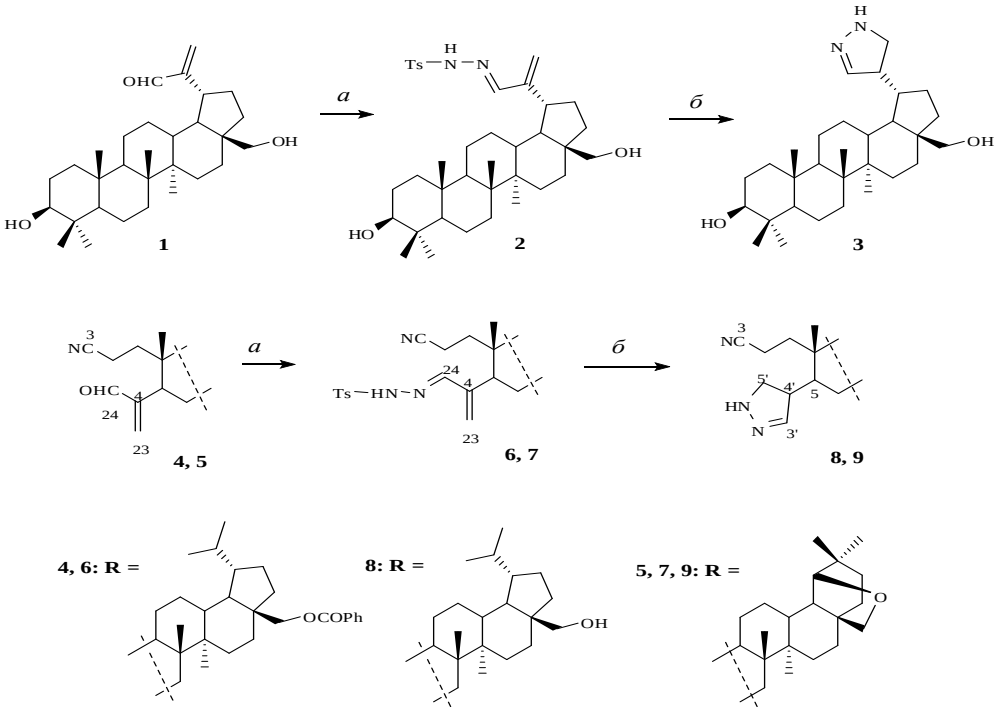
СИНТЕЗ 4,5-ДИГИДРО-*NH*-ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Половникова А.А., Назаров М.А., Толмачева И.А., Гришко В.В.

Филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН «ИТХ УрО РАН», Пермь

plvnkv98@gmail.com

Тритерпеноиды с α,β-непредельным карбонильным фрагментом являются удобными субстратами для введения фрагмента пиразола в тритерпеновую молекулу. Взаимодействием тозилгидразина с α,β-непредельными альдегидами **1** [1], **4**, **5** [2] в этаноле в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты получены тритерпеновые тозилгидразоны **2**, **6**, **7**. В условиях кипячения соединений **2**, **6**, **7** в этаноле с $NaBH_4$ в течение 1 ч проходит реакция внутримолекулярного циклоприсоединения азометинимина к двойной связи с образованием 4,5-дигидро-*NH*-пиразолов **3**, **8**, **9**. Структура продуктов синтеза подтверждена данными ИК и ЯМР спектроскопии.



Реагенты и условия: (а) $TsNHNH_2$, EtOH, AcOH, кипячение; (б) $NaBH_4$, EtOH, кипячение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00161).

1. P. Ghosh et al. J. *Asian Nat. Prod. Res.*, **2012**, *14*, 141–153.
2. A. V. Nazarov et al. *Chemical Papers*, **2019**, *73*. 1767–1775.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ПРОМОТИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ТРИАЗОЛОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Родыгин К.С., Самойленко Д.Е.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

k.rodygin@spbu.ru

Медь-катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение прочно вошло в практику органического синтеза. Однако, для реализации данного процесса на производстве необходимо решить ряд задач, связанных с получением и регенерацией медного катализатора и регулированием его содержания в системе.

В настоящей работе в качестве медного катализатора был использован непосредственно медный электрод, который был погружен в реакционную смесь с предварительно добавленными реагентами, растворенными в ионной жидкости.[1] Посредством пропускания электрического тока через систему, происходило растворение меди с поверхности электрода. Далее, ионы меди образовывали каталитически активный комплекс, стабилизированный ионной жидкостью. Меняя параметры электрохимической ячейки (сила тока, напряжение), можно было регулировать количество меди (и катализатора), переходящего в раствор. После протекания реакции, триазолы (продукты) были экстрагированы из реакционной смеси с хорошими и отличными выходами. После чего смесь вновь помещалась в ячейку и подвергалась электролизу при условии обратной полярности на электродах. Так медь была обратно переведена на медный электрод, а ионная жидкость (растворитель) была очищена от ионов меди, а сама система была вновь готова к каталитическому циклу. Были проведены стадии оптимизации электролиза, получения продуктов и регенерации. Также был исследован механизм реакции с обнаружением интермедиатов методами PCA, XRD, XPS, ESI-MS.

Разработанная методология может быть эффективно использована в промышленных производствах, поскольку опирается на работу с чистым металлом, а не с предварительно синтезированными катализаторами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 19-29-08020).

[1] K. S. Rodygin, D. E. Samoylenko, M. M. Seitkalieva, K. A. Lotsman, S. A. Metlyaeva, V. P. Ananikov, *Green Chem.* **2022**, *24*, 1132-1140.

4-АМИНО-3-ЦИАНОФУРАЗАН В СИНТЕЗЕ НОВЫХ *N,O*-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Рожкова Ю.С.[1], Сторожева Т.С.[1], Горбунов А.А.[1], Шереметев А.Б.[2], Шкляев Ю.В.[1]

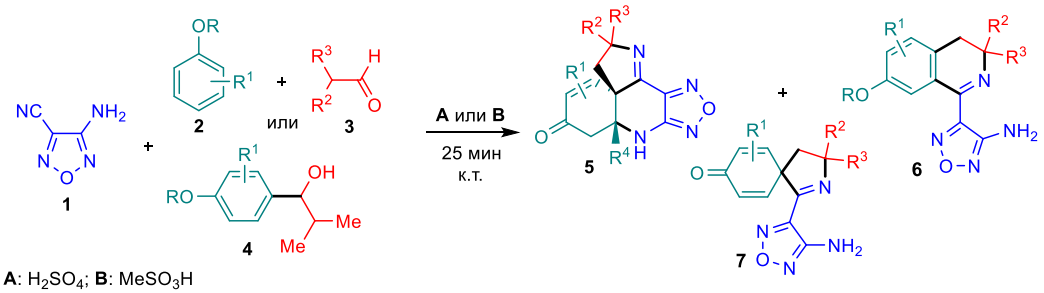
[1] *филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук «ИТХ УрО РАН», Пермь*

[2] *ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва*

rjs@mail.ru

Ранее нами был разработан метод синтеза полианнелированных *N*- и *N, S*-гетероциклов на основе взаимодействия ряда метоксибензолов или фенолов, *альфа*-разветвленных альдегидов и ароматических или гетероароматических 1,2-аминонитрилов в условиях кислотного катализа.[1-3] Данный метод основан на домино-процессе, сочетающем внутримолекулярную электрофильную *ипсо*-деароматизацию аренов и внутримолекулярную реакцию *аза*-Михаэля.

В продолжение работ по изучению данного синтетического подхода нами была исследована возможность использования в реакции 4-амино-3-цианофуразана (**1**) в качестве нитрильного компонента.



A: H_2SO_4; **B**: $MeSO_3H$
R = H, Me; $\mathbf{R^1}$ = H, Me, OMe, Br; $\mathbf{R^2}$, $\mathbf{R^3}$ = Me, Me; Me, Et; $\mathbf{R^2} + \mathbf{R^3} = (CH_2)_5$; $\mathbf{R^4}$ = H, Me

Найдено, что взаимодействие 4-амино-3-цианофуразана (**1**) с аренами **2** и *альфа*-разветвленными альдегидами **3** или карбинолами **4** в H_2SO_4 или $MeSO_3H$ приводит к образованию смесей продуктов, в том числе ожидаемых полигетероциклов **5**, а также 3,4-дигидроизохинолинов **6** и 2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-онов **7**. Соотношение продуктов **5-7** зависит как от природы и положения заместителей в исходных аренах **2** и **4**, так и от кислотного катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ 122012500098-4)

1. Рожкова Ю. С., Вшивкова Т. С., Морозов В. В., Жуланов В. Е., Горбунов А. А., Шкляев Ю. В. *ХГС*, **2017**, *11*, 1228.
2. Морозов В. В., Рожкова Ю. С., Дмитриев М. В., Шкляев Ю. В. *ЖОрХ*., **2018**, *12*, 1849.
3. Rozhkova Y. S., Galata K. A., Gorbunov A. A., Shklyaev Yu. V, Ezhikova M. A., Kodess M. I. *SynLett*. **2014**, *25*, 2617.

[3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗОМЕТИН-ИЛИДА НА ОСНОВЕ САРКОЗИНА И ПАРАФОРМА К ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМ 4*H*-ХРОМЕНАМ

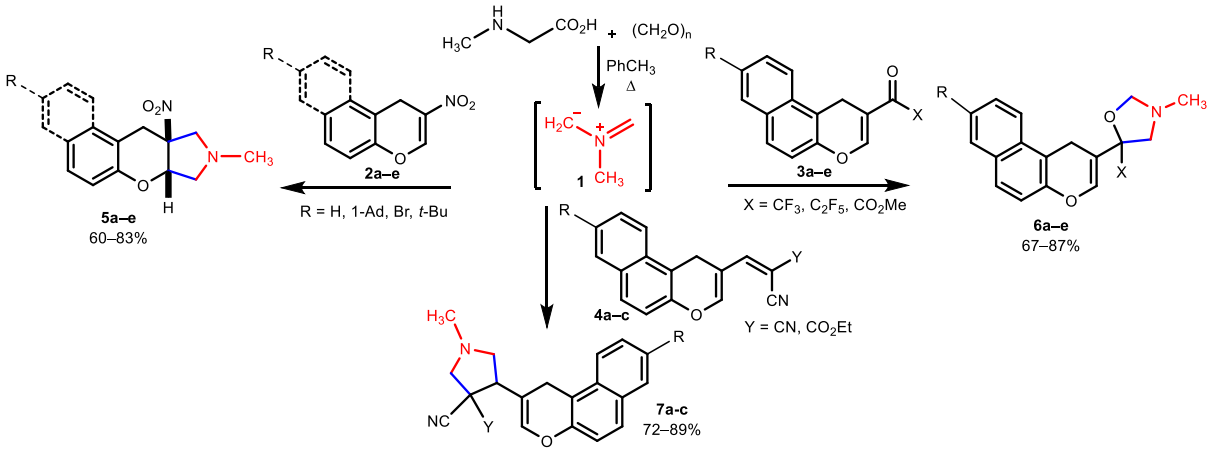
Семенова И.А., Осянин В.А.

Самарский государственный технический университет, Самара

iri.semenova94@gmail.com

Нестабилизированные азометин-илиды являются одними из наиболее реакционноспособных 1,3-диполей и легко улавливаются целым рядом диполярофилов с образованием пятичленных гетероциклов. В качестве активных диполярофилов могут выступать 3-замещенные 4*H*-хромены, которые на сегодняшний день практически не изучены в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, однако являются перспективными прекурсорами для получения биологически активных гетероциклов.

В настоящей работе была изучена реакционная способность электронодефицитных 4*H*-хроменов в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с азометин-илидом **1**, генерируемым *in situ* из параформа и саркозина. Так, при кипячении в толуоле в присутствии 3-нитро-4*H*-хромена **2a** и 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов **2b-e** были получены производные хромено[2,3-*c*]пирролидина **5a-e**. Интересно отметить, что при проведении реакции в тех же условиях с β-карбонилзамещенными 1*H*-бензо[*f*]хроменами **3a-e**, реакция протекала по карбонильной группе с получением гибридных структур **6a-e**, содержащих линейно связанные бензохроменовый и оксазолидиновый фрагменты. Похожие превращения были отмечены и в случае электронодефицитных β-винилхроменов **4a-c**, которые приводят к пирролидинам **7a-c** как продуктам циклоприсоединения илида **1** по двойной связи винильного фрагмента.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00253).

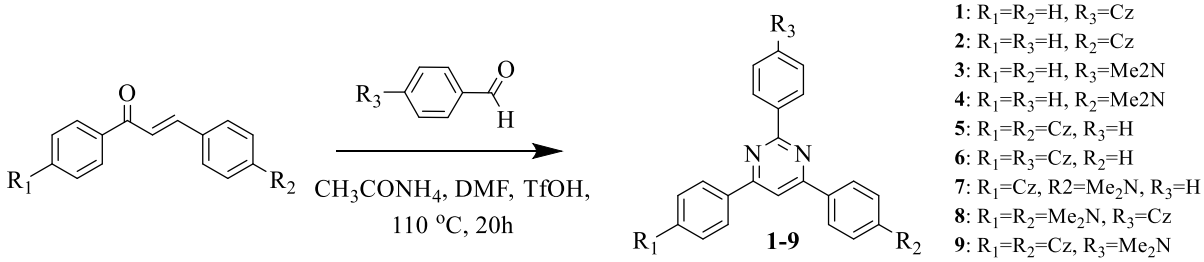
ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИМИДИНОВ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Слободинюк Д.Г.[1], Шкляева Е.В.[2], Абашев Г.Г.[1,2]

[1]*«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, selivanovadg@gmail.com*

[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь*

В настоящее время на основе замещенных пиримидинов разработаны эффективные нелинейно-оптические материалы, датчики, а также материалы для органической электроники [1-3]. Такая популярность пиримидина объясняется высокой π-дефицитностью гетероцикла, что позволяет использовать его в качестве эффективной акцепторной единицы в push-pull системах, в которых при возбуждении происходит значительный внутримолекулярный перенос заряда. Кроме того известно, что создание асимметрично построенных соединений даёт дополнительные возможности для настройки их оптоэлектронных свойств уже в процессе формирования их структуры [4]. Нами реализован синтез несимметричных замещенных 2,4,6-трифенилпиримидинов, представленный на схеме.



В рамках работы изучена взаимосвязь структуры замещенных 2,4,6-трифенилпиримидинов с термическими, фотофизическими и электрохимическими характеристиками. Установлено, что синтезированные пиримидины характеризуются высокой температурой стеклования, голубой флуоресценцией, глубоким уровнем высшей занятой молекулярной орбитали, а также узкой шириной запрещенной зоны.

Исследование поддержано Советом при Президенте Российской Федерации по государственной поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (МК-4033.2022.1.3).

1. M. Feckova, *et al.* // Dyes Pigm., 2020, 182, 108659.
2. E. V. Verbitskiy, *et al.* // Dyes Pigm. 2020, 180, 108414.
3. S. Achelle, *et al.* // Chemistry Select. 2018, 3, 1852–1886.
4. E.A. Komissarova, *et al.* // Arkivoc. 2017, iii, 105-120.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АРИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА НА ОСНОВЕ СТИЛЬБЕНА ПО РЕАКЦИИ РИТТЕРА

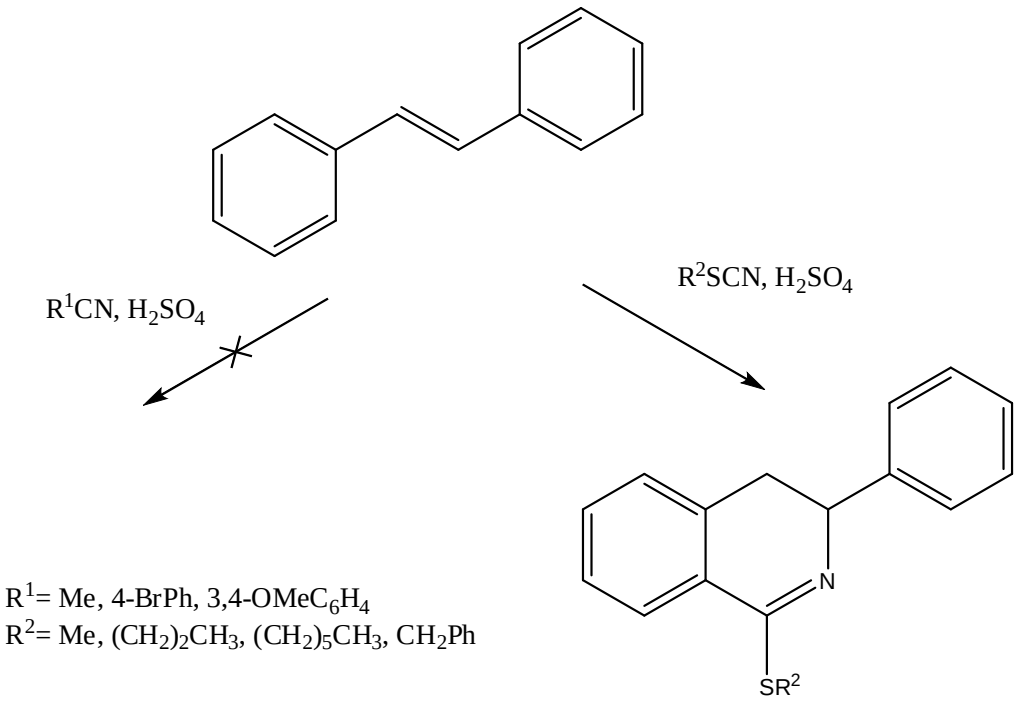
Смоляк А.А., Горбунов А.А., Шкляев Ю.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия;

andrew_s82@mail.ru

Как известно, производные 3,4-дигидроизохинолина, проявляют широкий спектр биологической активности и входят в состав многих лекарственных препаратов. Особый интерес проявляют производные 3-арил-3,4-дигидропроизводные изохинолина, как потенциальные препараты для лечения нейродегенеративных заболеваний, деменции и болезни Альцгеймера.

С целью получения новых производных 3-арил-3,4-дигидроизохинолина, нами была проведена гетероциклизация по Риттеру стильбена с рядом нитрилов в среде серной кислоты. Как удалось установить, в реакцию со стильбеном вступают только производные тиоцианатов, причем выход целевых продуктов зависит от размера алкильного или арильного радикала.



R^1= Me, 4-BrPh, 3,4-$OMeC_6H_4$
R^2= Me, $(CH_2)_2CH_3$, $(CH_2)_5CH_3$, CH_2Ph

УДАЛЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ КОЖУРЫ ПЛОДОВ ТАМАРИНДА

Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

sawwinmyint86@gmail.com

Фенол является опасным загрязняющим веществом даже при очень низких концентрациях в воде. В обзоре [1] особое внимание уделено развитию передовых технологий удаления фенола из производственных сточных вод, около 80 % которых сегодня поступает в мировые водоемы, создавая известные негативные последствия. Подчеркнуто, что среди разработанных технологий углеадсорбционное удаление фенола является одним из наиболее перспективных вследствие уникальных свойств активных углей.

Авторами получен зерненый активный уголь волокнистого строения из кожуры плодов тамаринда – отхода одного из пищевых производств Мьянмы. Условия пиролиза сырья и активации водяным паром его карбонизированного остатка наряду с рядом технических характеристик целевых продуктов освещены в работе [2]. Результаты изучения кинетики извлечения этим адсорбентом фенола из воды при 20 °С отражает рисунок 1.

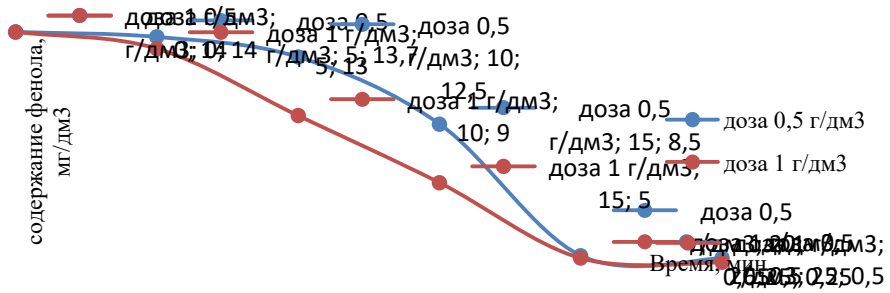


Рис. 1. Кинетика очистки воды от фенола полученным активным углем при интенсивном перемешивании фаз

Согласно данным рисунка 1 и выполненных анализов использованный адсорбент обеспечивает глубокую (на 99,8 %) очистку воды от фенола, представляя очевидную конкуренцию коммерческим активным углям.

Литература

[1] Отчет о сточных водах за 2017 г. Возможность повторного использования. – Лондон: Международная водная ассоциация, 2018, с. 1–20.

[2] Со Вин Мьинт, Нистратов А.В. Клушин В.Н. Поглотительные свойства углеродных адсорбентов на базе кожуры плодов тамаринда / Материалы 2-й международной Российско-Азербайджанской конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии». 17-12.11.2021. Уфа, УГНУ, с. 124-125.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ КОСТРЫ ЛЬНА В ВАНИЛИН И ЦЕЛЛЮЛОЗУ

Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24.

1. mail: veta@icct.ru

Возможности переработки возобновляемого растительного сырья в настоящее время активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяных и других ископаемых ресурсов. Отходы сельскохозяйственных производств - огромный возобновляемый ресурс лигноцеллюлозных материалов, малоиспользуемый для химической переработки. В настоящей работе изучено влияние скорости перемешивания реакционной массы на кинетику окисления костры льна в ванилин и целлюлозу при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

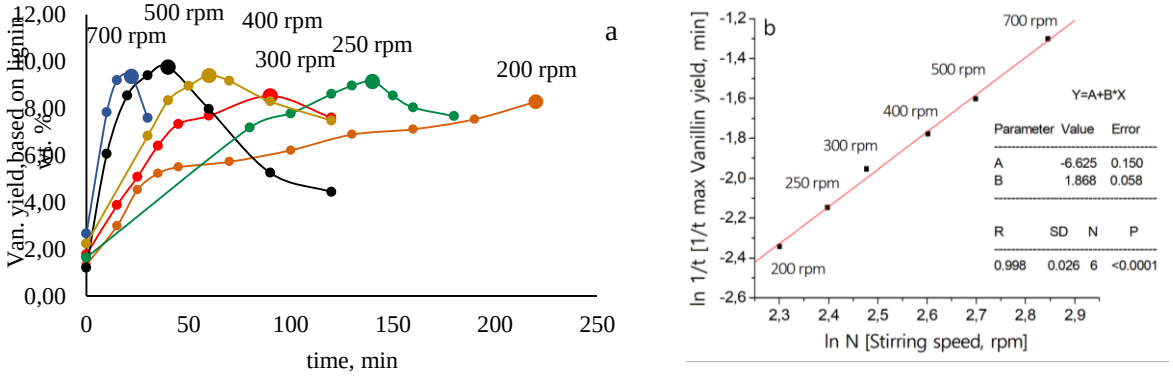


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на динамику накопления ванилина (a); логарифмическая зависимость скорости накопления ванилина (оценена как $1/t_{max}$, обратное время достижения максимальной концентрации ванилина) от скорости вращения мешалки (b).

Показано, что в изученных условиях процесс окисления протекает в диффузионной области. Зависимости скоростей поглощения кислорода и накопления ванилина от скорости вращения мешалки в логарифмических координатах линейны (Рис. 1), тангенсы угла наклона этих прямых практически совпадают и имеют значение 1,8. Впервые показано, что выходы ванилина при окислении лигноцеллюлозных материалов кислородом в диффузионном режиме могут совпадать с результатами нитробензольного окисления, т.е. достигать теоретически максимальных значений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-63-47109.

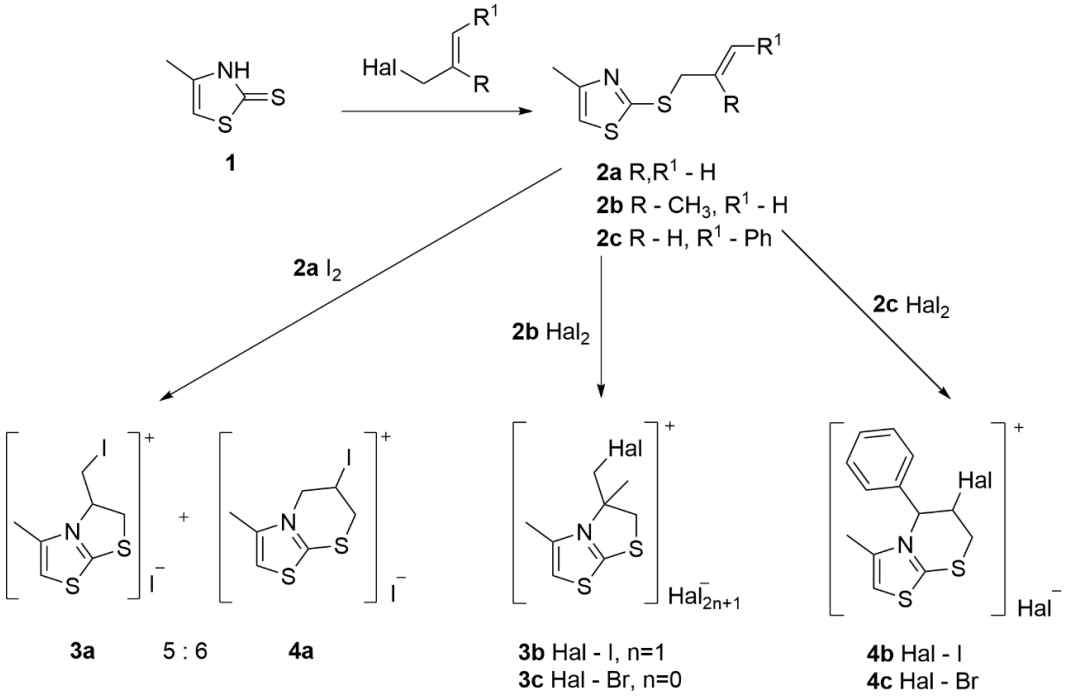
ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЛЛИЛСУЛЬФАНИЛ-4-МЕТИЛ-1,3-ТИАЗОЛОВ

Тарасова Н.М.[1], Ким Д.Г.[1]

[1]*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск*

tarasovanm@susu.ru

Ранее циклизация аллилсульфанил-1,3-тиазолов под действием галогенов изучалась на примере производных бензо-1,3-тиазола и 1,3-тиазолина [1]. В настоящей работе рассмотрены реакции галогенциклизации ароматических 2-аллилсульфанил-4-метил-1,3-тиазолов. Установлено, что 2-аллилсульфанил-4-метил-1,3-тиазол **2a** взаимодействует с иодом с образованием смеси продуктов циклизации **3a** и **4a** в соотношении, близком к 1:1. 2-Металлилсульфанил-4-метил-1,3-тиазол **2b** реагирует с иодом и бромом более селективно, с образованием галогенидов 5-(галогенметил)-3,5-диметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазолия, выделенной в виде трииодида **3b** и бромида **3c**. 4-Метил-2-циннамилсульфанил-1,3-тиазол **2c** под действием иода и брома циклизуется с образованием 6-иод-3-метил-6,7-дигидро-5*H*-тиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиниевой системы, выделенной в виде солей **4b,c**. Строение соединений установлено методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C, а структура трииодида **3b** также методом рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, FENU-2020-0019

1. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. Crystals. 2019. V. 9. P. 506–519.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ СЫРЬЯ *SERRATULA CORONATA* L.

Толоконников Е.Г.[1], Байсаров Г.М.[2], Адекенов Бекболат С.[2], Угай В.[2], Хабаров И.А.[2]

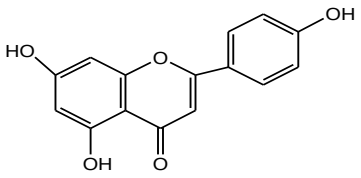
[1]*ТОО «Карагандинский фармацевтический завод»,*

г. Караганда, Республика Казахстан

[2]*АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,*

г. Караганда, Республика Казахстан, info@phyto.kz

Серпуха венценосная (*Serratula coronata* L.) является перспективным источником экдистероидов и фенольных соединений, в частности, флавоноида апигенина (Рис.1). Апигенин (1), как ингибитор свободных радикалов, проявляет антиоксидантную и гепатопротекторную активность. Кроме того, у данного флавоноида обнаружена противовоспалительная активность, а также он оказывает цитотоксическое действие на различные раковые клетки.



(Рис.1)

В плане количественного извлечения целевого компонента и выбора эффективного экстрагента проведены экстракции сырья серпухи венценосной 70%-ным и 96%-ным этанолом. Согласно данным ВЭЖХ, количественное содержание апигенина (1) при экстракции серпухи венценосной 70%-ным этиловым спиртом составляет 1,8% в расчете на сумму экстрактивных веществ, а при экстракции 96%-ным - 3,7%. Для последующего моделирования и оптимизации процесса экстракции серпухи венценосной в качестве растворителя выбран 96%-ный этиловый спирт.

Для оптимизации метода экстракции сырья серпухи венценосной построена 3-х факторная матрица эксперимента. Рассмотрены следующие параметры: температура, степень измельчения сырья и соотношение сырье: экстрагент (таблица 1).

Таблица 1 Факторы (параметры) экстракции сырья серпухи венценосной

Температура, °С	55	60	65
Степень измельчения сырья, мм	1-2	3-4	5-6
Соотношение сырье:экстрагент	1:10	1:12	1:15

Разработанная и оптимизированная модель процесса экстракции сырья *Serratula coronata* L. и технология субстанции нового антиоксидатного и гепатопротекторного препарата будут внедрены в фармацевтическое производство.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОКСИНДОЛА К ГЕТАРЕНО[*E*]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНАМ

Топанов П.А.[1,2], *Машевская И.В.*[2], *Дмитриев М.В.*[2], *Шкляев Ю.В.*[1], *Масливец А.Н.*[2]

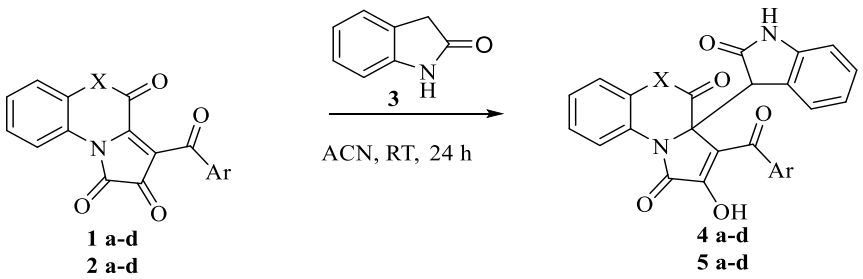
[1]*Институт технической химии УрО РАН – филиал ФГБУН «Пермского ФИЦ УрО РАН»,*

[2] *Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*

Нуклеофильные превращения 1*H*-пиррол-2,3-дионов, в том числе гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов, представляют из себя практически применимый метод построения разнообразных конденсированных спиро-, бис- и мостиковых гетероциклических систем [1–3], которые обладают биологической активностью или иными полезными свойствами.

2-Оксиндол является 1,3-*CH,NH*- и 1,3-*CH,OH*-бинуклеофилом одновременно, поэтому реакции гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с ним представляют интерес, поскольку ранее не изучались, а их исследование интересно в рамках медицинской химии, поскольку фармакофорный фрагмент оксиндола встречается во многих соединениях, проявляющих биологическую активность, в том числе противораковую, противомикробную, противовоспалительную, анальгезирующую, антиоксидантную [4].

3-Ароил-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионы **1a–d** и 3-ароил-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-1,2,4-трионы **2a–d** реагируют с 2-оксиндолом **3** в соотношении 1:1 при комнатной температуре и перемешивании в течение 24 часов в безводном ацетонитриле, с образованием (*R**)-3-ароил-2-гидрокси-3*a*-[(*R**)-2-оксоиндолин-3-ил]-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,4(3a*H*,5*H*)-дионов **4a–d** и (*R**)-3-ароил-2-гидрокси-3a-[(*S**)2-оксоиндолин-3-ил]-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-1,4(3a*H*)-дионов **5a–d** (схема 1). Выходы соединений **4a–d** и **5a–d** высокие, от 65 до 83% и от 54 до 73% соответственно. Структуры полученных соединений подтверждены данными РСА на примерах соединений **4a** и **5a**.



1,**4**: X=N-Ph, Ar = Ph (a), 4-ClC_6H_4 (b), 4-BrC_6H_4 (c), 4-$NO_2C_6H_4$ (d)
2,**5**: X=O, Ar = Ph (a), 4-ClC_6H_4 (b), 4-BrC_6H_4 (c), 4-$NO_2C_6H_4$ (d)

Схема 1.

Исследование выполнено при поддержке правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/174.5 и программы развития научной школы Пермского края «Биологически активные гетероциклы (кафедра органической химии ПГНИУ)».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА И ТИАЗОЛА

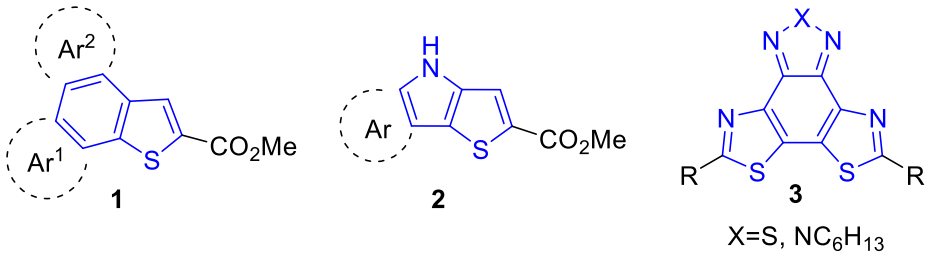
Костюченко А.С.[1,2], Ульянкин Е.Б[1,2], Самсоненко А.Л. [1,2], Фисюк А.С. [1,2]

[1] *Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Россия, Омск, 644077, пр. Мира, 55а*

[2] *Омский государственный технический университет, Россия, Омск, 644050, пр. Мира, 11*

kostyuchenko@chemomsu.ru

При дизайне материалов для органической электроники используются конденсированные планарные системы, обеспечивающие хорошую делокализацию π-электронов и межмолекулярное взаимодействие. К их числу относятся структуры на основе тиофена и бензотиадиазола, которые находят применение при конструировании материалов для солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, органических светодиодов и электрохромных устройств. Мы предложили синтез новых производных 4H-тиено[3,2-*b*]пиррола (1), бензо[*b*]тиофена (2), бензо[1,2-c][1,2,5]тиадиазола и бензо[1,2-d][1,2,3]триазола **1-3** [1-3]. Для их получения были использованы экологически безопасные методы с применением микроволнового излучения и фотоокислительной циклизации. Детально изучены фотофизические и (спектро)электрохимические свойства синтезированных соединений **2, 3**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-73-10043).

2. M. L. Keshtov, I. O. Konstantinov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov, N. V. Nekrasova, Z.- Y. Xie, G. D. Sharma. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. **2018**, 56(12), 1297-1307.

3. E.B. Ulyankin, A.S. Kostyuchenko, S.A. Chernenko, M.O. Bystrushkin, A.L. Samsonenko, A.L. Shatsauskas, A.S. Fisyuk. *Synthesis*. **2021**, 53, 2422-2434.

4. A.S. Kostyuchenko, E.B. Ulyankin, A.J. Stasyuk, A.L. Samsonenko, T.Yu Zheleznova, A.L. Shatsauskas, A.S. Fisyuk. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 10, 6657–6667.

5. A.L. Samsonenko, A.S. Kostyuchenko, T.Yu. Zheleznova, V.Yu. Shuvalov, I.S. Vlasov, A.S. Fisyuk. *Synthesis*. **2022**, 54(14), 3227-3238.

СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ *N*-(5,7-ДИНИТРОХИНОЛИН-8-ИЛ)ГЛИЦИНА И *N*-(5,7-ДИНИТРОХИНОЛИН-8-ИЛ)*β*-АЛАНИНА

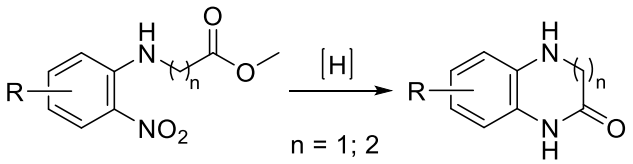
Устинов И.И., Кравченко М.А.

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

bai2688@mail.ru

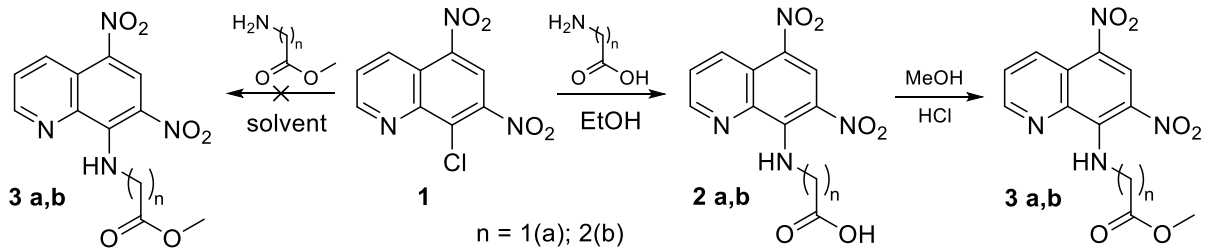
N-Ароматические производные глицина и *β*-аланина, содержащие в орто-положении к остатку аминокислоты нитрогруппу считаются доступными и удобными синтонами в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений (схема 1). Образующиеся таким образом хиноксалины и бенздиазепины являются биологически активными соединениями [1, 2].

Схема 1



В настоящей работе нами синтезированы метил (5,7-динитрохинолин-8-ил)глицинат (**3a**) и метил 3-((5,7-динитрохинолин-8-ил)амино)пропаноат (**3b**) (схема 2), которые могут быть превращены в соответствующие полигетероциклы.

Схема 2



Получить искомые соединения **3 a,b** традиционным способом – замещением атома галогена на соответствующий остаток аминокислоты не удалось. Реакция сопровождается большим количеством побочных процессов (по данным ТСХ). Поэтому сначала были получены кислоты **2 a,b** нуклеофильным замещением хлора на глицин и *β*-аланин соответственно. Сложные эфиры **3 a,b** получали этерификацией **2 a,b** путем барботирования сухого хлороводорода через спиртовые растворы кислот. Строение синтезированных соединений подтверждали молекулярной спектроскопией.

Литература

[1] J. Rostoll-Berenguer, G. Blay et al., *Org. Lett.* **2020**, *22(20)*, 8012-8017.

[2] A.M. Taylor, R.G. Vaswani et al., *ACS Med. Chem. Lett.* **2016**, *7(2)*, 145-150.

ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

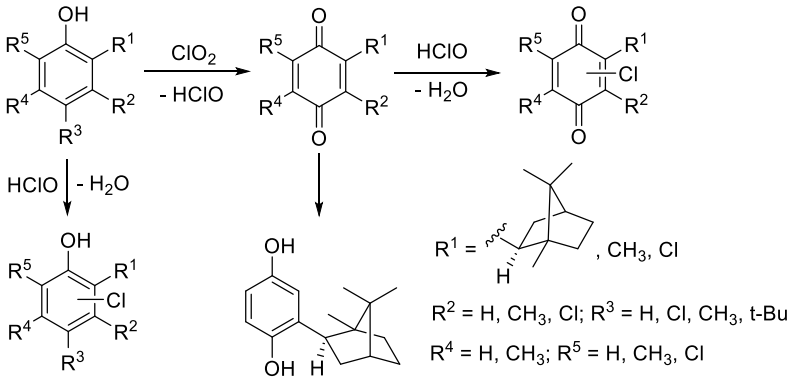
Федорова И.В., Чукичева И.Ю., Логинова И.В., Кучин А.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

fedorova.irina.1981@mail.ru

Один из самых популярных методов для функционализации разных классов соединений – процесс окисления. В качестве окислителя представляет большой интерес диоксид хлора (ClO_2). Известно о применении ClO_2 в органическом синтезе для окисления аллильных спиртов, терпеновых диолов, серусодержащих аминокислот, тиолов и дисульфидов, для получения сульфоксидов различной структуры и хинонов. Хиноны обладают широким спектром фармакологических свойств (антибактериальные, противовирусные, противогрибковые, противоопухолевые) и находят применение в фармацевтике и медицине.

Нами исследован процесс окисления алкилфенолов (2,6-диметилфенола, 3,5-диметилфенола, 2-изоборнилфенола, 2-изоборнил-5-метилфенола, 2-изоборнил-6-метилфенола) с использованием ClO_2 в виде водного раствора и в органическом растворителе. Показано, что окисление ClO_2 алкилированных фенолов проходит с образованием хинонов и продуктов окислительного хлорирования. Выход хинонов зависит от положения заместителей в ароматическом кольце. Фенолы, содержащие заместитель в *пара*-положении при окислении ClO_2 не образуют хиноны, происходит только хлорирование исходного фенола.



Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 122040600073-3), а также при поддержке Научно-образовательного центра мирового уровня «Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования».

ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПУРПУРИНА: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Харламова Т.В., Габдракипов А.В.

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»,

Республика Казахстан, г. Алматы, e-mail: kharlamovatv@mail.ru

Антрахиноновая система представляет уникальный каркас для синтеза соединений с широким спектром практического использования [1]. В качестве базовой структуры для химических превращений был использован 1,2,4-тригидроксиантрахинон (пурпурин) (1), который встречается в природе в растениях семейства *Rubia* [2,3]. На его основе было синтезировано бромфенацильное производное (3), содержащее заместитель в β-положении. При алкилировании пурпурина изучено влияние используемого растворителя (ацетон, бензол), применяемого катализатора (K_2CO_3, ТЭА), соотношения реагирующих веществ, температурного режима и продолжительности синтеза (1-70 ч) на выход продуктов алкилирования с контролем за ходом реакции с помощью ТСХ. Для выделения доминирующего монозамещенного производного использована колоночная хроматография на силикагеле. Наличие фенацильного заместителя в структуре подтверждается в ИК-спектре наличием дополнительной полосы валентных колебаний карбонильной группы введенного заместителя при 1695 $см^{-1}$, С=О антрахиноновой системы проявляются в виде одной полосы смещенной в низкочастотную область – 1614 $см^{-1}$, а валентным колебаниям С=С сопряженных бензольных колец соответствуют полосы при 1583 и 1570 $см^{-1}$. Введение заместителя подтверждается в ПМР спектре по отсутствию сигнала протона β-гидроксильной группы и идентификации протонов бромфенацильного фрагмента при 7,77 и 7,92 м.д., Наиболее слабопольные сигналы (13,20-13,33 м.д.) относятся к протонам α-гидроксильных групп.

Литература

1. Файн В.Я. 9,10–Антрахиноны и их применение. Москва, 1999, 92 с.

2. Thomson R. H. Naturally Occurring Quinones III, Chapman and Hall, New York, 1987, pp. 345–526.

3. Singh R, Geetanjali, Chauhau S.M.S. Chauhan // Chemistry and biodiversity, 2004. Vol. 1. P. 1241-1264.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ФТОРБЕНЗОАТОВ АЛИЗАРИНА

Харламова Т.В., Габдракипов А.В., Сейдахметова Р.Б.

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»,

Республика Казахстан, г. Алматы, e-mail: kharlamovatv@mail.ru

Модификация производных 9,10-антрахинона по гидроксильной группе является эффективным подходом для синтеза различных соединений и появлению новых свойств полученных молекул [1]. В качестве базовой структуры для химических превращений был использован 1,2-дигидроксианрахинон (ализарин) (1), который встречается в природе в растениях семейства Rubia [2]. Нами изучены некоторые превращения ализарина (1) путем его взаимодействия с хлорангидридами о-, м- и п-фторбензойных кислот. Установлено, что наилучшим вариантом проведения синтезов для получения монозамещенных производных является использование в качестве растворителя пиридина. Использование избытка хлорангидрида приводит к смеси моно- и дизамещенных производных, что затрудняет хроматографическое разделение и выделение продуктов полученных по β-ОН группе. Выделение монозамещенных производных ализарина было проведено с помощью колоночной хроматографии. Для ИК−спектров соединений характерно наличие дополнительной полосы валентных колебаний карбонильный группы заместителя во 2 положении, которые наблюдаются в области 1727-1738 $см^{-1}$, характеристичные полосы валентных колебаний карбонильных групп в положениях 9 и 10 антрахиноновой системы идентифицируются в интервале 1638-1676 $см^{-1}$. В спектрах ПМР фторбензоатов отсутствует сигнал протона β−гидроксильной группы, а вместо него обнаруживаются сигналы ароматических протонов введенного заместителя. Для синтезированных производных получены данные по их цитотоксичности, которую оценивали в тесте выживаемости личинок морских рачков *Artemia salina (Leach)* (методика Brine shrimp toxicity bioassay **(**BSL**)).** Установлено, что тестируемые соединения проявляют умеренную цитотоксическую активность.

Литература.

[1] Горелик М.В. Химия антрахинона и его производных. - М.: Химия, 1983. - 295 с.

[2] R. Singh, Geetanjali, Chauhau S.M.S. Chauhan, *Chem. Biodiversity*, **1**, 1241 (2004). DOI: 10.1002/cbdv.200490088

INFLUENCE OF N^6-GLYCOSYLATED ADENINE ON *Triticum aestivum* L PRIMERY METABOLITES FORMATION

Cherepanov I.S.

Udmurt state university, Izhevsk

cherchem@mail.ru

The directed functionalization of natural compounds opens up wide possibilities for the development of synthetic methods for substances with a target level of biological activity. One of the most important areas of research in this field is the modification of nitrogenous heterocycles, which allows to synthesize of natural compound's improved analogs.

Previously, we carried out the synthesis and identification of adenine, N^6-glycosylated by *L*-rhamnose, and also studied its influence on the photosynthetic apparatus of *Triticum aestivum* L test-lants [1]. This paper presents the results of studies on the effect of the synthesized drug on the dynamics of the formation of primary metabolites of *Triticum aestivum* L based on vibrational spectroscopy data. Chemometric analysis of IR-Fourier transform spectra of test-plant samples, germinated in N^6-rhamnosyladenine solutions (0.1, 0.01 and 0.001%), made it possible to identify several markers-indicators of biomaterial primary metabolites changes [2].

In particular, the 1460 cm^{-1} band weakens monotonously with an increase in the concentration of tested drug solutions, which, together with the dynamics of the change in absorption at 1730 cm^{-1}, indicates the transformation of lipids [2], then the signals in the 1250 cm^{-1} region variated non-monotonically in intensity and turn out to be maximum for 0.01% solution. In the latter case, doublet 1240 (hemicellulose) + 1265 (pectin) cm^{-1} [2] is recorded, which may indicate processes of pectin's complex rearrangement in the presence of rhamnosyladenine.

In addition, modeling simulations were carried out in terms of comparing the structure of rhamnosyladenine with bioactivity, it was shown that the growth-regulating properties and the ability to activate the photosynthetic apparatus of test-plants can be associated with an increase in the ability of the synthesized product's molecules to hydrophilic interactions due to the introduction of a carbohydrate fragment [1].

References

1. Cherepanov I.S., Kamasheva A.A., Kashapova E.I. // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2021. No. 2. P. 310–317.
2. Osman S., Saad A., Tadano S. *et al* // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. P. 2842.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА МОНОЭТАНОЛАМИДОМ

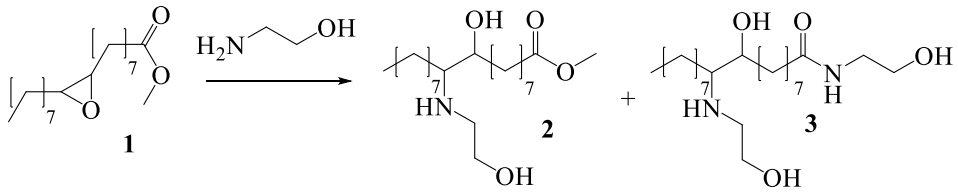
Чертов С.С., Спичева М.В., Столповская Н.В., Шихалиев Х.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж

gusnv@yandex.ru

Эпоксидированные метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) растительных масел находят применение в качестве полимерных пластификаторов, агрохимикатов, присадок к топливам, фармацевтических и пищевых добавок [1-2]. Высокая реакционная способность оксиранового цикла обуславливает возможность модификации эпоксидированных производных, в том числе N-нуклеофилами [3-4].

В работе были исследованы реакции модификации эпоксидированных МЭЖК подсолнечного масла под действием моноэтаноламина (МЭА). Процесс проводили при температуре 90-100 °С и постоянном перемешивании в течение 2-3 часов: к 1 моль эпоксидов добавляли 1 моль или 2 моль алканоламина. На схеме представлена структура продуктов реакции на примере производных олеиновой кислоты.



Наличие в структуре эпоксипроизводных МЭЖК двух реакционных центров: оксиранового цикла и сложноэфирной группы позволяет предположить три направления реакции: раскрытие эпоксидного цикла; получение амидов; одновременное раскрытие эпоксидного цикла и амидирование. На основании данных ИК- и ЯМР ^{1}Н-спектроскопии полученных продуктов было установлено, что при модификации эпоксидированных МЭЖК эквимольным количеством МЭА в первую очередь в реакцию вступает эпоксидный цикл с преимущественным образованием продуктов **2**. При двукратном избытке МЭА дополнительно протекает реакция амидирования с образованием преимущественно продуктов **3**. Полученные продукты представляют собой вязкие светло-желтые вещества, ограниченно растворимые в воде, хорошо растворимые в спиртах и хлороформе.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

1 G. Lewandowski / Mini-Rev. Org. Chem. 2020. Vol. 17. P. 412−422.
2 O. Kazantzev [et al.] / Catal. Sci. Technol. 2017. Vol. 7. P. 3659–3675.
3 D. Radojcic [et al.] / Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2016. Vol. 118, №10. P. 1507-1511.
4 L. Yuan [et al.] //Macromolecules. 2015. Vol. 48, Is. 5. P. 1320–1328.

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ ЭТЕРИФИКАЦИИ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЕМ

Чичева Д.С. , Красных Е.Л.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара

dasha00529@gmail.com

В настоящее время существует тенденция к переходу на нефталатные пластификаторы для полимерных композиций. В качестве таких пластификаторов могут служить сложные эфиры неополиолов и монокарбоновых кислот, полученные на основе продукта оксосинтеза природного газа – неопентилгликоля (НПГ) и относящиеся к 4 классу опасности.

Реакция этерификации с участием НПГ является медленным равновесным процессом, протекающим последовательно через образование моно- и диэфира. В зависимости от длины углеводородной цепи используемых карбоновых кислот, получаемые сложные эфиры неопентилгликоля будут иметь разные физико-химические показатели и области применения. Но длина цепи кислот влияет и на время синтеза эфиров, что требует исследования кинетики реакции этерификации неопентилгликоля монокарбоновыми кислотами, сравнении реакционной способности кислот и скоростей реакции.

В работе были исследованы две реакции этерификации. В качестве ацилирующих реагентов в реакциях были выбраны доступные уксусная и 2-этилгексановая кислоты. Реакции проводили при 8-ми кратном мольном избытке монокарбоновых кислот в условиях самокатализа. Температурный интервал кинетических исследований для системы с уксусной кислотой составляет 70-110°С (верхний предел ограничен температурой кипения уксусной кислоты), с 2-этилгексановой – 140-170°С.

В данной работе установлено, что скорость реакции с участием уксусной кислоты выше, чем с 2-этилгексановой. Несмотря на это, энергии активации образования диацетата и ди-2-этилгексаноата схожи; различия заключаются в значениях предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса. Это объясняется изменением реакционной способности карбоновых кислот с увеличением разветвленности и длины основной углеводородной цепи, создающие пространственные препятствия для взаимодействия и экранирующие активные центры молекулы спирта.

НОВЫЕ 2,6-ДИЦИАНОАНИЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РАЗЛИЧНЫЕ *N,N*-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ АНИЛИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Чухланцева А. Н. [1,2], Шкляева Е. В. [2], Абашев Г. Г. [1,2]

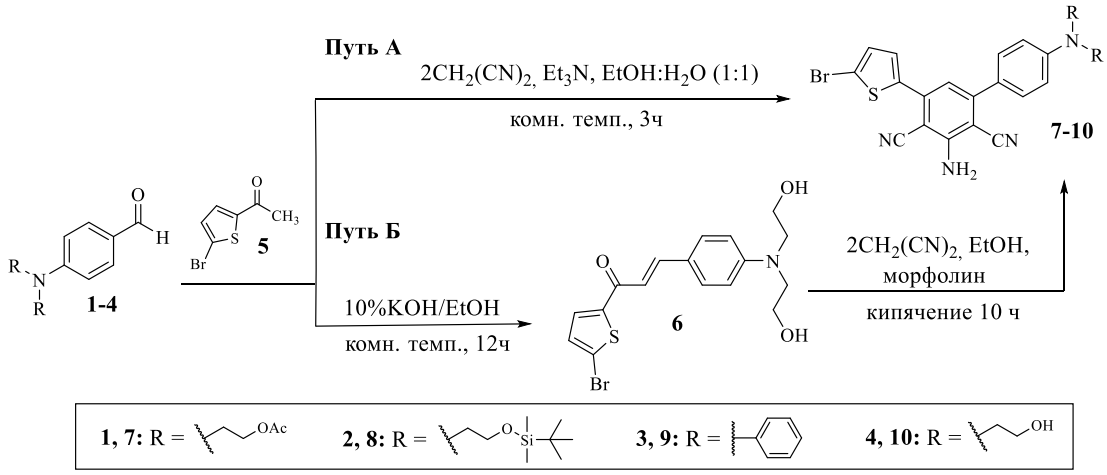
[1]*«Институт технической химии» УрО РАН, Пермь*

[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь*

ignashevich.anna@mail.ru

2,6-Дицианоанилины – это сложные π-сопряженные системы, включающие две электроноакцепторные цианогруппы и донорную часть, представляющую собой 3,5-диарилзамещенный анилин, где арил – ароматический насыщенный электронами фрагмент. Эти молекулярные системы привлекают большое внимание благодаря своим оптическим свойствам: они являются основой для искусственных фотосинтетических систем, материалов, обладающих полупроводниковыми или нелинейными оптическими, свойствами и устройств молекулярной электроники [1].

Нами получены новые 3,5-диарил(гетарил)замещенные 2,6-дицианоанилины **7-10** одностадийной трехкомпонентной реакцией с участием 2-ацетил-5-бромтиофена **5,** альдегидов **1-3**, малонодинитрила в водно-спиртовой среде (**путь А**) [2]. Дицианоанилин **10**, содержащий 4-*бис*(2-гидроксиэтил)аминофенильный фрагмент, получен кипячением халкона **6** с избытком малонодинитрила в среде морфолина (**путь Б**) [3]. Для синтезированных соединений определены значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}), коэффициенты молярного поглощения (ε) и квантовые выходы флуоресценции (Ф*f*).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-43-590014-а_р)

1. S. Jain, *et al.* // *J. Korean Chem. Soc.*, **2012**, *56(6)*, 712.

2. E. Yalçına, *et al.* // *Arkivoc*, **2015**. *2015(5)*, 218.

3. K.L. Ameta, *et al* // *An. Univ. Bucur. Istor.*, **2011**, *20(1)*, 15.

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИМЕТИЛ- И ДИЭТИЛКАРБОНАТА АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ

Шамагулова К. А.[1,2], Махмутова В. П.[1,2], Пестов А. В.[1,2]

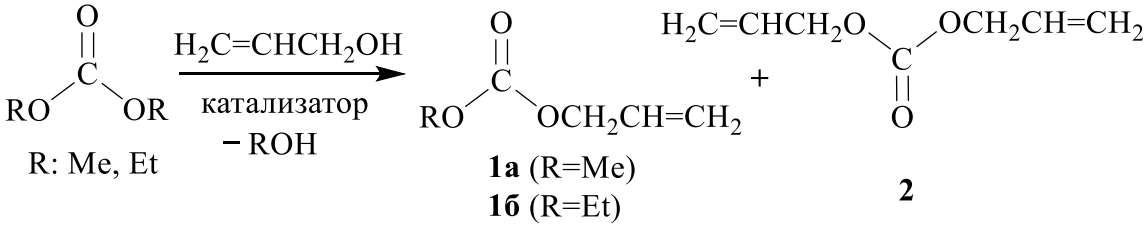
[1] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург*

[2] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

kshamagulova@gmail.com

В современных условиях развития органического синтеза и увеличивающейся потребности в новых соединениях и материалах органические карбонаты – эфиры угольной кислоты и спиртов – являются важным и уже незаменимым классом производных. Их использование в качестве амбидентных электрофильных реагентов позволяет развивать безфосгенные подходы получения карбонатов, карбаматов и изоцианатов, а также заменять более токсичные и агрессивные алкилирующие реагенты. Благодаря этому органические карбонаты позиционируются как «зеленые реагенты». При этом их получение является путем химического связывания углекислого газа – современного направления решения «карбоновой» проблемы, что увеличивает актуальность исследований в области синтеза органических карбонатов.

Кроме того, их самостоятельное использование в качестве теплоносителей, инертных жидкостей и компонентов оптических, электронных и электротехнических систем требует синтеза новых продуктов для установления влияния химического строения карбоната на его физико-химические свойства. Для решения этой задачи необходима разработка методов синтеза известных и новых карбонатов. Таким образом, целью данной работы является разработка методов синтеза аллилсодержащих карбонатов, как примера непредельных ациклических карбонатов, путем прямой каталитической переэтерификацией коммерческих диметил- и диэтилкарбонатов аллиловым спиртом.



Взаимодействие диалкилкарбонатов с аллиловым спиртом осуществляли путем нагревания смеси в присутствии основания Бренстеда в условиях прямой фракционной перегонки. Состав фракций, конверсию реагентов и соотношение между образуемыми карбонатами определяли по данным газо-жидкостной хроматографии и ЯМР ^{1}H спектроскопии. Как следует из полученных данных, диметилкарбонат демонстрирует повышенную реакционную способность по сравнению с диэтилкарбонатом. При этом степень переэтерификации в первом случае изменяется экстремально с увеличением мольного соотношения спирт : карбонат, в то время как в случае диэтилкарбоната – монотонно увеличивается. Наиболее эффективным катализатором из числа изученных алкоксидов металлов является алкоксид натрия.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ АНИЛИНА С КАМФЕНОМ

Шумова О.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

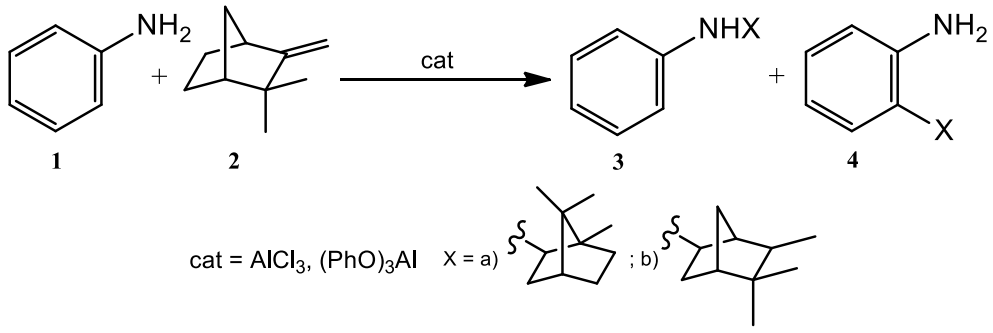
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

shumova-1985@mail.ru

Гидроаминирование алкенов *N*-алкил- и ариламинами – эффективный процесс для синтеза химических соединений и фармацевтических препаратов в промышленных масштабах благодаря одностадийности процесса, а следовательно его экономичности и простоты.

Нами была изучена реакция взаимодействия анилина **1** с камфеном **2** (1:1) в присутствии алюминийсодержащих катализаторов: коммерческого $AlCl_3$ и $(PhO)_3Al$. Реакцию проводили при температурах 120, 140 и 160 °С. Основным недостатком использования $AlCl_3$ является длительность процесса (10 ч) и образование значительного количества побочных продуктов. При 120 °С конверсия не превышала 62%, основной продукт реакции – *N*-изоборниланилин **3** (52%). При повышении температуры до 140 °С конверсия увеличивается до 89%, но при этом снижается селективность – получены *N*-алкиланилины с различным строением терпенового фрагмента3-4a,b.

Катализатор $(PhO)_3Al$ оказался гораздо эффективней в исследуемом процессе. В более ранних работах показано, что данный катализатор является эффективным и селективным для получения фенолов и изоборнильной структурой теренового заместителя. Основным продуктом взаимодействия анилина **1** и камфена **2** является *N*-изоборниланилин **3a** с максимальным выходом 83% при конверсии 92% (160 °С). Непродолжительное время реакции – еще одно достоинство данного катализатора (не более 1 часа).



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание АААА-А21-121011190042-0) и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-416-110003.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЛАКТИДА С ТЕРПЕНОВЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ

Шумова О.А., Белый В.А, Кузиванов И.М., Федорова И.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

skeyling@yandex.ru

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее перспективных с экологической точки зрения полимерных материалов для замены полимеров на основе ископаемого сырья. В данной работе были смоделированы условия воздействия УФ-С на ПЛА с новыми фотостабилизаторами – *орто*-алкилированными фенолами с изоборнильным заместителем (см. Рис.). Эффективность новых фотостабилизаторов при предотвращении фотодеструкции ПЛА оценивали количественно на основе области 3600–3100 $см^{-1}$ ИК спектров, относительная интегральная интенсивность поглощения которой росла по мере фотодеструкции ПЛА под действием излучения с длинной волны 254 нм в течении 4 часов.

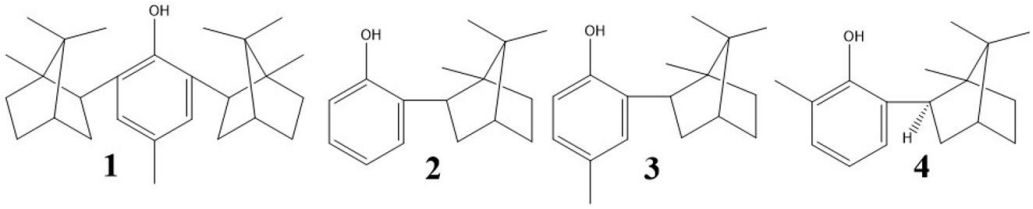


Рисунок. Терпенофенольные фотостабилизаторы ПЛА: 1 – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол; 2 – 2-изоборнилфенол; 3 – 2-изоборнил-4-метилфенол; 4 – 2-изоборнил-6-метилфенол.

Все исследованные терпенофенольные соединения продемонстрировали выраженную фотопротекторную активность при введении их в полимерный образец в концентрациях от 0,05 до 0,5% по массе. Наилучшую защиту ПЛА от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол при использовании его в концентрации 0,05% от массы полимерного образца. Его эффективность оказалась почти в 2 раза выше, чем у широко используемого фотостабилизатора полимеров – бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата в той же концентрации. Однако, использование терпенофенолов 2, 3 и 4 (см. Рис.) в концентрации 1% приводило не только к снижению их фотопротектроного действия, но и проявлению фотосенсибилизирующего эффекта, проявляющегося в ускорении деструктивных процессов в полимере.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00466, https://rscf.ru/project/22-23-00466/.

5-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-АНТИПИРИНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

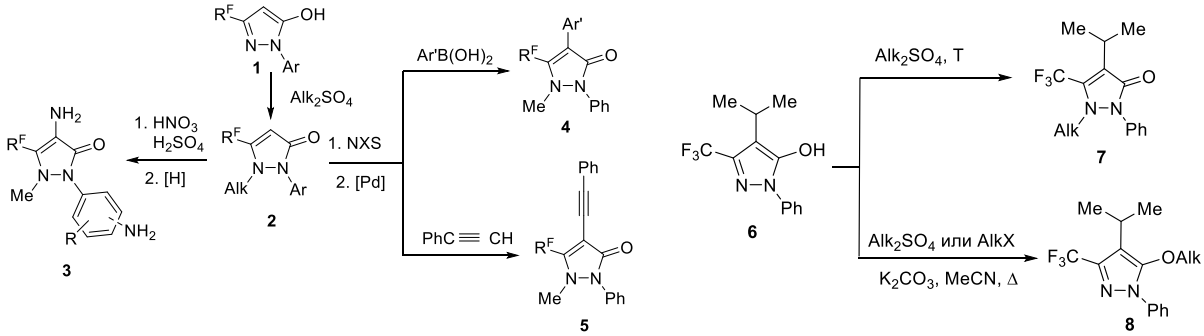
Щегольков Е.В., Агафонова Н.А., Лапшин Л.С., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

e-mail: schegolkov@ios.uran.ru

В докладе рассматриваются подходы к синтезу и модификации полифторалкил-содержащих антипиринов как перспективных структур для биологического тестирования.

Для получения R^F-антипиринов **2** предложены методы селективного N-алкилирования 3-R^F-пиразол-5-олов **1**. Показано, что гетероциклы **2** не вступают в реакцию нитрозирования из-за дезактивирующего влияния полифторалкильной группы, однако под действием нитрующей смеси из них получены 4-нитроантипирины, которые затем были восстановлены в 5-R^F-4-аминоантипирины **3**. Помимо этого, 5-R^F-антипирины после предварительного галогенирования по атому С4 вовлечены в Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания, что позволило получить широкий ряд 4-арил-5-R^F-антипиринов **4** и 5-R^F-4-(фенилэтинил)-антипиринов **5**.



Разработан также подход к получению *изо*-пропил-пиразола **6** на основе циклизации фенилгидразина и 4,4,4-трифтор-3-оксо-2-(пропан-2-ил)бутаноата, для синтеза которого предложено использовать конденсацию Кляйзена. Изучены реакции алкилирования пиразолов **6** для синтеза фторированных производных пропифеназона **7** и 5-алкоксипроизводных **8**.

В докладе обсуждаются данные по биологическому тестированию синтезированных продуктов, поскольку среди них обнаружены вещества с перспективным анальгетическим и противовирусным действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00390).

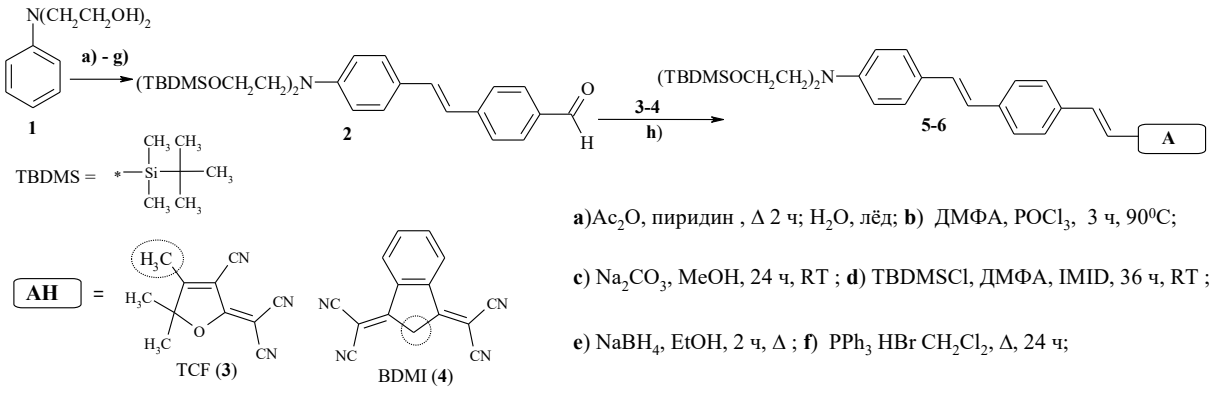
СИНТЕЗ НОВЫХ ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНИТРИЛНЫЕ АКЦЕПТОРЫ

Якушева А.Б.[1], Чухланцева А.Н.[1,2], Слободинюк Д.Г.[2], Шкляева Е. В.[1], Абашев Г.Г.[1,2]

[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия; gabashev@psu.ru*

[2]*«Институт технической химии Уральского отделения РАН», Пермь, Россия*

Известно, что свойства push-pull хромофоров предопределяются природой его электронодонорной и электроноакцепторной составляющих, так же линкера, связывающего их между собой. Встраивание в структуру хромофоров объемных фрагментов, например, трет-бутилдиметилсилильных радикалов (TBDMS), используется для повышения растворимости и усиления электронодонорных свойств групп, входящих в состав хромофора, а также для предотвращения агрегации хромофоров, что приводит к улучшению их фотоэлектрических характеристик. Удлинение цепи сопряжения в донорном фрагменте, его модификация жесткими пространственными группами увеличивают электрооптические коэффициенты хромофоров [1-2]. Использование электроноакцепторных NO_2-групп часто приводит к нестабильности соединений, альтернатива этому - введение в структуру хромофора нитрильных групп. Исходя из этого, нами на основе предварительно синтезированного TBDMS-содержащего альдегида **2** [3] и двух разных полинитрильных акцепторов электронов **3** (TCF) и **4** (BDMI) получены и исследованы хромофоры **5** и **6** с узкой шириной запрещенной зоны:



1. J. Wu, *et al.* // *Dyes Pigm.*, **2014**, *104*, 15

2. H. Zhang, *et al.* // *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 1675

3. А.Б. Якушева *и др.* //*мат. IX Молод. школы-конф. «Совр. асп. химии»,* Пермь, 2022

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590014.

Научное издание

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

Сборник тезисов докладов
VII Всероссийской конференции
с международным участием,
посвященной 50-летию академической
науки на Урале.