II

Байкальская школа-конференция по химии

2018

БАЙКАЛЬСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ II ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ

ИРКУТСК
24-28 сентября 2018 г.

Министерство образования и науки Российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

Байкальская школа-конференция по химии

Сборник тезисов докладов

II Всероссийской школы-конференции,

посвященной 100-летию Иркутского государственного университета

и 85-летию химического факультета ИГУ

БШКХ–2018

24-28 сентября 2018 г.

Иркутск 2018

УДК 54(063)
ББК 24л0

Составитель:
И.А. Бабенко

Байкальская школа-конференция по химии : Сборник тезисов докладов II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ БШКХ-2018, 24-28 сентября 2018 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2018. – 97 с.

Материалы, представленные в сборнике тезисов докладов II Всероссийской школы-конференции, отражают результаты научно-исследовательской работы студентов, аспирантов, молодых и ведущих ученых из ВУЗов и научно-исследовательских организаций России, Азербайджана, Белоруссии, Кореи, Монголии и Японии по четырем научным направлениям: «Органическая химия», «Химия биологически-активных веществ», «Физическая химия» и «Неорганическая и аналитическая химия».

Предназначены для ознакомления студентов, аспирантов и преподавателей ВУЗов химического, химико-технологического и медицинского профилей, а также научных работников химических институтов с основными достижениями, совершенными в последнее время.

УДК 54(063)
ББК 24л0

© ФГБОУ ВО «ИГУ», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственное слово председателя организационного комитета 9

Спонсоры конференции

АО «Башкирская содовая компания» 10

АО «Фармасинтез» 11

Секция 1. Органическая химия

СИНТЕЗ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, АРАБИНОГАЛАКТАНА, КРАХМАЛА ПОСРЕДСТВОМ ВВЕДЕНИЯ В ИХ СТРУКТУРУ N-H НЕЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА
Е.В. Акамова 12

‘PASE’-СИНТЕЗ 5-ПИРАЗОЛИЛ-5*H*-ХРОМЕНО[2,3-*B*]ПИРИДИНОВ
Ю.Е. Анисина 13

НОВЫЕ РЕАКЦИИ КЕТОНОВ С АЦЕТИЛЕНОМ В СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕДАХ
И.А. Бидусенко 14

МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДЫ: НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО С-О СОЧЕТАНИЯ
В.А. Виль, Е.С. Горлов, А.О. Терентьев 15

ДЕГИДРАТАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОВ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К ЭФФЕКТИВНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ
К.И. Галкин 16

***N*-(ЦИАНОМЕТИЛ)ПИРИДИНИЙ ХЛОРИД, *O*-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДЫ И *CH*-КИСЛОТЫ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ШАГОМ**
А.С. Голубенкова, Е.А. Соколова, А.А. Феста, О.А. Стороженко 17

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДАМИ
Е.С. Горлов, В.А. Виль, Ю.Е. Романова, А.О. Терентьев 18

СИНТЕЗ И ДИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОПИРРОЛООКСАЗИНОНОВ
В.С. Гринёв, Е.А. Кривощёкова, Е.И. Линькова 19

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С Ε-КАПРОЛАКТОНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ
А.О. Гусар, Ж.А. Семеркова 20

НОВЫЕ УДОБНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 3,5-ДИАРИЛИЗОКСАЗОЛОВ
С.В. Гуторова, А.И. Комаров, Г.Л. Каретников, А.И. Павлов 21

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ В РЕАКЦИИ N-НУКЛЕОФИЛАМИ
Е.С. Звягинцева 22

ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИМ *N*-ЗАМЕЩЕННЫМ МАЛЕИМИДАМ
И.С. Зеньков, А.С. Абель 23

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ *П-ТРЕТ*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫЕ АМИДНЫЕ, ТРЕТИЧНЫЕ АМИНО- И ТРИЭТОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ДНК
Р.В. Зиатдинова, Н.А. Лосев, И.И. Стойков 24

***C*-ВИНИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ АЦЕТИЛЕНАМИ В СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕДАХ КАК УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**
Е.В. Иванова 25

УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1,4-ДИГИДРОПИРИДАЗИНОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАРБОКСАМИДНОЙ ГРУППОЙ
Е.Е. Иванова, Д.А. Шабалин 26

СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНО[3,4-*c*]ПИРРОЛА
М.Ю. Иевлев 27

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСЕ [Ni{*m*-$F_3CC_6H_4NHC(S)NP(S)(O\mathit{i}Pr)_2\}_2$]
А.Ю. Исаев, Я.М. Чичигина, Д.А. Сафин 28

Cp_2ZrCl_2-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 1-АЛКИНИЛСУЛЬФИДОВ С ПОМОЩЬЮ Et_3Al
Р.Н. Кадикова, А.В. Вяткин, И.Р. Рамазанов, У.М. Джемилев 29

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БЕНЗОИДНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ
Г.Л. Каретников, С.В. Гуторова, А.И. Комаров 30

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В АПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ
В.А. Кокорекин, К.Р. Митина 31

Cu(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ N,N'-ДИАРИЛИРОВАНИЕ И N,N'-ДИГЕТЕРОАРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИОКСАДИАМИНОВ
М.С. Ляхович 32

1-(3,3-ДИЭТОКСИПРОПИЛ)-1-(ДИГЕКСИЛФОСФОРИЛМЕТИЛ)-3-ФЕНИЛМОЧЕВИНА В СИНТЕЗЕ 3-ФЕНИЛ-4-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-2(1H)-ОНОВ
К.В. Матылицкий, Л.И. Вагапова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик 33

СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1-*C*]МОРФОЛИН-2-ОНОВ ПУТЁМ РЕАКЦИИ НОВОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО АНГИДРИДА С АЛЬДЕГИДАМИ
А.О. Павлов, М.Е. Чижова 34

α-БРОМЕНОНЫ В РЕАКЦИЯХ С 1,3-БИНУКЛЕОФИЛАМИ
А.Н. Потороченко, А.Р. Романов 35

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДИАЛКИЛКАРБОНАТАМИ
А.М. Семенова, А.В. Пестов 36

ХЕМОСЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АМИНОФЕНОЛОВ СИСТЕМОЙ ВТОРИЧНЫЙ ФОСФИНСЕЛЕНИД/CCl_4/Et_3N
А.А. Тележкин, П.А. Волков, К.О. Храпова 37

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5,7-ДИНИТРОХИНОЛИНА
И.И. Устинов, Н.В. Хлытин, И.В. Шахкельдян 38

НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ С АДАМАНТИЛАМИНОМ
А.И. Федотова, А.Р. Романов 39

СИНТЕЗ *N*-СЕЛЕНОФОСФИНАТОВ ИЛИ *N,O*-ДИСЕЛЕНОФОСФИНАТОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЕМ АМИНОСПИРТОВ С ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНСЕЛЕНИДАМИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ CCl_4/Et_3N
К.О. Храпова, П.А. Волков, А.А. Тележкин 40

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ПИРИДОПИРАНА ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА
А.А. Цавкилова, Е.А. Чигорина, Д.И. Егоров 41

РЕАКЦИИ АМБИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГИДРОКСИПИРРОЛИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ
Д.А. Шабалин 42

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА, ПРИВОДЯЩЕЕ К ИЗОМЕРНЫМ ЛАКТАМАМ

И.А. Шершнев 43

ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОЛЬЦА А ДОЛГОЖИВУЩЕГО МЕТАБОЛИТА (М4) ОРАЛ ТУРИНАБОЛА
Д.Ю. Шостко, Ю.Ю. Козырьков, С.А. Беляев 44

СИНТЕЗ МУЛЬТИЦИКЛОФАНОВ НА ПЛАТФОРМЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА И П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: НОВЫЕ ТЕМПЛАТЫ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИАНИЛИНА
Д.Н. Шурпик, Д.А. Севастьянов, Л.С. Якимова, В.В. Горбачук, И.И. Стойков 45

НОВЫЕ ПУТИ ПОДХОДА К СИНТЕЗУ БИ- И ПОЛИЯДЕРНЫХ АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ
Т.С. Щербак, Т.В. Сокольникова 46

QUATERNIZATION OF SOME 1-PHENYL-5-SUBSTITUTED TETRAZOLES IN THE t-BuOH/$HClO_4$ SYSTEM
V.A. Budevich, G.C. Belousov 47

Секция 2. Химия биологически-активных веществ

СИНТЕЗ И ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ 3,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 5-АМИНО-3*H*-ПИРРОЛ-4-КАРБОНИТРИЛОВ
М.Ю. Беликов 48

АНТИОКСИДАНТНАЯ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Cu(II) И Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 4,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛ-2,3-ДИГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА
Г.И. Горбацевич, Н.В. Логинова, Г.А. Ксендзова, Н.П. Осипович, С.И. Стахевич, И.Н. Слабко, К.А. Набебина 49

ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Mn-КОМПЛЕКСОВ БАКТЕРИОПУРПУРИНИМИДОВ В ДИАГНОСТИКЕ
Е.С. Грязнова, К.С. Аншанц, А.С. Смирнов 50

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ НОВЫХ ДВОЙНЫХ ЛИГАНДОВ И ЛИГАНДОВ ДВОЙНОГО ДЕЙСТВИЯ НА КЛЕТОЧНЫЙ БЕЛОК ТУБУЛИН
Н.А. Зефиров, А.Р. Фаткулин 51

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,4-БИС-[(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ОКСИ]ПИРИМИДИНОВ С ω-ГАЛОГЕНАЛКИЛБЕНЗОАТАМИ
И.А. Кириллов, А.С. Мкртчян, И.А. Новаков, М.Д. Робинович 52

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ
А.В. Липеева, Д.О. Захаров, Т.С. Фролова, Д.С. Баев, Э.Э. Шульц, Т.Г. Толстикова 53

СОДЕРЖАНИЕ АРБУТИНА В ВИДАХ РОДА *SERRATULA L.* ФЛОРЫ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ
С.А. Минеев 54

СИНТЕЗ НОВОГО ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ N-ЗАМЕЩЕННОГО ЭНДИКОВОГО АНГИДРИДА
А.Ф. Мухаметьянова, И.М. Сахаутдинов 55

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНОВ НА ОСНОВЕ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ
Д.А. Петрова 56

СВЯЗЫВАНИЕ С АЛЬБУМИНОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ БАКТЕРИОХЛОРИНОВ
А.А. Савельева, А.Г. Смирнова, М.С. Цыба, А.С. Смирнов 57

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К C^2-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 6-[1-(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПИЛ]-5-МЕТИЛПИРИМИДИН-4-(3*H*)-ОНА В СИНТЕЗЕ ЕГО АНТИ-ВИЧ-АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
А.С. Яблоков, И.А. Новаков, М.Б. Навроцкий, И.А. Кириллов, А.С. Бабушкин, D. Schols 58

***IN VITRO* HEMOCOMPATIBILITY AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF WATER-**

SOLUBLE ADDUCTS OF LIGHT FULLERENES WITH L-ARGININE
E.I. Pochkaeva, A.A. Meshcheriakov, G.O. Yur'ev, N.A. Pechnikova, Y.V. Leonova, A.Z. Nurutdinov 59

INVESTIGATION OF SOME FLAVONOIDS AND ACUTE TOXICITY OF *PYRETHRUM PULCHRUM*
E. Uugangerel, G. Choijamts, D. Erdenechimeg, D. Enkhmaa 60

Секция 3. Физическая химия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИЗОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ЭНТАЛЬПИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОВ
Е.А. Белевцова, М.А. Филимонова 61

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОКОСИДНЫХ АНОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
М.С. Бородина, Д.С. Чернова 62

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ 2-ПИРРОЛИЛМЕТАНОЛ/ПРОПАРГИЛХЛОРИД МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ
Г.Р. Гнатовский, А.С. Бобков 63

МЕХАНИЗМ ТРАНСФОРМАЦИИ АЛЮМОЛАНОВ ДО БОРОЛАНОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
Д.Н. Исламов, С.М. Идрисова 64

УДАЛЕНИЕ 3-ХЛОРФЕНОЛА ИЗ ВОДЫ В СИСТЕМЕ ФЕНТОНА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ
Д.В. Лозицкая 65

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ α,β- и β,γ-НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ
А.А. Манжуева, В.Б. Орел 66

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФОТОДЕГРАДАЦИЮ ИМИПАМИНА
Е.Д. Мордвинова 67

ВЛИЯНИЕ БАЗИСНОГО НАБОРА НА ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОЙНОЙ С=С СВЯЗИ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ
А.Г. Прадедова, В.Б. Орел 68

ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ СУРЬМЫ
Д.С. Чернова, М.С. Бородина 69

COPPER-POLYMER NANOCOMPOSITE CATALYST FOR SYNTESIS OF METHYL-2(4-ARYL-1H-1,2,3-TRYAZOLE-1-YL)ACETATES
C.M. Verbilo, A.V. Zuraev 70

Секция 4. Неорганической и аналитической химии

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ С ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТА ДИАМИНОБЕНЗИДИНА
У.М. Абилова, С.Р. Гаджиева, Е.Н. Гашимова, Ф.М. Чырагов 71

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА
Ф.Н. Бахманова, С.Р. Гаджиева, Э.Н. Алирзаева, Н.Т. Шамилов., Ф.М. Чырагов 72

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, КАТИОНОВ Tb^{3+} И ДИКАРБОКСИЛАТНЫХ МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ
К.С. Белик, Ю.М. Литвинова 73

ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(V)
М.А. Бондаренко 74

БРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ
Н.А. Булгаков 75

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ДПТ-АЭС С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
Т.Я. Гусельникова 76

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИСЕЛЕНИДОВ РЗЭ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
А.С. Киряков 77

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ [{Re_6Q_8}L_6] С ПИРАЗОЛОМ, ИМИДАЗОЛОМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ
Д.И. Коновалов, А.А Иванов, Ю.А Воротников, К.А Брылев 78

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ
Е.Д. Костицына 79

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ {$Re_3Mo_3S_8$}
Т.И. Лаппи 80

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬИХ КОМПОНЕНТОВ
В.И. Марданова, С.Р. Гаджыева, Ф.М. Чырагов 81

КООРДИНИРОВАНИЕ НИТРАТА ЛАНТАНА 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.1)НОНАН-3,7-ДИОНОМ
Е.Е. Нетреба, В.В. Крымова, Н.В. Сомов, А.В. Рябинин 82

ПОДБОР КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ
И.И. Раянова 83

О СПОСОБАХ УСТРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТРАМПЕРОМЕТРИИ
Ж. Сабитова 84

ВЫБОР МЕТОДИКИ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) С МЕТИОНИНОМ
Ш. Ци, М.Н. Курасова 85

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА
Ю.Б. Частоедова, И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова 86

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНАТОВ ЦИНКА(II) С ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ И ФОТОИНЕРТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ
А.С. Чистяков, Е.Н. Зорина-Тихонова, А.В. Вологжанина, А.А. Сидоров, М.А. Кискин, И.Л. Еременко 87

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА {Cd(II)-Li(I)} И {Cd(II)-Ln(III)} КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ
М.А. Шмелев, Д.А. Макаров, Н.В. Гоголева 88

HYDROCHEMICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HOT SPRING IN WESTREN MONGOLIA
O. Bolormaa, C. Bolormaa, J. Ragchaa 89

UTILIZATION OF SURFACE ACTIVE CASEIN ON THE FOAM SEPARATION FOR REMOVAL OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER
B. Maralmaa, D. Erdenechimeg, S. Koichiro, S. Yoshihiro 90

COMBINATION OF BIOAUGMENTATION AND BIOSTIMULATION TECHNIQUES FOR

BIOREMEDIATION OF CRUDE OIL-CONTAMINATED SOIL FROM TAMSAGBULAG OIL FIELD, MONGOLIA
B. Chuluun, S. Battsengel, S. Enkhtaivan, G. Davaadorj, B. Oyuntsetseg 91

SPECIATION OF ORGANIC AEROSOL IN PARTICULATE MATTER OF GER AREA AND CENTRAL CITY OF ULAANBAATAR, MONGOLIA
A. Natsagdorj, S.H. Han, J.Y. Lee, D. Baasanjav, B. Oyuntsetseg 92

PRECONCENTRATION OF VANADIUM BY USING CHEMICALLY MODIFIED STYRENE MALEIC ANHYDRIDE
R.Z. Nazarova, F.M. Chyragov, M.B. Gasanova, G.I. Mirzai 93

URANIUM CONTENT IN DRINKING WATER OF EASTERN REGION, MONGOLIA
O. Bolormaa, K. Tsookhuu, N. Tegshbayar, Y. Lhagvasuren, U. Aruin 94

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И.В. Полынский 95

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 96

Уважаемые участники II Всероссийской «Байкальской школы-конференции по химии», приуроченной к 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ!

В этом году Иркутский государственный университет, основанный в 1918 г., празднует свой 100-летний юбилей. Являясь старейшим вузом Восточной Сибири, ИГУ стал родоначальником большинства вузов региона и основой для формирования Иркутского научного центра Сибирского отделения Академии наук. В результате присоединения в 2014-2016 гг. Восточно-Сибирской государственной академии образования и Иркутского государственного лингвистического университета, ИГУ стал лидирующим вузом региона по количеству студентов; единственным вузом региона, осуществляющим полномасштабную подготовку педагогических кадров для системы среднего и дошкольного образования и лингвистическую подготовку; основным вузом, готовящим кадры для институтов СО РАН (14 базовых кафедр СО РАН успешно работают в ИГУ); безусловным лидером в регионе по числу выигранных грантов основных научных фондов (РФФИ, РНФ, конкурсная часть государственного задания, мегагранты правительства РФ); публикуемых статей, индексируемых в международных базах данных, и их цитируемости. Иркутский государственный университет входит в топ-150 лучших университетов стран БРИКС по версии международного консалтингового агентства Quacquarelli Symonds (QS), опережая ряд федеральных и национальных исследовательских университетов.

В составе ИГУ работают и его химические подразделения – химический факультет и НИИ нефте- и углехимического синтеза. Химический факультет, основанный в 1933 г., является одним из старейших, богатых традициями подразделений университета. За годы своего существования на химфаке подготовлено немалое количество специалистов-химиков, внесших значительный вклад в развитие химической науки, среди которых стоит отметить имена таких известных выпускников, как академик РАН, лауреат Государственной премии РФ Трофимов Борис Александрович, д-р хим. наук, профессор Верещагин Леонтий Ильич, д-р хим. наук, профессор Тюкавкина Нонна Арсентьевна, д-р хим. наук, профессор Шмидт Федор Карлович, д-р хим. наук, профессор Калабина Анастасия Васильевна, д-р хим. наук, профессор Ларина Валентина Александровна.

Химический факультет совместно с НИИ нефте- и углехимического синтеза обеспечивает практически треть всех публикаций университета, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, сотрудники факультета и института ежегодно публикуют статьи в химических журналах, входящих в первые квартили по цитируемости в своих предметных областях. В этих подразделениях ведутся работы в рамках большого количества научно-исследовательских проектов.

От имени коллектива химического факультета и НИИ нефте- и углехимического синтеза, а также многотысячного коллектива преподавателей, сотрудников и обучающихся Иркутского государственного университета желаю вам плодотворной работы, жарких научных дискуссий, новых совместных проектов, знакомств с коллегами, объединенных любовью к единственной VIP-персоне нашей конференции - ХИМИИ.

Первый проректор Иркутского государственного
университета, д-р хим. наук, проф. А.Ф. Шмидт

Акционерное общество «Башкирская содовая компания»

Башкирская содовая компания (БСК) - одно из крупнейших предприятий химической промышленности, широко известное на российском и мировом рынках. В ассортименте выпускаемой продукции - около ста наименований. Компания занимает лидирующие позиции по производству кальцинированной, пищевой и каустической соды, ПВХ, кабельных пластикатов, является единственным в России производителем терефталоилхлорида, анодов с рутений - иридиевым покрытием, флокулянта полиэлектролита катионного.

В 2016 год сразу два рейтинговых агентства России – Эксперт 400 и РБК 500, включили БСК в число крупнейших предприятий РФ. И это неслучайно, ведь предприятие не только традиционно занимает первое место в России по производству кальцинированной и пищевой соды, второе по выпуску ПВХ, а также находится в тройке крупнейших производителей каустической соды. Сегодня БСК является крупнейшим по мощности производителем кальцинированной соды в Европе и совместно с АО «БСЗ» выпускает более 65% от всей российской соды. Сотни предприятий зависят от поставок продукции БСК.

Продукция предприятия востребована в России, странах СНГ, Балтии, Европы, Ближнего Востока, Северной и Южной Америки

Внедрение новейших технологий и инновационных решений на всех стадиях производства позволяют компании на протяжении десятилетий получать высококачественную, конкурентоспособную продукцию и удерживать лидерство в стране по производству стратегических продуктов.

Внедрение новейших технологий и инновационных решений на всех стадиях производства позволяют компании на протяжении десятилетий получать высококачественную, конкурентоспособную продукцию и удерживать лидерство в стране по производству стратегических продуктов.

Новые технические решения и реализация крупномасштабных природоохранных мероприятий являются приоритетными направлениями деятельности компании. Все проекты по модернизации производства – свидетельство бережного отношения к окружающей среде.

В АО «БСК» создан и успешно работает Инженерно-производственный центр (ИПЦ). Ученые и специалисты сопровождают цеха на всех этапах производства продукции, совместно с технологами и инженерами производств решают технические и технологические задачи любой сложности, разрабатывают и внедряют новые продукты и технические решения.

БСК предъявляет высокие требования к выпускаемой продукции, ее качество соответствует требованиям Европейского рынка и Таможенного Союза, подтверждено сертификатами соответствия в системах сертификации ГОСТ Р, СовАсК, ТЭКСЕРТ, в системе качества безопасности пищевой продукции HACCP, FEMAS. Часть продукции зарегистрирована в рамках Европейского Регламента REACH.

Производство продукции высокого качества – одна из основных целей компании. На протяжении многих лет БСК является активным участником конкурсов «Лучшие товары Башкортостана», «100 лучших товаров России», «Всероссийская марка III тысячелетие. Знак качества XXI века». Основная продукция компании имеет звание Лауреатов и Дипломантов.

Интегрированная система менеджмента БСК сертифицирована на соответствие требованиям международных стандартов ISO 9001, ISO 14001, BS OHSAS 18001, ISO 22000, FEMAS.

Компания не только входит в число лидеров российского бизнеса, но и активно участвует в общественной жизни города и региона, вкладывая сотни миллионов рублей в благотворительность и социальные проекты.

БСК принимает участие в образовательных программах, оказывает не только спонсорскую помощь, но и помогает студентам определиться с будущей специальностью, обеспечив многоуровневую практику в цехах предприятия и возможность профессионального роста.

Стабильное производство продукции высокого качества, доверие потребителей, укрепление статуса надежного поставщика, снижение воздействия на окружающую среду, создание безопасных условий труда, оказание благотворительной помощи – основные приоритетные направления деятельности Башкирской содовой компании.

PHARMA SYNTEZ

ФАРМАСИНТЕЗ

СОЗДАВАЯ ЛЕКАРСТВА, СОХРАНЯЕМ ЖИЗНИ

21 год на фармацевтическом рынке

5 заводов
- Санкт-Петербург
- Тюмень
- Братск
- Иркутск
- Уссурийск

1 место*
- по темпу роста среди фармацевтических компаний России
- по выпуску препаратов для лечения туберкулеза
- по выпуску АРВ-препаратов (ВИЧ)

по итогам 2017 года компания вошла в ТОП-10 лидеров продаж по госпитальным закупкам среди российских фармацевтических компаний**

*по данным DSM Group за 2016 год
**по данным DSM Group за 2017 год

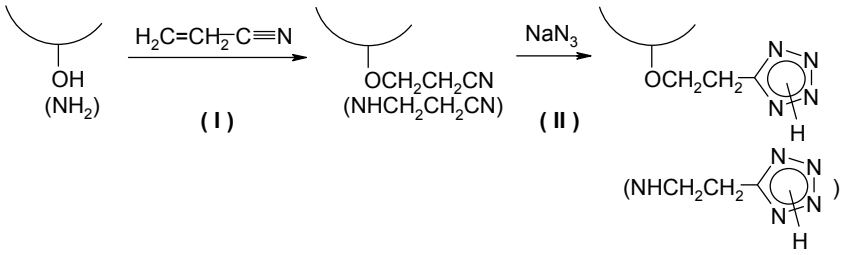
Телефон для звонков по России **8 800 100 15 50** • WWW.PHARMASYNTEZ.COM

СИНТЕЗ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, АРАБИНОГАЛАКТАНА, КРАХМАЛА ПОСРЕДСТВОМ ВВЕДЕНИЯ В ИХ СТРУКТУРУ N-H НЕЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА

Е.В. Акамова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Ф.А. Покатилов
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
Россия, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса,1
e-mail: lbm-95@mail.ru

Использование экологически приемлемых биоматериалов является важным направлением научных и промышленных исследований последних десятилетий. В последнее время поиск и применение биополимеров и их аналогов привлекает все большее внимание. Одними из наименее токсичных, биосовместимых и биоразлагаемых полимеров являются полисахариды. Модификация таких полимеров способствует расширению практически ценных свойств. Примером создания широкого спектра материалов является производные целлюлозы. Представленная работа направлена на модификацию полисахаридов посредством введения в их структуру N-H незамещенного тетразольного цикла. Присутствие в полимере подобного гетероциклического фрагмента должно способствовать улучшению водосовместимости полимеров, придавать полимерам полиэлектролитные свойства, обеспечивать набор специфической биологической активности.

В общем виде подход получения новых тетразолсодержащих полимеров на основе крахмала, хитозана, арабиногалактанаможно представить цепочкой превращений. Сначала реакция нуклеофильного присоединения гидроксил(амино)содержащихсоединений к акрилонитрилу (или цианоэтилирование гидроксил(амино)содержащихсоединений) (I), затем, последующая реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азид-иона к нитрильной группе (трансформация нитрильных фрагментов в тетразольные циклы) (II):



Реакция цианэтилирования изученных полисахаридов протекает при температуре 40-60 ºС в присутствии NaOH. Увеличение содержания NaOH в реакционной среде способствует увеличению степени превращения гидроксильных групп полимерного субстрата (табл. 1). На стадии цианэтилирования наблюдаются некоторая зависимость в величинах конверсий превращения гидроксильных групп от природы субстрата. Если для крахмала и арабиногалакана удалось проалкилировать гидроксильные группы практически нацело, то в случае хитозана в подобранных условиях реакции конверсия в среднем на 30-40% ниже. В отсутствии гидроксида натрия, цианэтилирование хитозана протекает исключительно по амино группам, что сказывается на общей конверсии реакции.

Таблица 1. Влияние реакции цианэтилирования на конверсию функциональных групп полисахаридов (4 ч)

Субстрат	NaOH, г	T, °C	N,%	Степень замещения
Арабиногалактан	0.18	40	10.5	2.2
Арабиногалактан	0.25	60	11.7	2.5
Крахмал	0.30	40	9.7	2.1
Крахмал	0.47	60	10.5	2.2
Хитозан	0	40	10	0.5
Хитозан	0.5	60	14	1.6

Стадия азидирования цианэтилированных производных, осуществляли в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 15 часов. В этих условиях реакция характеризуется близкой к максимальной степенью превращения нитрильных групп в тетразольные циклы. Структуры полученных тетразолилэтиловых эфиров доказывали методами элементного анализа, потенциометрического титрования и ЯМР спектроскопией.

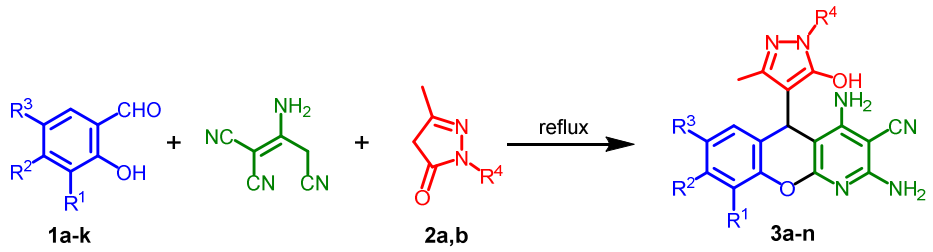
‘PASE’-СИНТЕЗ 5-ПИРАЗОЛИЛ-5*H*-ХРОМЕНО[2,3-*B*]ПИРИДИНОВ

Ю.Е. Анисина
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. М.Н. Элинсон
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: julia4912@mail.ru

Хромено[2,3-*b*]пиридины ингибируют митоген-активируемые протеинкиназы (MAPK), подавляют экспрессию TNF-α в U937-клетках, что позволяет им проявлять противовоспалительную активность [1], а также способны понижать уровень фосфорилированного кофилина в HCA2-клетках, что делает их потенциальными лекарствами в лечении синдрома Вернера [2].

`PASE`-синтез – комбинация pot, atom and step economy (PASE) в синтезе органических молекул средней сложности, которая может привести к значительному «озеленению» синтетического пути. Такая стратегия синтеза обладает существенным преимуществом в сравнении с классическим многостадийным методом, благодаря уменьшению числа и количества используемых реагентов, растворителей, образуемых отходов и побочных продуктов [3].

Нами установлено, что реакция салициловых альдегидов **1a-k**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-карбонитрила и 5-метил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она **2a** в *n*-PrOH (в ацетонитриле для 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она **2b**) в присутствии 10 мольн. % Et_3N при кипячении приводит к функционально замещенным хромено[2,3-*b*]пиридин-3-карбонитрилам **3a-n** с выходами 63-98% (схема 1).



a $R^1 = R^2 = R^3 = H$
b $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Me$
c $R^1 = OMe$, $R^2 = R^3 = H$
d $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OMe$
e $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OH$
f $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = NEt_2$
g $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Cl$
h $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Br$
i $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = NO_2$
j $R^1 = OMe$, $R^2 = H$, $R^3 = Br$
k $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = H$

a $R^4 = H$
b $R^4 = Ph$

a $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$
b $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Me$
c $R^1 = OMe$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$
d $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = OMe$
e $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = OH$
f $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = NEt_2$
g $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Cl$
h $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Br$
i $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = NO_2$
j $R^1 = OMe$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Br$
k $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = R^4 = OH$
l $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = Ph$
m $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OMe$, $R^4 = Ph$
n $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Cl$, $R^4 = Ph$
o $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = NO_2$, $R^4 = Ph$

Схема 1. Мультикомпонентный синтез хромено[2,3-*b*]пиридин-3-карбонитрилов **3a-n**

Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством метанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-03-00212).

Список литературы

1. Anderson D. R., Hegde S., et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. V. 15. P. 1587.
2. Davis T., Bagley M. C., et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. V. 17. P. 6832.
3. Clarke P. A., Santos S., Martin W. H. C., *Green Chem.* 2007. V. 9. P. 438.

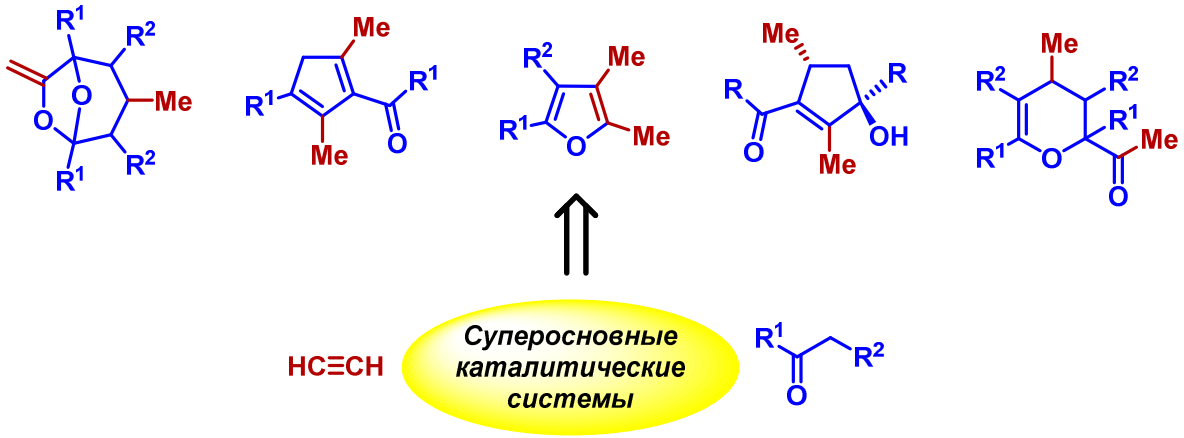
НОВЫЕ РЕАКЦИИ КЕТОНОВ С АЦЕТИЛЕНОМ В СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕДАХ

И.А. Бидусенко
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук, Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: bidusenko@irioch.irk.ru

Одной из основополагающих задач современного органического синтеза, диктуемых запросами и потребностями научно-технического прогресса, является поиск и изучение новых методов синтеза практически важных молекул с применением доступных реагентов и катализаторов. Одним из таких реагентов является простейший представитель алкинов – ацетилен, обладающий уникальной и многогранной реакционной способностью и все чаще используемый как универсальный строительный блок для синтеза различных молекулярных ансамблей [1-3]. Большинство реакций ацетилена – это реакции присоединения, которые являются атом-экономными и протекают с выделением тепла, т.е. являются энергосберегающими и удовлетворяют принципам «зеленой» химии. Более того, сегодня ацетилен переведен в разряд возобновляемого сырья благодаря созданию технологий получения карбида кальция из древесного угля.

Качественный скачок в развитии химии ацетилена, породивший лавинообразный рост числа научных исследований и их практических приложений, произошел в середине прошлого века в результате открытия широких возможностей активации тройной связи суперосновными каталитическими системами.

В настоящем докладе суммированы последние достижения в развитии реакций кетонов с ацетиленом в суперосновных средах. Отдельное внимание уделено реакции *C*-винилирования кетонов [4-6], представляющей собой краеугольный камень самоорганизации простых реагентов в присутствии простейших катализаторов в сложные молекулярные ансамбли с высокой степенью хемо-, регио- и стереоселективности [7].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00100.

Список литературы

1. Трофимов Б.А.; Шмидт Е.Ю. *Усп. хим.* 2014. Т. 83. С. 600.
2. Schobert H. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 1743.
3. Галкин К.И.; Анаников В.П. *Усп. хим.* 2016. Т. 85. С. 226.
4. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu.; Ushakov I. A.; Zorina N.V.; Skital'tseva E.V.; Protsuk N.I.; Mikhaleva A.I. *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 8516.
5. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu.; Zorina N.V.; Ivanova E.V.; Ushakov I.A.; Mikhaleva A.I. *Adv. Synth. Catal.* 2012. V. 354. P. 1813.
6. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu.; Zorina N.V.; Ivanova E.V.; Ushakov I.A. *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 6880.
7. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu. *Acc. Chem. Res.* 2018. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00618.

МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДЫ: НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО С-О СОЧЕТАНИЯ

В.А. Виль, Е.С. Горлов, А.О. Терентьев
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: vil@ioc.ac.ru

Циклические диацилпероксиды стали использовать в реакциях окисления с 50-ых годов прошлого века; однако в настоящее время эта область химии переживает ренессанс. Уникальным свойством этих циклических диацилпероксидов, в отличие от их линейных аналогов, например, коммерчески доступных бензоилпероксида и сукцинилпероксида, а также широко распространённых пероксидных циклов - озонидов и тетраоксанов, является их способность окислять непредельные соединения без использования катализаторов. По окислительным свойствам малонил пероксиды сравнимы с надкислотами, но в отличие от них, не содержат кислотного протона, что исключает протекание побочных кислотно-катализируемых процессов и делает малонил пероксиды перспективными окислителями.

Создан концептуально новый подход к процессам окислительного сочетания [1,2,3]. Открыто окислительное С–О сочетание, в котором диацилпероксид выступает одновременно в роли окислителя и О-компонента; процесс осуществлен на примере сочетания карбонильных и N-гетероциклических соединений с циклическими диацилпероксидами (рис. 1). Реакции протекают со 100% атомной эффективностью.

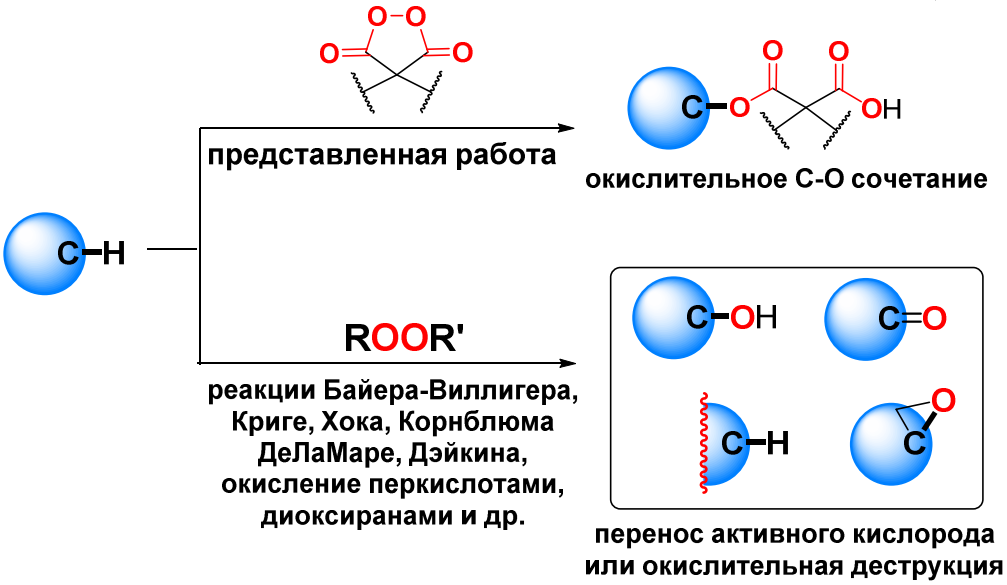


Рис. 1. Окислительное С–О сочетание с использованием малонил пероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00651).

Список литературы

1. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Nikishin G. I., Adam W. // *Synlett* – **2015**. – V. 26. – I. 6 – P. 802–806.
2. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Nikishin G. I., Pivnitsky K. K., Adam W. // *J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 81. – I. 3 – P. 810–823.
3. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Rusina O. N., Korlyukov A. A., Nikishin G. I., Adam W. // *ChemistrySelect*. – **2017**. – V. 2. – I. 11 – P. 3334–3341.

ДЕГИДРАТАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОВ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К ЭФФЕКТИВНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

К.И. Галкин
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф., член-корр. РАН В.П. Анаников
Институт Органической Химии Н.Д. Зелинского РАН,
РФ, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: glkn.ioc@gmail.com

Эффективная интеграция возобновляемых биоресурсов в различные сферы науки и промышленности является одной из ключевых задач современной химии. Наиболее перспективным подходом к использованию растительной биомассы является каталитическая конверсия углеводов в низкомолекулярные продукты, наиболее важные из которых вошли в список так называемых «соединения-платформ». 5-(Гидроксиметил)фурфурол (ГМФ) является одним из ключевых соединений-платформ, которое широко используется в органическом синтезе. Однако низкая стабильность и сложный процесс выделения затрудняет эффективное использование ГМФ в качестве субстрата (рис. 1, а) [1]. Нами был предложен новый подход к получению стабильных производных ГМФ, основанный на предварительной модификации углеводов на стадии, предшествующей каталитической конверсии в жестких условиях (рис. 1, б) [1]. Введение силильной защитной группы в молекулу глюкозы позволило значительно увеличить селективность образования соответствующего фуранового производного и облегчить процесс выделения конечного продукта из реакционной смеси. Также были изучены новые аспекты использования ГМФ и его производных для получения материалов и биологически активных соединений [2,3]. Использование данных синтетических подходов открывает новые возможности для получения требуемых функциональных производных из возобновляемого сырья.

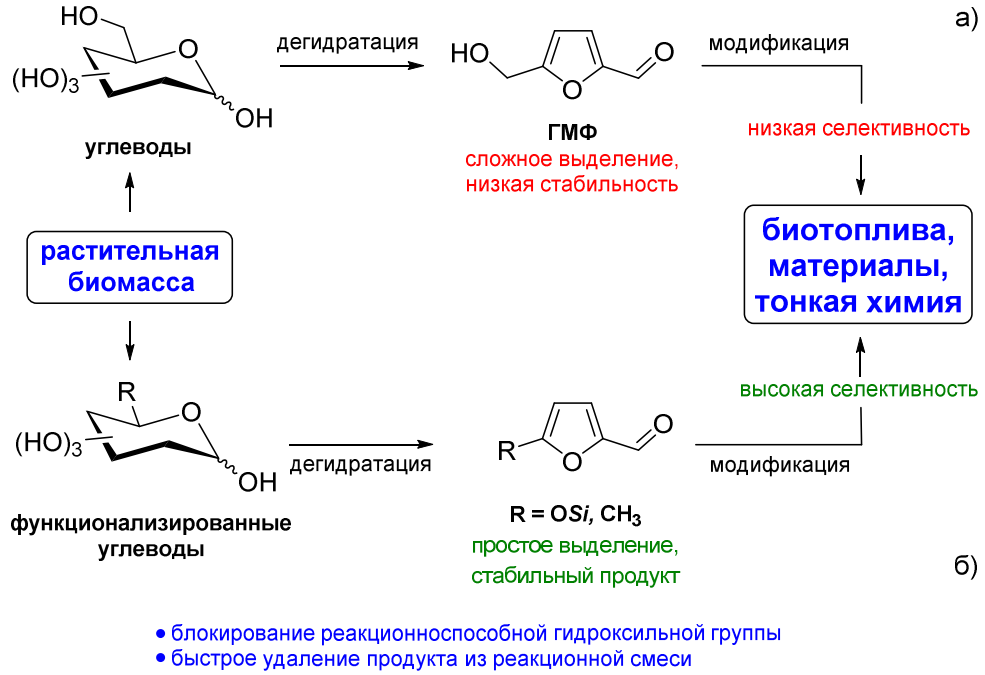


Рис. 1. а) общий подход к использованию растительной биомассы в органическом синтезе; б) наш подход, основанный на конверсии модифицированных углеводов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 17-13-01176).

Список литературы

1. Galkin K. I., Krivodaeva E. A., Romashov L. V., Zalesskiy S. S., Kachala V. V., Burykina J. V., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 8338.
2. Kucherov F.A., Galkin K.I., Gordeev E.G., Ananikov V.P., *Green Chem.*, **2017**, 19, 4858.
3. Romashov L.V., Ananikov V.P., *Chem. Asian J.*, **2017**, 12, 2652.

N-(ЦИАНОМЕТИЛ)ПИРИДИНИЙ ХЛОРИД, *O*-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДЫ И *CH*-КИСЛОТЫ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ШАГОМ

А.С. Голубенкова, Е.А. Соколова, А.А. Феста, О.А. Стороженко
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Л.Г. Воскресенский
Российский Университет Дружбы Народов,
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6
e-mail: Sirene_inside@mail.ru

Домино реакции и однореакторные процессы позволяют синтезировать органические соединения, создавая несколько химических связей за одну синтетическую стадию, сокращая расходы (время, растворители и т.д.) связанные с выделением промежуточных соединений, тем самым эффективно создавая высокую структурную сложность органического соединения. Использование реакционной способности интермедиатов позволяет открывать новые подходы к синтезу ценных соединений. В последнее время широко изучаются многокомпонентные, домино реакции содержащие окислительную стадию. Окислительные процессы не всегда применимы для используемых реагентов в условиях реакции т.к. зачастую присутствие окислителя вызывает нежелательные побочные превращения и подбор подходящего окислителя поэтому является вызовом для исследователей.

В данной работе нами разработан однореакторный метод получения нитрометил- замещенных хроменоимидазопиридинов, а также соответствующих производных малонового эфира, основанный на домино реакции с последующим окислительным шагом.

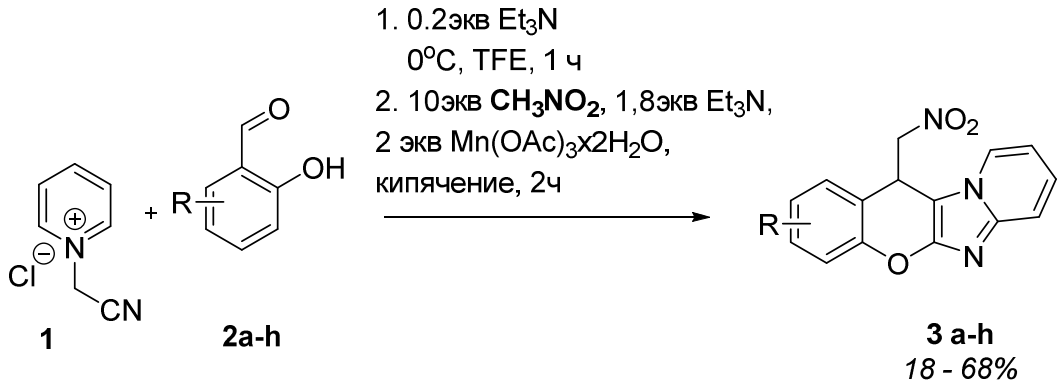


Рис. 1. Взаимодействие *N*-(цианометил)пиридиний хлорида с *o*-гидроксибензальдегидами и нитрометаном в присутствие окислителя. Схема получения нитрометилзамещенных хроменоимидазопиридинов **3a-h**.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00536»

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДАМИ

Е.С. Горлов[1,2], В.А. Виль[1], Ю.Е. Романова[1,2], А.О. Терентьев[1]
[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,*
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, 9
e-mail: vil@ioc.ac.ru

Построение химических связей с помощью окислительного кросс-сочетания является перспективным направлением современной органической химии. Образование новой связи происходит с высокой атомной эффективностью и не требует введения дополнительных функциональных групп. Наиболее полно изучено окислительное С-С-сочетание. Из других типов реакций сочетания (С-N, С-Р и С-О) окислительное С-О сочетание является наиболее сложно осуществимым. Причина заключается в легко протекающем окислении С-партнера до кетонов и карбоновых кислот.

Недавно в нашей лаборатории был открыт метод окислительного С-О сочетания 1,3-дикарбонильных соединений с малонил пероксидами, в котором один из реагентов, диацилпероксид, выступает как в качестве О-компонента, так и в качестве окислителя. Эффективными катализаторами этого процесса являются соли трехвалентных лантанидов или коммерчески доступный силикагель [1,2,4]. Разработан метод селективного окислительного С-О сочетания 3*H*-пиразол-3-онов, изоксазол-5(2*H*)-онов, пиразолидин-3,5-дионов и барбитуровых кислот с малонил пероксидами, в котором фторированные спирты проявили себя как наилучшие катализаторы [3]. В настоящей работе представлен начальный этап исследований по окислительному С-О сочетанию монокарбонильных соединений с малонил пероксидами.

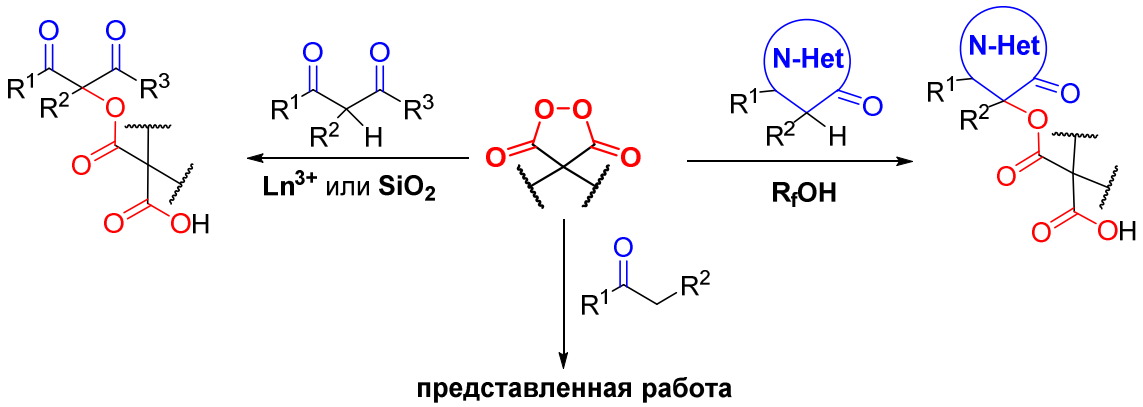


Рис. 1. Окислительная функционализация с использованием малонил пероксидов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00651).

Список литературы

1. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Nikishin G. I., Adam W. // *Synlett* – **2015**. – V. 26. – I. 6 – P. 802–806.
2. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Nikishin G. I., Pivnitsky K. K., Adam W. // *J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 81. – I. 3 – P. 810–823.
3. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Rusina O. N., Korlyukov A. A., Nikishin G. I., Adam W. // *ChemistrySelect*. – **2017**. – V. 2. – I. 11 – P. 3334–3341.
4. Bityukov O.V., Vil' V.A., Merkulova V. M., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. // *Pure Appl. Chem.* – **2018**. – V. 90. – I. 1 – P. 7–20.

СИНТЕЗ И ДИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОПИРРОЛООКСАЗИНОНОВ

В.С. Гринёв [1,2], Е.А. Кривощёкова[1], Е.И. Линькова[1]
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. А.Ю. Егорова
[1]*Институт химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, I корп.*
[2]*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Россия, 410049, г. Саратов, пр-т Энтузиастов, 13.*
e-mail: grinev@ibppm.ru

Бициклические лактамы, 8a-Alk-тетрагидро-2*H*-пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6(7*H*)-оны, ожидаемо образуются конденсацией 4-оксокарбоновых кислот или их этиловых эфиров с 3-аминопропанолом [1]. Ранее показано, что тетрагидропирролооксазиноны, имеющие в качестве заместителя алкильные радикалы, способны подвергаться как самопроизвольной, так кислотно-индуцируемой димеризации в соответствующие 3a,11a-ди-R-октагидро-5*H*,13*H*-дипирроло[2,1-*b*:2',1'-*h*][1,7]диокса[3,9] диазациклододецин-1,9(2*H*,10*H*)-дионы, структура которых была доказана, в том числе, с помощью РСА [1,2]. Данных относительно способности арилзамещённых аналогов к подобной димеризации нами в литературе не было найдено.

Для синтеза арилзамещённых бициклических лактамов **2a,b** нами были взяты 4-арил-4-оксобутановые кислоты (**1a,b**) и 3-аминопропанол, которые вводились в реакцию как в классических условиях термического нагрева в среде бензола либо толуола с непрерывной азеотропной отгонкой образующейся в ходе реакции воды, так и в условиях реактора герметичных сосудов Monowave 50 (Anton Paar, Австрия). При этом независимо от способа получения были выделены желтоватого цвета маслянистые продукты, которые по данным ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{1}H-^{13}C HSQC спектроскопии охарактеризованы как 8a-арилтетрагидро-2*H*-пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6(7*H*)-оны **2a,b** (рис. 1).

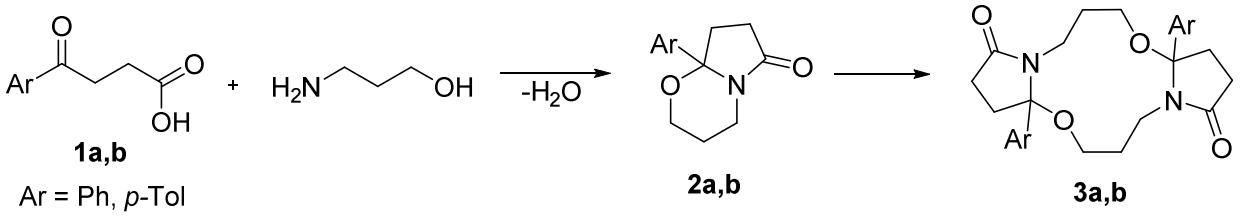


Рис. 1. Схема получения 8a-арилтетрагидро-2*H*-пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6(7*H*)-онов **2a,b** и их демиризация в 3a,11a-диарилоктагидро-5*H*,13*H*-дипирроло[2,1-*b*:2',1'-*h*][1,7]диокса[3,9]диазациклододецин-1,9(2*H*,10*H*)-дионы **3a,b**.

Спустя несколько десятков часов при комнатной температуре из маслянистых бициклических лактамов **2a,b** образовались кристаллические 3a,11a-диарилоктагидро-5*H*,13*H*-дипирроло[2,1-*b*:2',1'-*h*][1,7]диокса[3,9]диазациклододецин-1,9(2*H*,10*H*)-дионы **3a,b**, имеющие отличные физико-химические, хроматографические (ВЭЖХ) и спектральные характеристики от исходных бициклических лактамов **2a,b**. Преобразование тетрагидропирролооксазинонов **2a,b** в содержащие макрогетероциклы диарилоктагидродипирролодиоксадиазациклододециндионы **3a,b** объясняется предполагаемым раскрытием O,N-ацетального фрагмента путем добавления воды в присутствии кислоты с последующим внутримолекулярной циклизацией O,N-ацеталя с образованием димера **3a,b**.

Таким образом, показано, что арилзамещённые бициклические лактамы, подобно алкилзамещённым аналогам, способны претерпевать самопроизвольную димеризацию в соответствующие макрогетероциклические аддукты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00530).

Список литературы

1. Wedler C., Schick H., Scharfenberg-Pfeiffer D., Reck G. *Liebigs Ann. Chem.* 1992. V. 1992. P. 29-32.
2. Kalaitzakis D., Montagnon T., Alexopoulou I., Vassilikogiannakjs G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 1-5.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С Ɛ-КАПРОЛАКТОНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.О. Гусар, Ж.А. Семеркова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Г.Я. Губа
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: aog14@tpu.ru

Для применения в медицинских целях более эффективным является применение сополимеров полимолочной кислоты (ПМК), в частности с ε-капролактоном (ε-КПЛ) [1]. Сведения о синтезе сополимеров ПМК с ε-КПЛ в условиях МВО нами в литературе не обнаружены. В тоже время известно, что использование микроволнового облучения (МВО) позволяет снизить реакцию синтеза ПМК в 10-15 раз [2].

Цель данной работы - исследование сополимеризации олигомеров молочной кислоты (ОМК) с ε-КПЛ в условиях МВО.

Синтез проводили в мультимодальном реакторе при давлении 200 мм.рт.ст. и барботировании азотом. Схема синтеза сополимеров ОМК-ε-КПЛ в МВО приведена на рисунке 1.

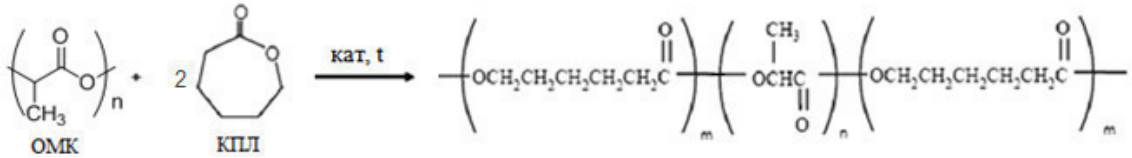


Рис. 1 Схема синтеза сополимера ОМК-ε- КПЛ.

Нами установлено, что при сополимеризации ОМК и ε-КПЛ требуется большее количество катализатора, чем для полимеризации ОМК. Оптимальное количество катализатора составляет 0.09 масс.% (рис. 2).

На рисунке 3 представлены кинетические кривые сополимеризации ОМК и ε-КПЛ. Из графика видно, что первые 10 мин реакция протекает более медленно, так как происходит разогрев образца. Через 30 мин скорость реакции значительно замедляется.

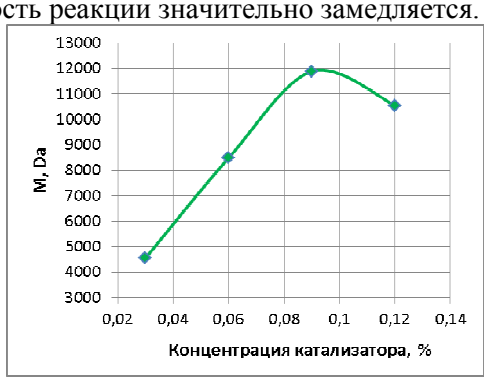


Рис. 2 Влияние концентрации катализатора $Sn(Oct)_2$ на молекулярный вес сополимеров ОМК-ε-КПЛ

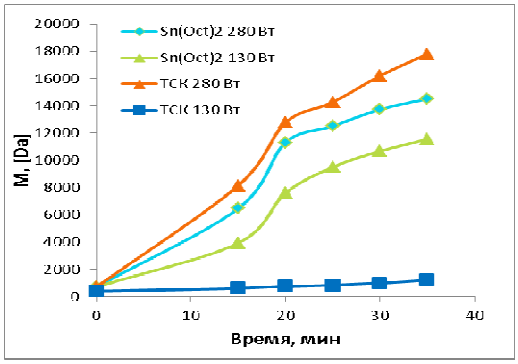


Рис. 3 Кинетическая зависимость изменения Mw ОМК-ε-КПЛ от времени проведения реакции в присутствии $Sn(Oct)_2$ (0.09 масс.%) и ТСК (0.3 масс.%).

Химический состав полученных сополимеров оценивали по данным ^{1}H ЯМР спектров. Химические сдвиги при 4.1 и 2.35 м.д. свидетельствуют об образовании сополимера ОМК и ε-КПЛ. На основании полученных данных можно выбирать оптимальные условия синтеза и оценивать строение сополимеров ОМК-ε-КПЛ.

Список литературы

1. M. Fimberger and F. Wiesbrock (2016) Microwave-Assisted Synthesis of Polyesters and Polyamides by Ring-Opening Polymerization. Adv Polym Sci (2016) 274: 149–182
2. A.A. Bakibaev, G.Ya. Guba, Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating, Procedia Chemistry 15 (2015) 97 – 102.

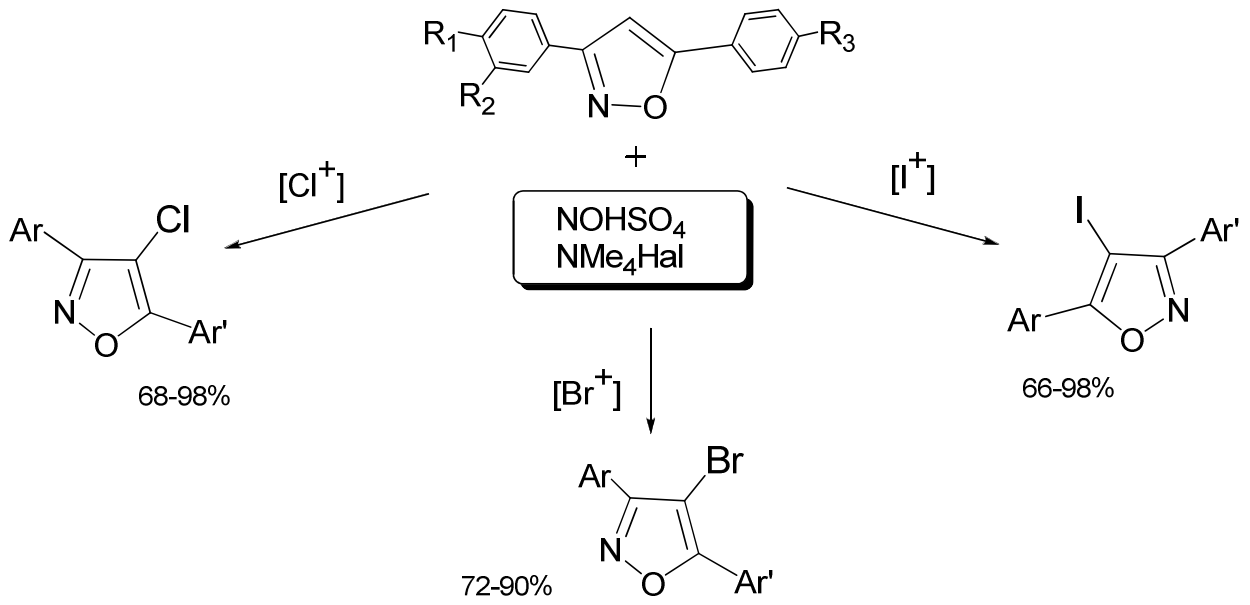
НОВЫЕ УДОБНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 3,5-ДИАРИЛИЗОКСАЗОЛОВ

С.В. Гуторова, А.И. Комаров, Г.Л. Каретников, А.И. Павлов
Научный руководитель – канд. хим. наук, с.н.с. О.Б. Бондаренко
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: k527.5msu@gmail.com

Производные изоксазола представляют интерес для медицины и медицинской химии, проявляя разные виды биологической активности [1]. Их также применяют в качестве базовых соединений для получения материалов, проявляющих жидкокристаллические свойства [2], и для создания систем, способных аккумулировать световую энергию [3].

Галогенирование изоксазольного цикла исключительно перспективно в плане дальнейших синтетических преобразований. Галогензамещенные изоксазолы участвуют в катализируемых переходными металлами реакциях кросс-сочетания [4], которые позволяют синтезировать высокозамещенные изоксазолсодержащие структуры, создавать библиотеки новых гетероциклических соединений необходимых для нужд медицинской химии при выявлении соединения-лидера.

В настоящей работе мы предлагаем новые удобные системы для галогенирования изоксазольного цикла, способные *in situ* генерировать электрофильный галоген.



Рассмотренная на примере галогенирования 3,5-диарилизоксазолов реакция отличается универсальностью, позволяя проводить как бромирование, так и хлорирование, а также иодирование изоксазольного цикла, является высокорегиоселективной по изоксазолу и обеспечивает высокие выходы 4-галогенизоксазолов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 18-33-01109.

Список литературы

1. A. Kumar, S. Rout, C. S. Panda, M. B. V. Raju, B. V. V. Ravikumar, *J.Adv. Pharm. Res*., 2011, **2**(2), 94.
2. G. D. Vilela, R. R. da Rosa, P. H. Schneider, I. H. Bechtold, J. Eccher, A. A. Merlo, *Tetrahedron Lett.,* 2011, **52**(49), 6569.
3. A. Khatyr, H. Maas, G. Calzaferri *J. Org. Chem*. 2002. V. 67. P. 6705.
4. Schnürch M., Flasik R., Khan A. F., Spina M., Mihovilovic M. D., Stanetty P**.** *Eur. J. Org. Chem.* 2006. V. 15. P. 3283.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ В РЕАКЦИИ N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Е.С. Звягинцева[1,2]
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. А.В. Пестов
[1]*Уральский федеральный университет имени первого президента Б. Н. Ельцина*
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19
[2]*Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского УрО РАН*
Россия, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской д. 22
e-mail: 140396@inbox.ru

Органические диалкилкарбонаты углеводородного типа широко используются для получения пестицидов, полиуретанов и косметических средств. Их синтетический потенциал в органической химии с учетом и коммерческой доступности, и низкой токсичности по сравнению с галогенпроизводными и хлорангидридами требует развития новых подходов и методов синтеза практически полезных органических соединений. Данная работа посвящена оценке реакционной способности диалкилкарбонатов и этиленкарбонатов в реакциях с N-нуклеофилами.

Взаимодействие карбонатов с N-нуклеофилами осуществляли в растворителе при кипячении с обратным холодильником. При взаимодействии циклических карбонатов с имидазолом наблюдается образование гидроксиалкильных производных. Диалкилкарбонаты при взаимодействии с имидазолом и циклические карбонаты в реакциях с аминами обеспечивают образование карбаматов (схема 1 и 2).

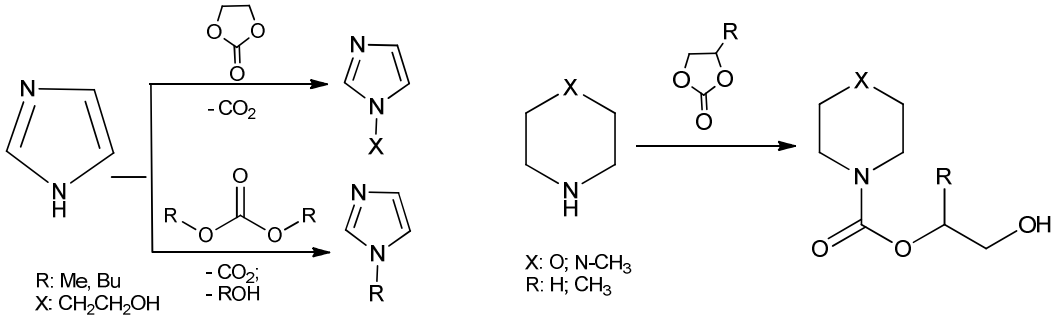


Схема 1. Взаимодействие имидазола, морфолина и N-метилпиперазина с циклическими карбонатами

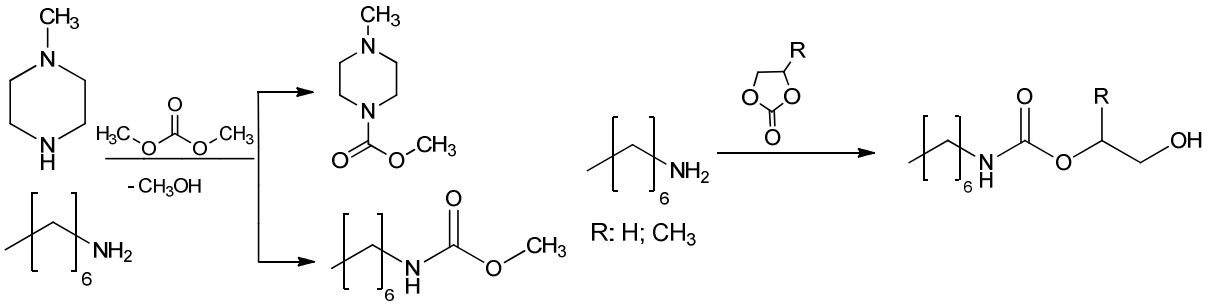


Схема 2. Взаимодействие N-метилпиперазина и гептиламина с карбонатами

Полученные соединения выделяли перегонкой в вакууме и характеризовали данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопии. Выход продуктов составил 50-80%. Полученные соединения использовали в качестве отвердителей эпоксидных смол.

ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИМ *N*-ЗАМЕЩЕННЫМ МАЛЕИМИДАМ

И.С. Зеньков, А.С. Абель
Научные руководители: д-р хим. наук А.Д. Аверин, д-р хим. наук, акад. РАН И.П. Белецкая
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3
e-mail: ilsezen1995@gmail.com

Одним из интенсивно развивающихся направлений органокатализа является исследование реакций, катализируемых фосфинами. Это обусловлено тем, что данные реакции протекают в мягких условиях с высокими выходами и энантиомерными избытками [1]. Существенное внимание привлекают различные реакции циклоприсоединения, которые позволяют получать полициклические соединения сложного строения, содержащие несколько хиральных центров. В частности, в качестве реагентов в таких реакциях используются аллены и карбонаты Морита-Бейлиса-Хиллмана (МВН-карбонаты) [2]. В данной работе основное внимание уделено адамантансодержащим малеимидам, поскольку производные адамантана известны своей противовирусной и психотропной активностью [3].

В данной работе исследовано фосфин-катализируемое [3+2] циклоприсоединение к *N*-замещенным адамантансодержащим малеимидам этилбута-2,3-диеноата и карбонатов Морита-Бейлиса-Хиллмана (МВН). Получаемые в результате производные сукцинимидов входят в качестве фрагментов в структуры различных природных соединений и их аналогов. Исходные *N*-замещенные малеимиды **2** были синтезированы из соответствующих аминов **1** и малеинового ангидрида с хорошими выходами (схема 1), МВН-карбонаты **5** были синтезированы по известной методике из альдегидов **3** (схема 1).

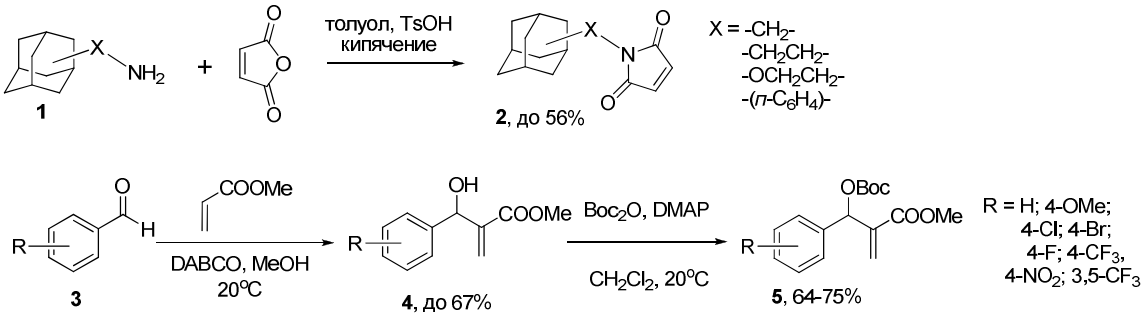


Схема 1. Синтез исходных соединений

В присутствии трифенилфосфина реакция циклоприсоединения алленов протекает с выходами до 99%, реакция циклоприсоединения МВН-карбонатов также катализируется фосфинами, однако протекает медленнее и в ряде случаев требует наличия дополнительного основания. Целевые продукты **6** и **7** выделены в рацемической форме с хорошими выходами (схема 2).

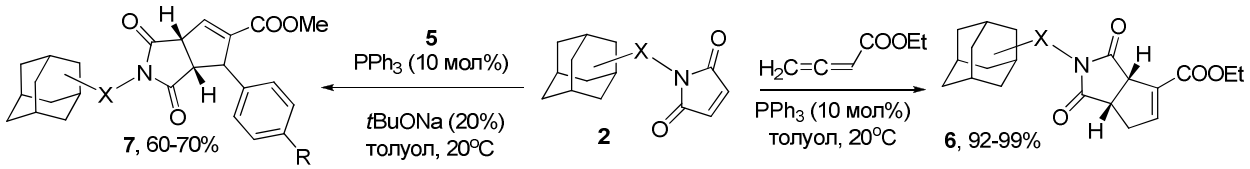


Схема 2. Фосфин-катализируемое [3+2] циклоприсоединение к малеимидам

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (16-03-00349). Авторы выражают благодарность Е.Н. Савельеву и Б.С. Орлинсону (ВолГТУ) за предоставленные адамантилалкиламины.

Список литературы

1. Xiao Y., Sun Z., Guo H., Kwon O. *Beilst. J. Org. Chem.* 2014. V. 10, P. 2089.
2. Wang Z., Xu X., Kwon O. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43(9). P. 2927.
3. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. *Chem. Rev.* 2013. V. 113(5). P. 3516.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ *П-ТРЕТ*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫЕ АМИДНЫЕ, ТРЕТИЧНЫЕ АМИНО- И ТРИЭТОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ДНК

Р.В. Зиатдинова, Н.А. Лосев, И.И. Стойков
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Россия, 420008, Казань, Кремлевская, 18
e-mail: Ramilia91@mail.ru

Разработка гибридных материалов на основе наночастиц с химически модифицированной поверхностью, обладающих заданными свойствами, является одним из актуальных направлений исследований в органической и супрамолекулярной химии. Структура и свойства поверхностно модифицированных наночастиц закладываются в процессе их синтеза. Дизайн органических модификаторов поверхности наночастиц, способных к распознаванию различных типов «гостей», востребован при конструировании сенсоров, катализаторов, биомиметических систем, селективных экстрагентов, программируемых материалов и систем доставки лекарственных веществ.

В последние десятилетия внимание исследователей в качестве потенциальных лекарственных препаратов привлекают нуклеиновые кислоты и их синтетические аналоги. Основным препятствием на пути широкого применения нуклеиновых кислот в биомедицинских целях является их доставка в клетки и к мишеням внутри них. Эффективность естественного транспорта нуклеиновых кислот внутрь клетки очень низка, поэтому для их доставки требуется создание специальных транспортных систем. Проникновение нуклеиновых кислот осложняется тем, что молекулы заряжены отрицательно и поглощаются клеткой с очень низкой эффективностью; помимо этого нуклеиновые кислоты подвержены гидролизу клеточными ферментами. Одним из путей решения этой проблемы может быть использование наночастиц типа «ядро-оболочка».

В данной работе были сконструированы гибридные органо-неорганические наночастицы указанного типа, где ядро - диоксид кремния, а оболочка - тиакаликс[4]арен. Способность к избирательному взаимодействию с биополимерами (ДНК) достигалась за счет модификации циклофана третичными аминогруппами, а дополнительный триэтоксисилильный фрагмент выполнял «якорную» функцию, позволяя ковалентно «прикрепить» полифункциональный макроциклический фрагмент к поверхности наночастицы. Пошаговый синтез целевых гибридных органо-неорганических наночастиц на платформе диоксида кремния предполагает два основных этапа (схема 1): 1) синтез прекурсоров - соответствующих кремнийорганических производных тиакаликс[4]арена, содержащих один якорный фрагмент; 2) поверхностная модификация наночастиц диоксида кремния синтезированными макроциклами.

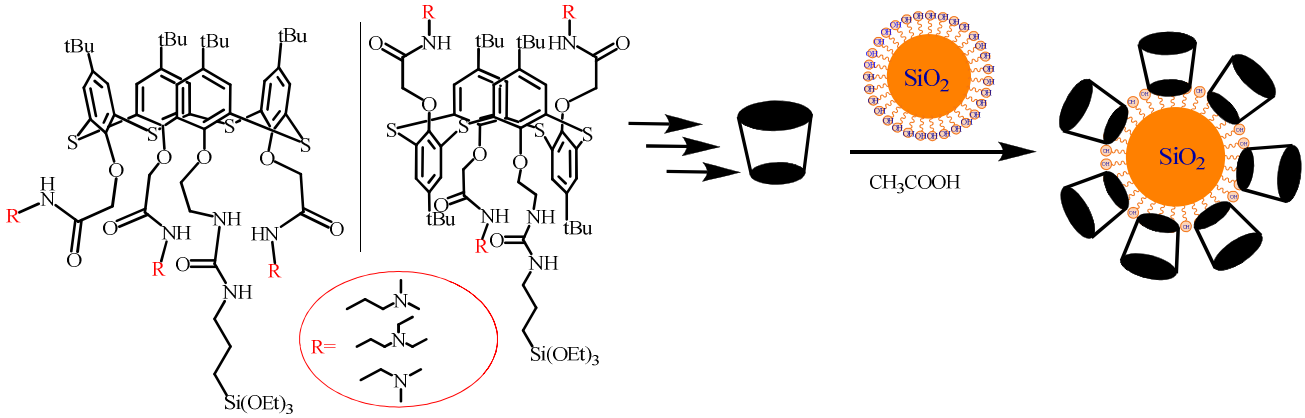


Схема 1.

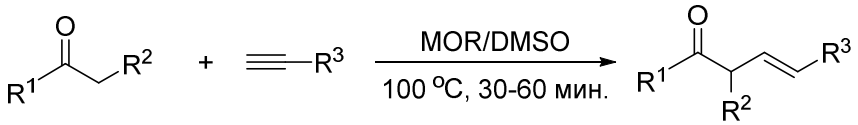
Структура и состав макроциклов были охарактеризованы комплексом физических методов: ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si и двумерной ЯМР ^{1}H-^{1}H NOESY спектроскопией, ИК спектроскопией и масс-спектрометрией МАЛДИ, элементным анализом. Структуры гибридных наночастиц изучены методами динамического светорассеяния, совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии. Способность синтезированных гибридных наночастиц взаимодействовать с модельной ДНК из тимуса телёнка была изучена методами УФ спектроскопии, динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии.

C-ВИНИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ АЦЕТИЛЕНАМИ В СУПЕРОСНОВНЫХ СРЕДАХ КАК УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

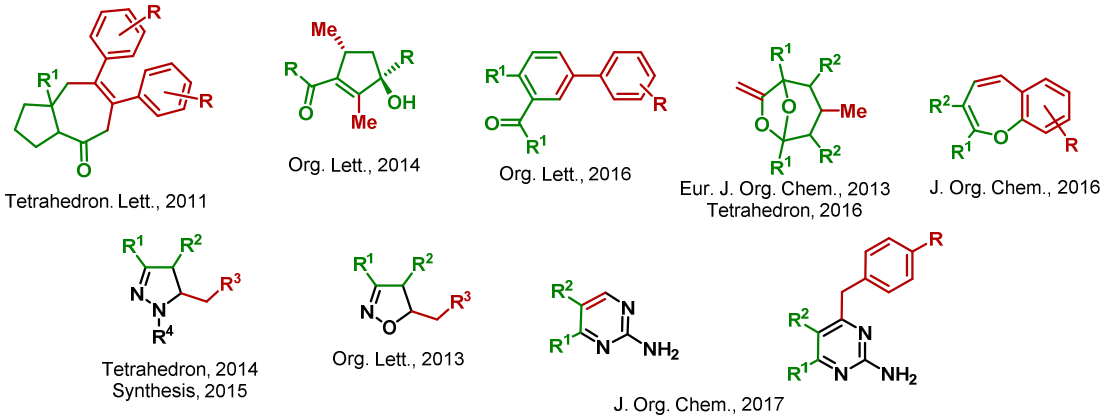
Е.В. Иванова
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук, Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: e_ivanova@irioch.irk.ru

Поиск методов создания углерод-углеродных связей – основополагающая и наиболее устойчивая проблема органической химии. Множество успешных подходов для решения этой проблемы было предложено и по достоинству оценено химическим сообществом. Имена их создателей навсегда сохранены в истории химии, например, реакции Фаворского, Фриделя-Крафтса, Михаэля, Дильса-Альдера, Хека, Сузуки, Нэгиси, Соногаширы, реактив Гриньяра, катализатор Граббса и др.

Недавно нами была открыта новая общая реакция формирования углерод-углеродной связи – регио- и стереоселективное нуклеофильное присоединение кетонов к арил- и гетарилацетиленам, приводящее к образованию *β*,*γ*-этиленовых кетонов [1-3].



Среди преимуществ данной реакции следует отметить простоту и доступность исходных реагентов и каталитических систем, легкость проведения эксперимента (отсутствие необходимости использования инертной атмосферы и специальной подготовки растворителей) и выделения целевых продуктов, высокие препаративные выходы при высоких степенях регио- и стереоселективности. В настоящее время реакция стала основой для разработки однореакторных синтезов самых разнообразных карбо- и гетероциклических систем (в том числе, при введении третьего компонента) [4].



В докладе обсуждаются последние результаты по успешному применению реакции *C*-винилирования кетонов в качестве платформы для синтеза полиненасыщенных соединений путем взаимодействия образующихся *β*,*γ*-этиленовых кетонов с углерод-центрированными электрофилами, в частности, альдегидами и кетонами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00100.

Список литературы

1. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu.; Ushakov I. A.; Zorina N.V.; Skital'tseva E.V.; Protsuk N.I.; Mikhaleva A.I. *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 8516.
2. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu.; Zorina N.V.; Ivanova E.V.; Ushakov I.A.; Mikhaleva A.I. *Adv. Synth. Catal.* 2012. V. 354. P. 1813.
3. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu.; Zorina N.V.; Ivanova E.V.; Ushakov I.A. *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 6880.
4. Trofimov B.A.; Schmidt E.Yu. *Acc. Chem. Res.* 2018. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00618.

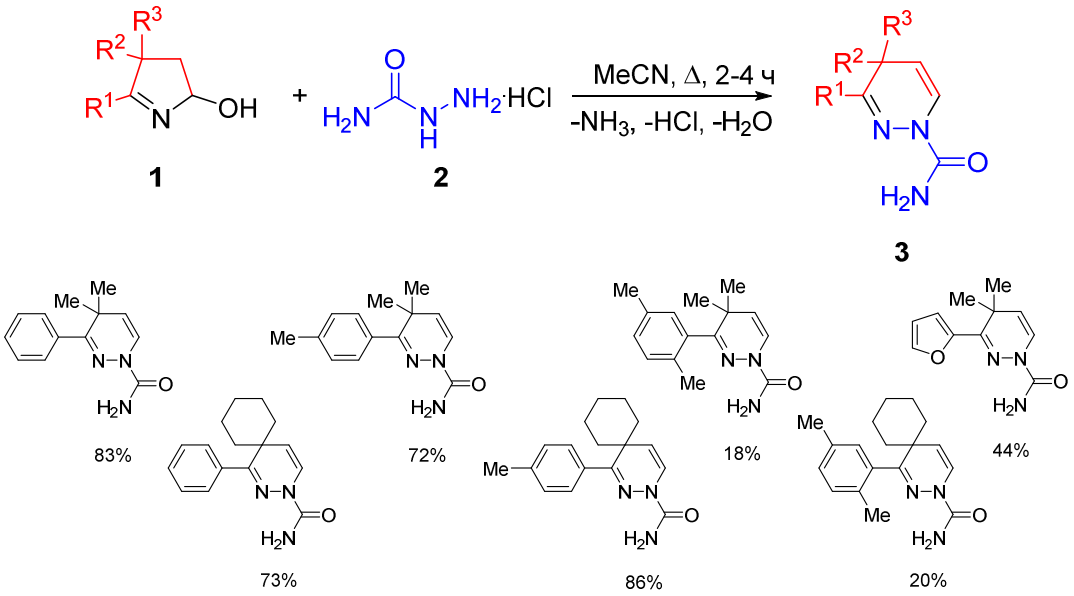
УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1,4-ДИГИДРОПИРИДАЗИНОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАРБОКСАМИДНОЙ ГРУППОЙ

Е.Е. Иванова, Д.А. Шабалин
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук, Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: shabalin.chemistry@gmail.com

Недавно мы обнаружили региоселективную кислотно-каталитическую рециклизацию 5-гидроксипирролинов (легко получаемых из *втор*-алкиларилкетоксимов и ацетилена в системе KOH/ДМСО [1,2]) под действием алкил-, арил- и гетарилгидразинов, завершающуюся сборкой 1,4-дигидропиридазинов [3]. В продолжение этих исследований мы изучили возможность сборки 1,4-дигидропиридазинов, функционализированных карбоксамидной группой.

Карбоксамидная функциональная группа является важнейшей структурной единицей живой материи (белки), а также востребована в органической и медицинской химии (около 25% современных фармацевтических препаратов содержат амидную функцию [4]).

Показано, что 5-гидроксипирролины **1** под действием гидрохлорида семикарбазида **2** (кипящий ацетонитрил, 2-4 ч) подвергаются рециклизации с образованием 1-карбоксамид-1,4-дигидропиридазинов **3** (выход 18-86%).



Разработанный метод открывает простой путь к редким 1,4-дигидропиридазинам, функционализированным карбоксамидной группой. Принимая во внимание важность карбоксамидной функциональной группы, полученные 1,4-дигидропиридазины представляют собой ценные прекурсоры новых фармацевтических препаратов и материалов для современных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00089.

Список литературы

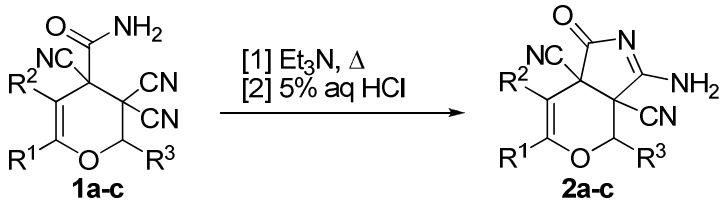
1. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Protsuk N.I., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. P. 3156.
2. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Trofimov B.A. *Tetrahedron* 2016. V. 72. P. 6661.
3. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Zolotareva E.E., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2017. P. 4004.
4. Ghose A.K., Viswanadhan V.N., Wendoloski J.J. *J. Comb. Chem.* 1999. V. 1. P. 55.

СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНО[3,4-*c*]ПИРРОЛА

М.Ю. Иевлев
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. О.В. Ершов
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова»,
РФ, 428015, Чебоксары, Московский проспект, 15
e-mail: hiliam@bk.ru

Производные пирано[3,4-*c*]пиррола обладают довольно редкой конденсированной гетероциклической системой. Несмотря на это, данный каркас входит в состав многих биологически активных веществ, а также соединений, перспективных для исследования их физиологического действия. Среди замещенных пирано[3,4-*c*]пирролов встречаются ингибиторы рецепторов тахикинина [1], антагонисты дофаминового рецептора D3 [2] и α_1-адренорецепторов [3]. Ключевым структурным элементом всех данных веществ является указанная гетероциклическая система.

Нами был разработан метод синтеза производных пирано[3,4-*c*]пиррола **2** на основе реакции внутримолекулярной гетероциклизации вицинальных заместителей в трицианозамещенных 3,4-дигидро-2*H*-пиран-4-карбоксамидах **1** [4]. Реакция протекает в присутствии основных катализаторов при непродолжительном нагревании, а также характеризуется хорошими выходами. Структура производных **2** была достоверно охарактеризована современными спектральными методами (ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия), а также подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.



R^1 = 4-Cl-C_6H_4, R^2 = *i*-Pr (**a**); R^1+R^2 = $(CH_2)_4$, R^3 = Ph (**b**);
R^1+R^2 = $(CH_2)_4$, R^3 = 4-OH-3-MeO-C_6H_3 (**c**);

Для синтезированных производных пирано[3,4-*c*]пиррола **2a-c** были проведены испытания цитотоксичности на 60 клеточных линиях различных неопластических заболеваний (рак центральной нервной системы, меланома, лейкемия, рак легких, рак толстой кишки, рак яичников, почек, а также предстательной и молочной желез). Цитотоксичность соединений тестировалась *in vitro* (10^{-5} M), жизнеспособность культур определялась спектрофотометрически и сравнивалась с контрольным образцом. В целом исследованные соединения продемонстрировали невысокую эффективность ингибирования жизнеспособности большинства клеточных линий, однако, соединение **2a** вызвало снижение до 57.14% роста культуры 57NCI-H522 (разновидность рака легких) по отношению к нормальному росту, а также способствовало небольшому подавлению клеточных линий лейкемии (RPMI-8226, CCRF-CEM, MOLT-4, HL-60(TB), K-562) до 77.20-83.24% от нормального роста.

Полученные результаты демонстрируют перспективность продолжения дальнейших исследований в области синтеза и изучения противоопухолевой активности различных функционализированных производных пирано[3,4-*c*]пиррола.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-127.2016.4.

Список литературы

1. Devita R. J., Jiang J., Mills. S. G., Young J. R. *US Patent* 20080108689.
2. Millan M. J., Buccafusco J. J., Loiseau F., et al. *Int. J. Neuropsychopharmacol.* 2010. V. 13. P. 1035.
3. Hancock A. A., Buckner S. A., Brune M. E., et al. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 2002. V. 300. P. 478.
4. Ievlev M. Yu., Ershov O. V., Vasil'ev A. N. et al. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. P. 1030.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСЕ [Ni{*m*-$F_3CC_6H_4NHC(S)NP(S)(OiPr)_2$}$_2$]

А.Ю. Исаев, Я.М. Чичигина, Д.А. Сафин
Институт Химии, Тюменский Государственный Университет,
625003, Российская Федерация, г. Тюмень, ул. Перекопская 15а
e-mail: a.y.isaev@utmn.ru

Синтез самособирающихся координационных соединений, основанный на нековалентных взаимодействиях играет ключевую роль в получении супрамолекулярных структур. Важной разновидностью таких взаимодействий являются C–H···M взаимодействия различного типа: агостическое, анагостическое и водородное [1–3].

Реакция депротонированной тиофосфорилированной тиомочевины *m*-$F_3CC_6H_4NHC(S)NHP(S)(OiPr)_2$ (**HL**) с $NiCl_2$ приводит к образованию Ni^{II} комплексов [Ni{*trans*-L-1,5-*S*,*S*′)$_2$] (**1**) и [Ni{*cis*-L-1,5-*S*,*S*′)$_2$] (**2**) (рис. 1) [4].

Рис. 1. Кристаллическая структура комплексов **1** (слева) и **2** (справа). Агостические связи показаны пунктирной линией. C = черный, H = серый, N = синий, F = салатовый, O = красный, P = бордовый, S = оранжевый, Ni = зеленый.

За счет межмолекулярных N–H···O водородных связей молекулы **2** образуют центросимметричные димеры, которые дополнительно стабилизированы π···π стекинговым взаимодействием между фениленовыми фрагментами (рис. 2). Дополнительная стабилизация обеих структур осуществляется за счет анагостических связей C–H···Ni.

Анализ молекулярной поверхности Хиршвальда показывает, что для обеих структур преобладающими являются межмолекулярные взаимодействия типа H···H, H···F, H···S и H···C (рис. 3).

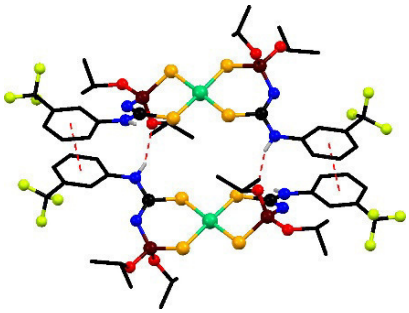


Рис. 2. Центросимметричный димер, образованный водородными и π···π связями в кристаллической структуре **2**.

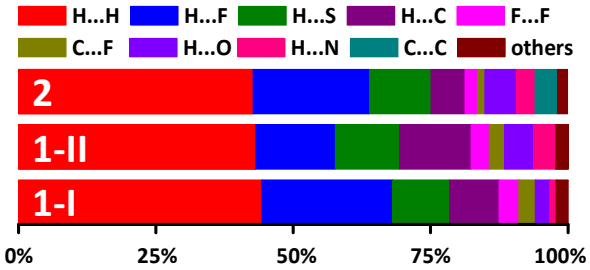


Рис. 3. Вклад межмолекулярных контактов в площадь поверхности Хиршвальда. Для комплекса **1** приведены данные для двух кристаллографически независимых молекул.

Список литературы

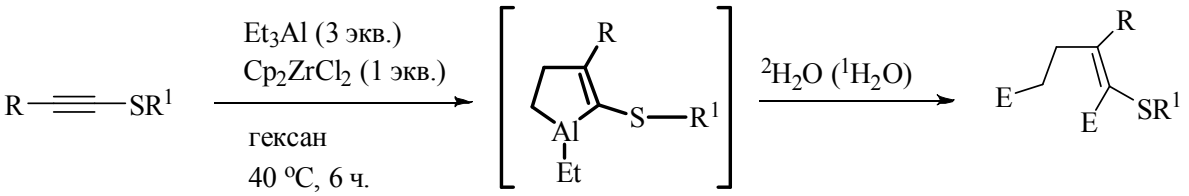
1. Y. Zhang, J.C. Lewis, R.G. Bergman, J.A. Ellman, E. Oldfield, *Organometallics*, **2006**, 25 (14), 3515–3519.
2. H.V. Huynh, L.R. Wong, P.S. Ng, *Organometallics*, **2008**, 27 (10), 2231–2237.
3. J. Saßmannshausen, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1919–1923.
4. D.A. Safin, M.G. Babashkina, A.Y. Isaev, K. Robeyns, Y. Garcia. *CrystEngComm*, submitted.

Cp_2ZrCl_2-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 1-АЛКИНИЛСУЛЬФИДОВ С ПОМОЩЬЮ Et_3Al

Р.Н. Кадикова, А.В. Вяткин, И.Р. Рамазанов, У.М. Джемилев
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
Россия, просп. Октября, 141, Уфа, Респ. Башкортостан, 450075
e-mail: kadikritan@gmail.com

Впервые о реакции нефункционализированных дизамещенных ацетиленов с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2, приводящую к образованию 1-этил-*Z*-2,3-дизамещенных алюминациклопентенов, было сообщено Джемилевым У.М. с сотрудниками в 1992 г. В данной работе изучено поведение сераорганических ацетиленовых соединений – 1-алкинилсульфидов в реакции Джемилева. Нами установлено, что реакция 1-алкинилсульфидов с 3 экв. Et_3Al в присутствии 20 мол. % Cp_2ZrCl_2 в среде гексана при 40 ºС за 6 часов приводит после гидролиза или дейтеролиза к региоселективному образованию 1-алкенилсульфидов **1** *Z*-конфигурации с выходом 57% - 73% (схема 1). Структура образующихся 1-алкенилсульфидов была установлена с помощью ^1H- и ^{13}C-ЯМР спектроскопии. Таким образом, нами впервые осуществлено Cp_2ZrCl_2-катализируемое циклоалюминирование замещенных 1-алкинилсульфидов с помощью Et_3Al.

Схема 1



2 **1**

Субстрат	R	R^1	E	Выход, %
1a	*c*-Pr	Bu	^2H	67
1b	*c*-Pr	Ph	^2H	79
1c	Bu	Bu	^2H	75
1d	Oct	Me	^2H	72
1**e**	Ph	Hept	^2H	65
1**f**	Hex	Ph	^2H	73
1**g**	Hex	Pr	^2H	62
1**h**	*p*-MeOPh	Pr	^2H	80
1**i**	Hex	*s*-Bu	^2H	66
1**j**	Oct	Me	^1H	71

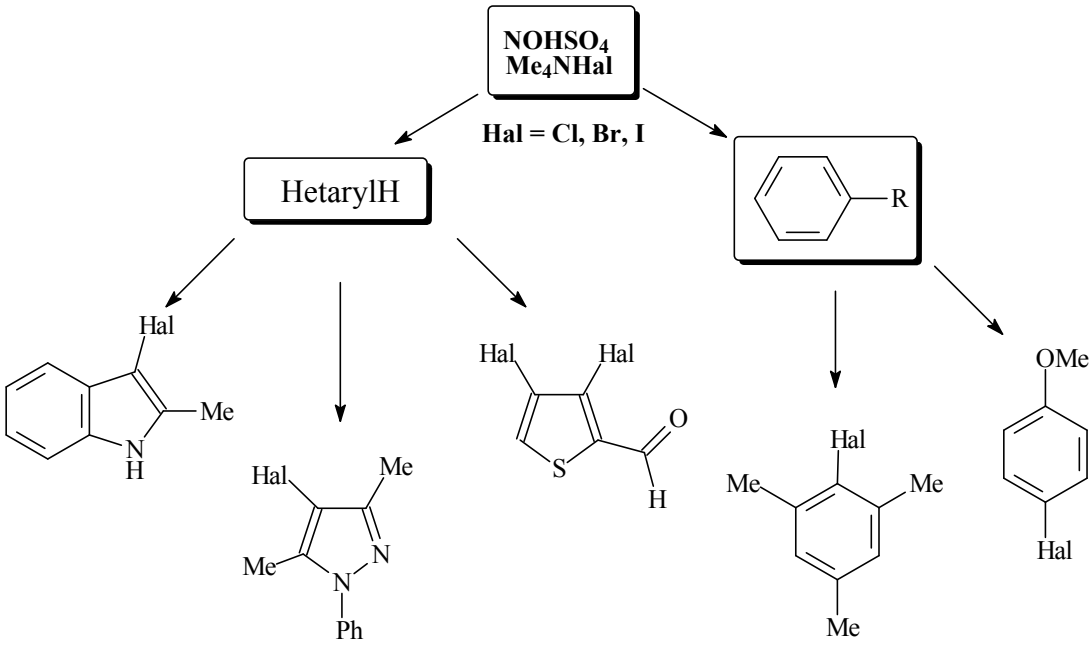
Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ 16-33-60167 мол_а_дк., 18-03-00817 А.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БЕНЗОИДНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

Г.Л. Каретников, С.В. Гуторова, А.И. Комаров
Научный руководитель – канд. хим. наук, с.н.с. О.Б. Бондаренко
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3
e-mail: krestraj00796@yandex.ru

Введение атома галогена в молекулу органического соединения открывает широкие синтетические возможности для его дальнейшей функционализации. Сюда относятся реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов, успешно применяемые для синтеза замещенных гетероароматических соединений, а также реакции кросс-сочетания, в которых галоген можно заменить на любой алифатический или ароматический радикал посредством катализа комплексами переходных металлов. В реакциях кросс-сочетания наибольшее применение находят иодарены, поскольку замещение иода происходит наиболее успешно в таких превращениях. В настоящее время предложено достаточное количество галогенирующих систем, однако, исследования в этой области не прекращаются, поскольку не существует каких-то универсальных галогенирующих реагентов, подходящих для любых типов ароматических/гетероароматических соединений.

Нами предложена интересная и перспективная система – $NOHSO_4/NMe_4Hal$ – для введения галогенов (хлор, бром, иод) в гетероароматические и бензоидные соединения. Настоящая система опробована на разнообразных субстратах и позволяет осуществлять как бромирование, так и хлорирование, а также иодирование соединений. Показано, что она может успешно применяться для электродонорных ароматических и гетероароматических систем.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01109.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В АПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

В.А. Кокорекин, К.Р. Митина
Научный руководитель – д-р хим. наук А.С. Мендкович
ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: asm@free.net

Окислительно-восстановительные реакции являются эффективным способом активации органических молекул, т.к. образующиеся в результате переноса электрона ион-радикалы обладают более высокой реакционной способностью, чем исходная молекула [1]. В частности, анодное окисление аренолов рассматривается как перспективный метод функционализации ароматического ядра [2]. Изучению этого процесса посвящено значительное число работ, однако, в большинстве из них электроокисление проводились в водной среде, хотя с точки зрения органического синтеза более перспективным представляется использование неводных растворителей.

Процесс анодного окисления аренолов был исследован нами электроаналитическими методами на примере окисления фенола (**1**). Путем сопоставления функций отклика указанных методов с полученными методом численного моделирования было установлено, что общий механизм процесса отвечает классической схеме ECE, осложненной реакцией образования димерного продукта. При этом образование димерного продукта происходит не вследствие димеризации (реакция A) катион-радикалов (**2**), а в результате сочетания катиона (**3**) с нейтральной молекулой фенола (реакция B) (рис. 1).

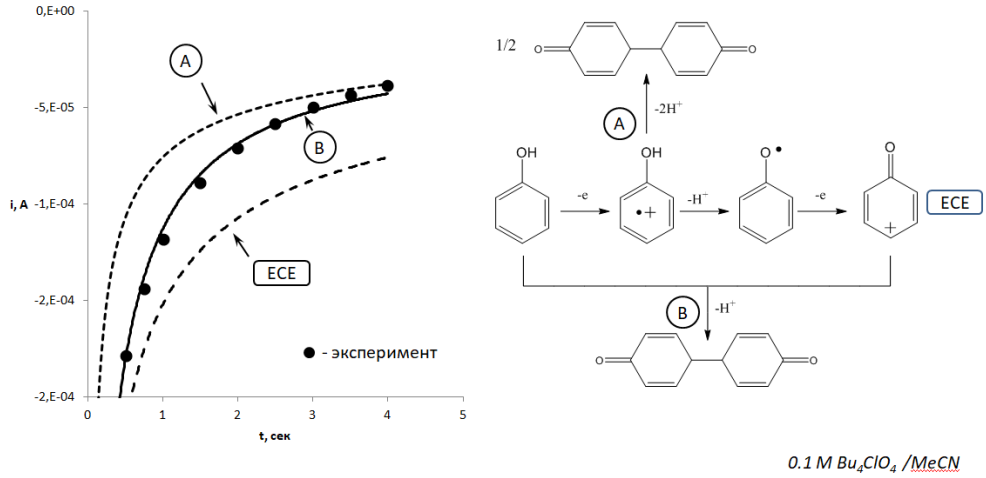


Рис. 1.

Таким образом, при использовании электроокисления для функционализации аренолов следует учитывать, что реакцией сочетании с используемым нуклеофилом будет конкурировать реакция сочетания B. Однако, в случае фенола константа скорости этой реакции относительно невелика ($k = 400\ M^{-1}c^{-1}$). Последнее позволяет ожидать, что с ней смогут конкурировать реакции других нуклеофилов. Действительно, данные циклической вольтамперометрии показывают, что при использовании в качестве нуклеофила флуоренона реакция последнего с **3** доминирует.

Список литературы

1. Русаков А.И., Мендкович А.С., Гультяй В.П., Орлов В.Ю. Структура и реакционная способность органических анион_радикалов. М.: Мир, 2005. 294 с.
2. Quideau, S., L. Pouységu, and D. Deffieux. "Chemical and electrochemical oxidative activation of arenol derivatives for carbon-carbon bond formation." *Current Organic Chemistry* 8, no. 2 (2004): 113-148.

Cu(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ N,N'-ДИАРИЛИРОВАНИЕ И N,N'-ДИГЕТЕРОАРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИОКСАДИАМИНОВ

М.С. Ляхович
Научные руководители: д-р хим. наук А.Д. Аверин, д-р хим. наук, акад. РАН И.П. Белецкая
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Россия, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3
e-mail: lyakhovich.chem@gmail.com

В данной работе исследовано арилирование и гетероарилирование ряда полиоксадиаминов иодбензолом и его производными, содержащими электроноакцепторные заместители, а также 2- и 3-иодпиридинами, с целью синтеза продуктов N,N'-диарилирования, представляющих интерес в качестве перспективных физиологически активных соединений.

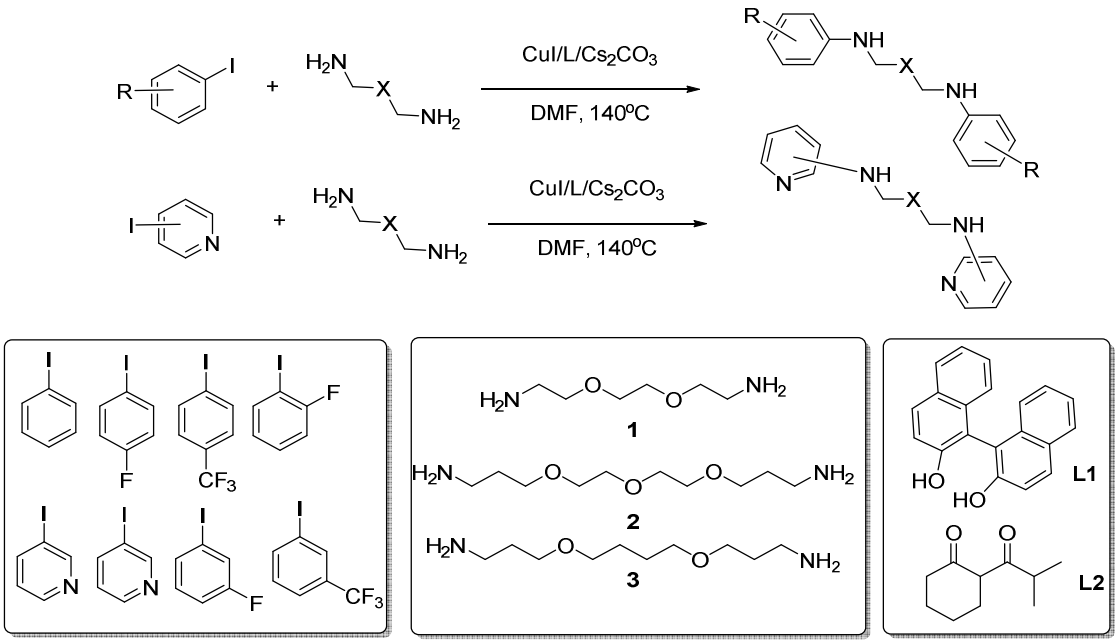


Схема 1. Cu(I)-катализируемое N,N'-ди(гетеро)арилирование полиоксадиаминов

Все реакции проводили, используя 2.5 экв. арилиодидов или гетероарилиодидов, в качестве источника одновалентной меди использовали CuI, в качестве лигандов – 1,1'-би-2-нафтол (**L1**) и 2-(изобутирил)циклогексанон (**L2**). Реакции осуществляли в присутствии основания Cs_2CO_3, в качестве растворителя использовали DMF (при 140 ºC).

При введении в реакцию 2- и 3-иодпиридинов использовалась только каталитическая система CuI/L2, ввиду лучших выходов при ее применении в других реакциях с гетероарилгалогенидами [1]. Наилучшие результы были получены для 3-иодпиридина в реакции с амином **2**, максимальные выходы достигали 72%. Было обнаружено, что в реакциях с арилиодидами каталитические системы CuI/L1 и CuI/L2 дают близкие выходы в реакционной смеси. Разброс выходов велик, лучшие результаты достигнуты в реакциях наиболее активных 4-фтор и 4-(трифторметил)иодбензолов с диамином **1.** Хроматорграфическое выделение продуктов затруднено и приводит к снижению выходов по сравнению с выходами в реакционной смеси. Максимальные выходы продуктов N,N'-диарилирования после хроматографического выделения достигали 36%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03- 00888.

Список литературы

1. Cu(I)-catalyzed hetarylation of natural di- and polyamines with halopyridines / S. P. Panchenko, A. D. Averin, M. S. Lyakhovich et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2017, **66**, P. 1611–1617

1-(3,3-ДИЭТОКСИПРОПИЛ)-1-(ДИГЕКСИЛФОСФОРИЛМЕТИЛ)-3-ФЕНИЛМОЧЕВИНА В СИНТЕЗЕ 3-ФЕНИЛ-4-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-2(1Н)-ОНОВ

К.В. Матылицкий[1,2], Л.И. Вагапова[1], А.Р. Бурилов[1], М.А. Пудовик[1]
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. А.Р. Бурилов
[1] *ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,*
Россия, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8
[2]*ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,*
Россия, 420015, Казань, ул. К..Маркса, 68
e-mail: k93box@mail.ru

Известно, что скелет дигидро- и тетра-гидропиримидин-2-она входит в состав некоторых природных соединений, обладающих различными биологическими свойствами [1,2]. Введение в структуру пиримидин-2-онов фосфорильной группы может привести к усилению биологической активности этих молекул.

Нами впервые разработан метод синтеза фосфорсодержащих 3-фенил-4-арилзамещенных тетрагидропиримидин-2(1Н)-онов, основанный на кислотно-катализируемой конденсации 1-(3,3-диэтоксипропил)-1-((дигексилфосфорил)метил)-3-фенилмочевины 2 с пирогаллолом и 2-метилрезорцином. β-уреидоацеталь 2 был получен нами впервые взаимодействием фосфорилированного β-аминоацеталя 1, полученного по разработанной нами ранее методике [3] с фенилизоцианатом (рис. 1).

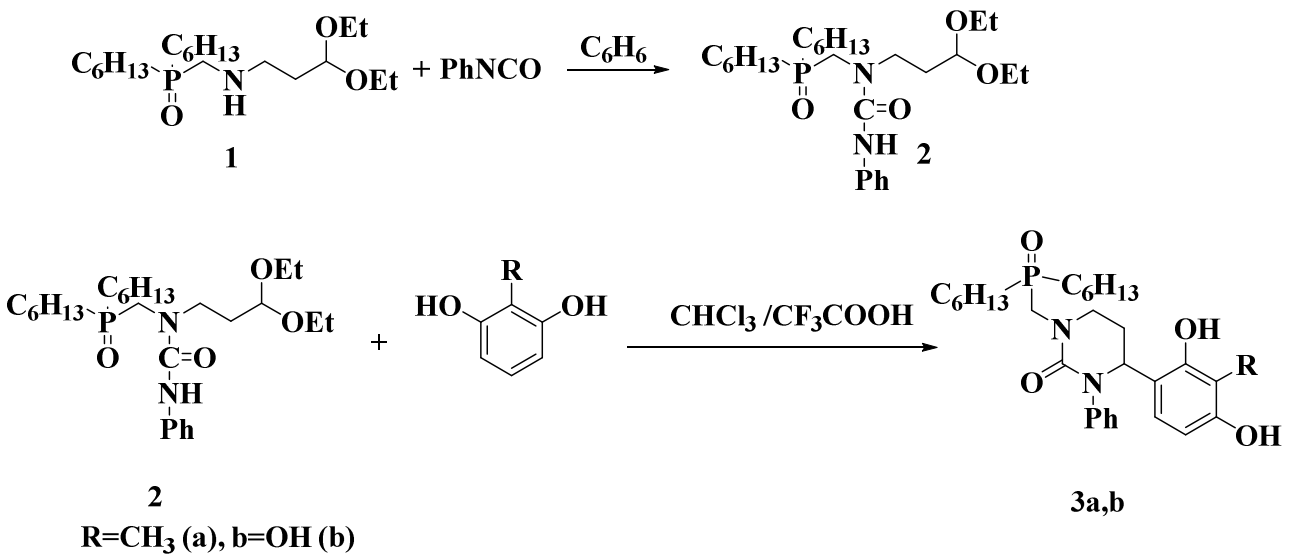


Рис. 1. Синтез фосфорсодержащих 3-фенил-4-арилзамещенных тетрагидропиримидин-2(1Н)-онов

Строение полученных продуктов подтверждено методами ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160004

Список литературы

1. Stefani H.A., Oliveira C.B., Almeida C.M., Pereira P., Braga R.C., Cella R., Borges V.C., Savegnago L., Nogueira C.W. *Eur. J. Med. Chem.* 2006. V.41. P.513.
2. Chhillar A.K., Arya P., Mukherjee C., Kumar P., Yadav Y., Sharma A.K., Yadav V., Gupta J., Dabur R., Jha H.N., Watterson A.C., Parmar V.S., Prasad A.K., Sharma G.L. *Bioorg. Med. Chem.* 2006. V.14. P.973.
3. Vagapova L.I., Amirova L.R., Burilov A.R., Garifzyanov A.R. Pudovik M.A., Kharlampidi Kh.E. *Russ J Org Chem* 2014. V. 50. P.778.

СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1-*C*]МОРФОЛИН-2-ОНОВ ПУТЁМ РЕАКЦИИ НОВОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО АНГИДРИДА С АЛЬДЕГИДАМИ

А.О. Павлов, М.Е. Чижова
Научный руководитель – канд. хим. наук О.Ю. Бакулина
Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.

Наиболее известная реакция между альдегидами и ангидридами – конденсация Перкина. Она протекает при действии основания, а продуктами являются β-акриловые кислоты (рис. 1).

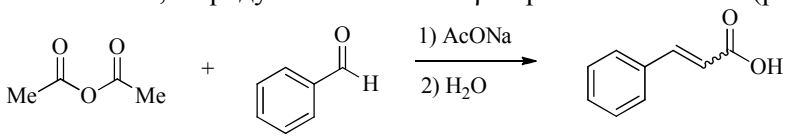


Рис. 1. Реакция Перкина

В середине прошлого века было показано, что взаимодействие гомофталевого ангидрида, циклического ангидрида гомофталевой кислоты, с альдегидами приводит к полизамещённым лактонам [1]. Эта реакция также происходит в присутствии основания, как конденсация Перкина (рис. 2).

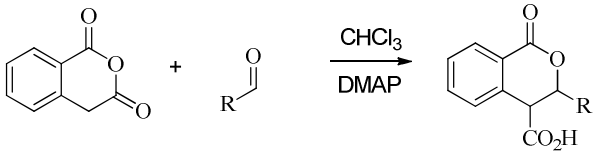


Рис. 2. Реакция гомофталевого ангидрида с альдегидами

Примерно в это же время Кастаньоли и Кушман активно изучали взаимодействие циклических ангидридов дикарбоновых кислот – гомофталевой и янтарной, с иминами, приводящее к полизамещённым лактамам (рис. 3) [2,3]. Эта реакция активно изучается в настоящий момент в том числе в нашей научной группе.

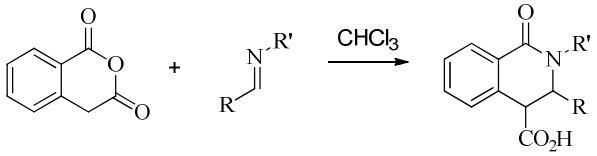


Рис. 3. Реакция Кастаньоли-Кушмана

Недавно в нашей лаборатории был получен новый ангидрид **1**, аннелированный с пиррольным циклом. В реакции Кастаньоли-Кушмана он проявил высокую активность, близкую к активности гомофталевого ангидрида. Поэтому мы решили ввести ангидрид **1** в реакцию с альдегидами (рис. 4). По результатам скрининга оптимальным основанием был выбран Et_3N, а растворителем - дихлорэтан. Также было показано, что реакция проходит при комнатной температуре за 1 час.

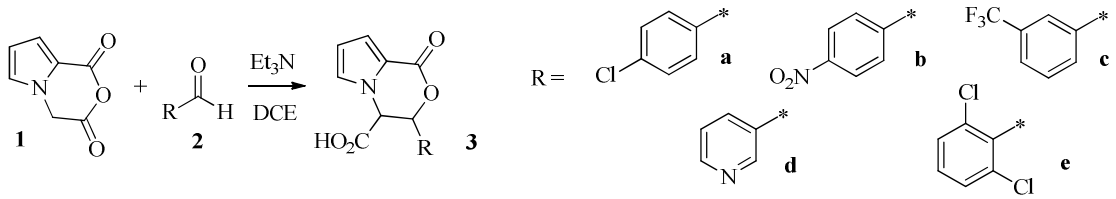


Рис. 4. Реакция ангидрида **1** с альдегидами

Лактоны **3** были получены с умеренными выходами в виде диастереомерных смесей с соотношением изомеров ~ 3:1. Также был выделен продукт раскрытия лактонного цикла, аналогичный продукту конденсации Перкина. В ходе исследования выяснилось, что альдегиды, содержащие донорные или алкильные заместители не вступают в реакцию с ангидридом **1**.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ номер 18-33-00758.

Список литературы

1. Nozawa K., Yamada M., Tsuda Y., Kawai K., Nakajima S. *Chem.Pharm.Bull*. 1981. V. 29. P. 3486.
2. Neal Castagnoli Jr. *J. Org. Chem.* 1969. V. 34 (10). P. 3187
3. Cushman M., Neal Castagnoli Jr. *J. Org. Chem.* 1977. V. 36 (22). P. 3404.

α-БРОМЕНОНЫ В РЕАКЦИЯХ С 1,3-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

А.Н. Потороченко[1], А.Р. Романов[2]
[1] *Иркутский государственный университет, химический факультет,*
Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, д.126
[2] *Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,*
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, д.1
e-mail: weetly.a@yandex.ru

Азотсодержащие гетероциклы являются структурными фрагментами молекул многих природных соединений и лекарственных препаратов. В последнее время наблюдается стремительно растущий интерес к азагетероциклам, содержащим атом фтора или трифторметильную группу. Известно, что фторсодержащие заместители, как правило, усиливают биологическую активность исходного соединения за счёт повышения липофильности и устойчивости к метаболическим процессам. Поиск эффективных подходов к CF_3-содержащим азагетероциклам вызван потребностью создания новых и модификации уже существующих лекарственных средств и материалов на их основе.

Из всех методов синтеза соединений такого типа наиболее привлекательным является синтонный подход, который использует уже готовые CF_3-содержащие строительные блоки. В качестве таких синтонов хорошо зарекомендовали себя трифторметил(*α*-бромалкенил)кетоны. Их взаимодействие с бидентатными нуклеофилами открывает простой однореакторный путь к фторированным гетероциклам [1].

Мы показали, что взаимодействие CF_3-*α*-бромeнонов **1** с 1,3-бинуклеофилами **2** завершается образованием CF_3-содержащих производных пиримидина **3** и имидазола **4** (схема 1). Подобраны оптимальные условия для селективной сборки каждого из гетероциклов.

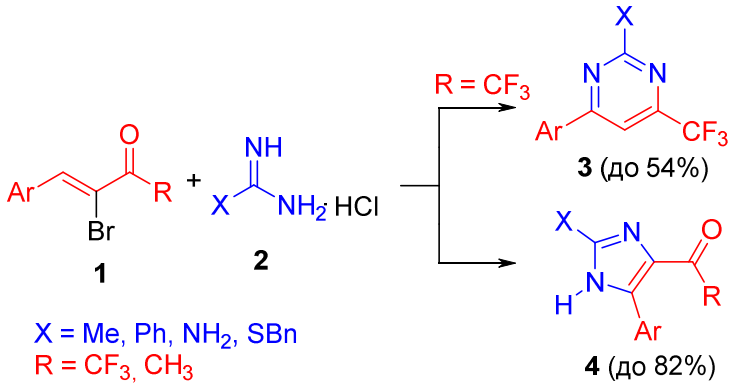


Схема 1. Взаимодействие CF_3-*α*-бромeнонов **1** с 1,3-N,N-бинуклеофилами **2**.

Для выявления роли CF_3-группы нами было также изучено взаимодействие производных мочевины с нефторированными кетонами. Последние вступают в эту реакцию, давая только ацилимидазолы, что согласуется с литературными данными [2].

В обоих случаях сборка гетероцикла инициируется аза-реакцией Михаэля; последующая внутримолекулярная конденсация с участием карбонильного атома углерода замыкает шестичленный цикл, а элиминирование молекулы HBr приводит к образованию пиримидина. В случае, когда происходит предпочтительное внутримолекулярное замещение атома брома вторым нуклеофильным центром, образуется имидазольный цикл. Реакции CF_3-*α*-бромeнонов с производными мочевины являются простым подходом к производным пиримидина и имидазола – основных структурных компонентов азотистых оснований и важнейших фармакофоров.

Список литературы

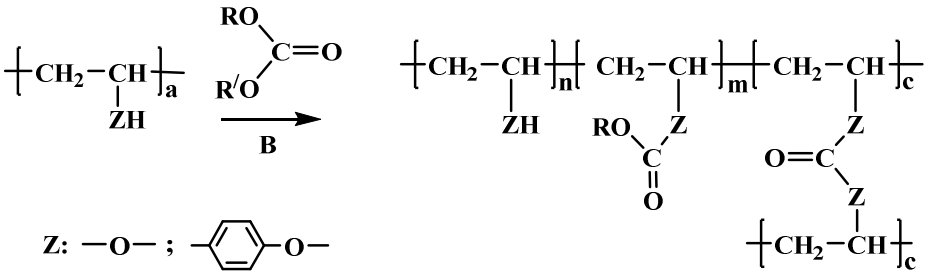
1. A. Yu. Rulev, A. R. Romanov. Unsaturated polyfluoroalkyl ketones in the synthesis of nitrogen-bearing heterocycles. *RSC Advances* **2016**, *6* (3), 1984-1998.
2. A. Marsura, C. Luu-Duc; G. Gellon. *Synthesis* **1985**, *5*, 537-541.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДИАЛКИЛКАРБОНАТАМИ

А.М. Семенова, А.В. Пестов
Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, д. 22/20
e-mail: sam@ios.uran.ru

Полимеры используются практически во всех областях современной жизни человека. На их основе получают строительные материалы, медицинские материалы (имплантаты), ткани, лекарственные средства, оптические материалы, пленки различного назначения, конструкционные материалы и т.д. [1]. Благодаря высокой химической активности, например полиспиртов (целлюлоза, поливиниловый спирт, поливинилфенол) [2], химическое модифицирование полимеров является перспективным направлением и необходимым инструментом химии новых органических материалов, поскольку позволяет синтезировать полимеры с заданным комплексом свойств с целью возможного применения изделий в новых специфических областях и заменять используемые полимеры на новые с улучшенными эксплуатационными свойствами [3].

С целью получения полимеров, содержащих в боковой цепи карбонатную функциональную группу, поливиниловый спирт и поли-(4-винилфенол) подвергали реакции карбметоксилирования диметилкарбонатом в присутствии основных катализаторов.



R=R/= CH_3; R=R/= $CH_2(CF_2)_3CF_2H$; R= CH_2CH_3, R/= $CH_2(CF_2)_3CF_2H$

Таблица. Результаты переэтерификации диметилкарбоната

Z	Основание - B	n	m
—O—	CH_3ONa	0.84	0.16
—C6H4—O—	CH_3ONa	0.63	0.37
	Et_3N	0.66	0.34
	Имидазол	0.44	0.56
	4-диметиламинопиридин	0.48	0.52
	1,8-диазобициклоундецен	0.54	0.46

Состав и строение полученных соединений охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопией. Максимальная степень карбметоксилирования достигнута при использовании в качестве основания имидазола. Для повышения степени карбалкоксилирования поливинилового спирта и поливинилфенола были проведены реакции со фторсодержащими диалкилкарбонатами: бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонатом и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилэтилкарбонатом. В обоих случаях в результате получили сшитый продукт. Сведения о карбметоксилированных полимерах в литературе практически отсутствуют. В связи с этим исследования реакций карбалкоксилирования поливинилового спирта и поливинилфенола диалкилкарбонатами (в том числе фторсодержащими) являются актуальными и позволяют разработать метод получения пленкообразующих полимеров нового типа.

Список литературы

1. Свиридов Е.Б. Книга о полимерах. Свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Е.Б. Свиридов, В.К. Дубовый // 2-е издание. Архангельск САФУ, 2016. 10-20 с.
2. Yamaguchi M. J. Org. Chem. / M. Yamaguchi. M. Arisawa, K. Omata, K. Kabito, M. Hirama, T. Uchimar // 1998, V.63, 7298-7305 pp.
3. Энциклопедия полимеров: (в 3 т.) / ред-кол.: В.А. Каргин (гл. ред.) — М.: Советская энциклопедия, 1972.

ХЕМОСЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АМИНОФЕНОЛОВ СИСТЕМОЙ ВТОРИЧНЫЙ ФОСФИНСЕЛЕНИД/CCl_4/Et_3N

А.А. Тележкин, П.А. Волков, К.О. Храпова
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: telezhkin@irioch.irk.ru

Аминофенолы являются ключевыми структурными единицами известных лекарственных препаратов, таких как панадол (жаропонижающее и анальгетическое средство), противотуберкулезный препарат ПАСК (*пара*-аминосульфокислота) и др. Кроме того, аминофенолы востребованы как строительные блоки в синтезе, например, бензоксазолов и красителей.

Однако набор функциональных, в том числе фосфорорганических, производных аминофенолов ограничен, что обусловлено недостатком доступных методов синтеза подобного класса соединений. Следует также отметить, что сведения о синтезе селенофосфорорганических производных аминофенолов в литературе отсутствуют.

На примере вторичных фосфинселенидов нами впервые реализована реакция окислительного фосфорилирования аминофенолов вторичными фосфинхалькогенидами в системе CCl_4/Et_3N и получены первые данные о хемоселективности изучаемого процесса.

Оказалось, что окислительное кросс-сочетание исходных реагентов протекает в мягких условиях (50-52 °C, мольное соотношение вторичный фосфинселенид : аминофенол = 1 : 1, система CCl_4/Et_3N) хемоселективно (т.е. с участием только OH-функции аминофенола) и приводит к соответствующим аминофениловым эфирам диорганилселенофосфиновых кислот, выход которых составляет 70-80% (схема 1).

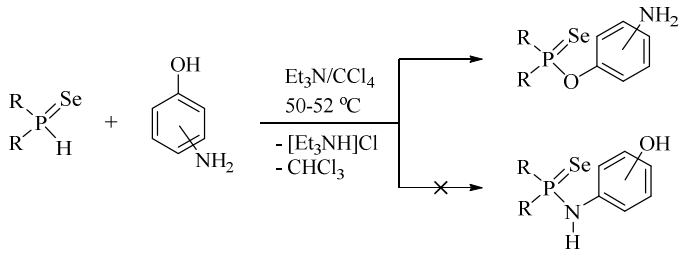


Схема 1.

Высокая хемоселективность этой реакции сохраняется и при использовании двукратного избытка вторичного фосфинселенида по отношению к аминофенолу: продуктов окислительного кросс-сочетания по аминогруппе, также как продуктов дизамещения (*N*,*O*-производных селенофосфиновой кислоты) в аналогичных условиях (50-52 °C, CCl_4/Et_3N) не наблюдалось.

Вторичные фосфинселениды как стартовые соединения легко получаются по оригинальной реакции Трофимова-Гусаровой [1] на основе элементного фосфора и арилэтенов.

Таким образом, получена фундаментальная информация о хемонаправленности реакции окислительного фосфорилирования аминофенолов системой вторичный фосфинселенид/CCl_4/Et_3N и синтезировано новое семейство функциональных аминофениловых эфиров диорганилселенофосфиновых кислот – перспективных прекурсоров лекарственных препаратов, строительных блоков для элементоорганического синтеза, а также лигандов для дизайна металлокомплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00120 мол_а).

Список литературы

1. Trofimov, B.A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free ‘green’ organophosphorus chemistry / B.A. Trofimov, N.K. Gusarova // Mendeleev Commun. – 2009. – Vol. 19. – N 6. – P. 295-302.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5,7-ДИНИТРОХИНОЛИНА

И.И. Устинов, Н.В. Хлытин, И.В. Шахкельдян
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Ю.М. Атрощенко
ФГБОУ ВО Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
Россия, 300026, Тула, проспект Ленина, 125
e-mail: bai2688@yandex.ru

Многочисленные литературные данные показывают, что 5,7-динитрохинолин является достаточно труднодоступным соединением, в связи, с чем и малоизученной молекулой [1-3].

Недавно был описан способ получения 5,7-динитрохинолина **(2)** восстановлением 8-хлор-5,7-динитрохинолина **(1)** KI в среде уксусной кислоты (рис. 1) [4].

В отличие от предложенного способа мы кипятили 8-хлор-5,7-динитрохинолин в ледяной уксусной кислоте в присутствии пятикратного избытка иодида калия в течение 4 часов. По окончании реакции полученную смесь выливали в раствор тиосульфата натрия, который окисляет выделяющийся в процессе молекулярный йод, что приводит к образованию 5,7-динитрохинолина высокой степени чистоты с выходом 91%.

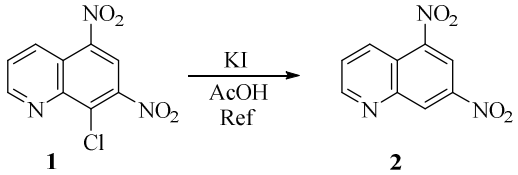


Рис. 1. Схема синтеза 5,7-динитрохинолина.

5,7-Динитрохинолин проявил достаточно высокую реакционную способность в реакции с О-нуклеофилом, в качестве которого нами использован метоксид-анион. Как показали исследования, реакция не является региоселективной, протекает одновременно по C^6 и C^8 атомам углерода. Состав реакционной системы по окончании реакции по данным ЯМР-спектроскопии представляет собой смесь трех веществ **(3)** (рис. 2).

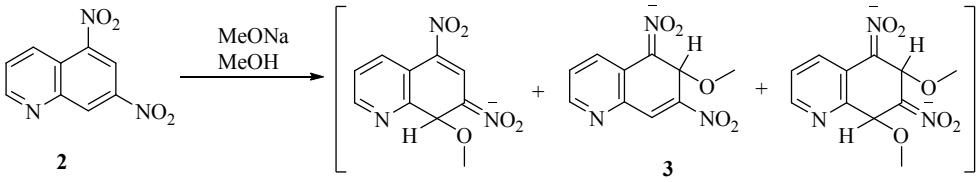


Рис. 2. Схема реакции 5,7-дintрохинолина с метокси-анионом.

Неожиданное направление принимает данная реакция если ее проводить с использованием гипохлорита натрия, который порциями добавляют к нагретой до 50 ^{0}C спиртовой смеси 5,7-динитрохинолина и гидроксида калия – после охлаждения выпадает белый осадок 5,7-дихлор-6,8-диметоксихинолина **(4)** (рис. 3).

В ИК-спектре синтезированного соединения отсутствуют характеристические полосы колебаний NO_2-групп.

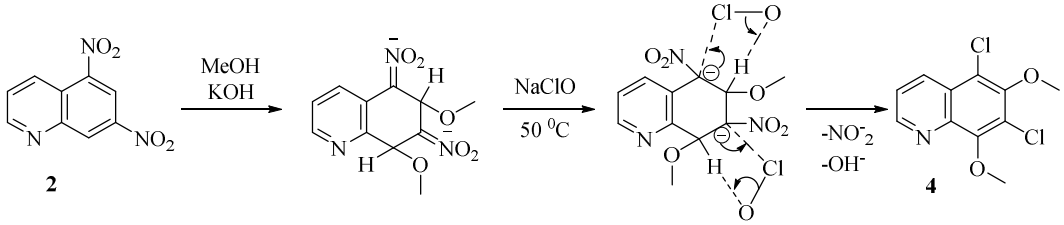


Рис. 3. Схема синтеза 5,7-дихлор-6,8-диметоксихинолина.

Список литературы

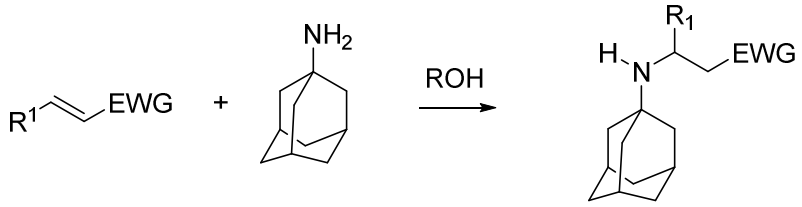
1. Wozniak M, Baranski A, Nowak K, *J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P 5643.
2. Kaufmann A, Hussy H, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. 1908. V. 41. P. 1735.
3. Kramer T, Claus A, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1885. V. 18, P. 1243.
4. Starosotnikov A.M., Nikol'skiy V,V., et al. *Asian J. Org. Chem.* 2016. V. 5. P. 685.

НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ С АДАМАНТИЛАМИНОМ

А.И. Федотова, А.Р. Романов
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033, Россия;
e-mail: romanov@irioch.irk.ru

Сопряжённое присоединение азотцентрированных нуклеофилов к электронодефицитным алкенам (аза-реакция Михаэля) – кратчайший путь к *β*-аминокарбонильным соединениям, включая производные *β*-аминокислот, которые являются ценными промежуточными продуктами для синтеза азотсодержащих биологически активных веществ и лекарств. Отличительной особенностью этой реакции является использование легкодоступных и недорогих исходных реагентов. Кроме того, она часто инициирует домино-превращения, завершающиеся образованием гетероциклического ядра (аза-MIRC реакции). Однако в некоторых случаях присоединение аминов к активированным алкенам протекает с трудом. Это относится как к акцепторам Михаэля, содержащим интернальную двойную связь, так и к аминам, имеющим стерически затруднённый атом азота. Цель работы – разработать удобный и простой метод синтеза *β*-аминокарбонильных соединений на основе реакции стерически затруднённых аминов с *α*,*β*- и *α*,*β*,*δ*,*γ*-ненасыщенными карбонильными соединениями, а также показать возможность его использования при сборке аза-гетероциклов.

В качестве нуклеофила был выбран адамантиламин, являющийся известным фармакофором. Установлено, что адамантиламин легко присоединяется к терминальным акцепторам Михаэля, тогда как их аналоги, имеющие интернальную двойную связь, реагируют с ним только при высоком давлении (схема 1).



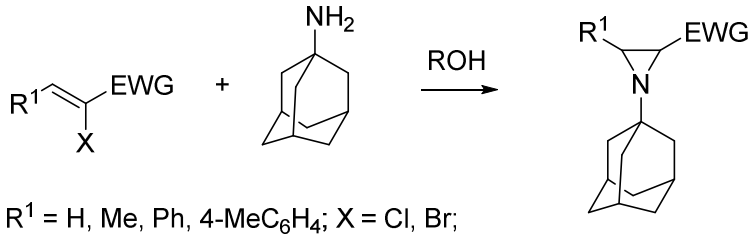
R^1 = H, Me, Ph, Ph-CH=CH

EWG = CO_2Me, C(O)Me, $C(O)CF_3$, SO_2Ph, CN

28-92%

Схема 1.

При введении адамантиламина в реакцию с *α*-галогенированными непредельными карбонильными соединениями были получены функционально замещённые азиридины. При этом терминальные акцепторы Михаэля вступали в реакцию уже при атмосферном давлении, тогда как их интернальные аналоги реагировали лишь в гипербарических условиях (схема 2).



R^1 = H, Me, Ph, 4-MeC_6H_4; X = Cl, Br;

EWG = CO_2Me, C(O)Me, $C(O)CF_3$, CN

39-82%

Схема 2.

Обсуждаются механизмы реакций и стереохимия полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00119).

СИНТЕЗ *N*-СЕЛЕНОФОСФИНАТОВ ИЛИ *N*,*O*-ДИСЕЛЕНОФОСФИНАТОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЕМ АМИНОСПИРТОВ С ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНСЕЛЕНИДАМИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ CCl_4/Et_3N

К.О. Храпова, П.А. Волков, А.А. Тележкин
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: khrapova@irioch.irk.ru

Окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с HN- или HO-соединениями, протекающее в системе CCl_4/Et_3N, активно разрабатывается в последние годы [1] как удобный метод синтеза амидов или эфиров халькогенофосфиновых кислот – востребованных биологически активных соединений и прекурсоров важных лекарственных средств, включая противоопухолевые. В то же время фундаментальный вопрос о хемоселективности окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с полифункциональными соединениями, содержащими одновременно HN- и HO-группы до настоящей работы оставался открытым.

Здесь на примере реакции вторичных фосфинселенидов с 2-аминоэтанолом мы впервые показали, что при эквимольном соотношении реагентов их кросс-сочетание протекает хемоселективно в мягких условиях (50–52 °C, Et_3N/CCl_4) и приводит исключительно к амидам селенофосфиновой кислоты **1** с выходом до 89% (схема 1). Возможные *O*-эфиры селенофосфиновой кислоты **2**, равно как и соответствующие *N*,*O*-диселенофосфинаты **3** в этих условиях не образуются (схема 1).

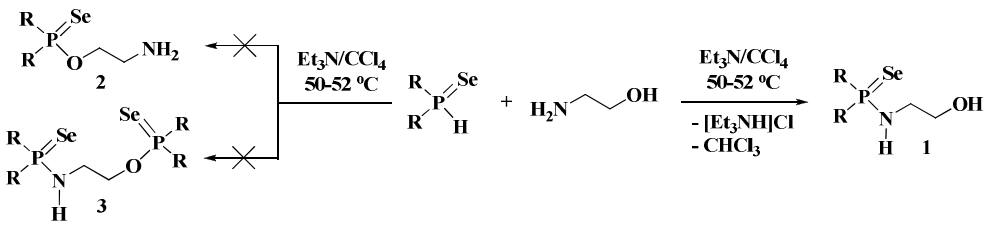


Схема 1

Однако изменение соотношения исходных реагентов (вторичный фосфинселенид : 2-аминоэтанол = 2:1) позволяет в тех же условиях (50–52 °C, Et_3N/CCl_4) осуществить окислительное кросс-сочетание одновременно по обеим функциональным группам 2-аминоэтанола и получить *N*,*O*-диселенофосфинаты **3** с выходом 89–92% (схема 2).

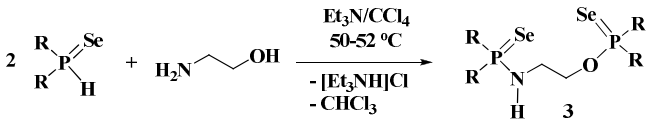


Схема 2

Исходные вторичные фосфинселениды являются сейчас доступными соединениями, поскольку легко получаются из красного фосфора и стиролов по реакции Трофимова-Гусаровой [2].

Таким образом, изучена реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинселенидов с 2-аминоэтанолом в системе Et_3N/CCl_4, приводящая, в зависимости от соотношения исходных реагентов, либо к амидам диорганилселенофосфиновой кислоты, либо к соединениям двойного селенофосфорилирования аминоэтанола, содержащим амидную и эфирную группы одновременно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00120 мол_а).

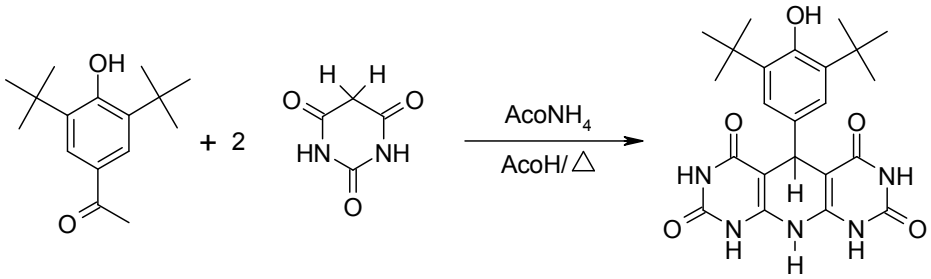
Список литературы

1. Volkov, P.A. Oxidative coupling of hydroxy- or aminoazobenzenes with secondary phosphine chalcogenides: Towards new media-responsive molecular switches / P.A. Volkov, K.B. Petrushenko, N.I. Ivanova, K.O. Khrapova, L.I. Larina, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // Tetrahedron Lett. – 2017. – Vol. 58. – P. 1992–1995.
2. Trofimov, B.A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free ‘green’ organophosphorus chemistry / B.A. Trofimov, N.K. Gusarova // Mendeleev Commun. – 2009. – Vol. 19. – N 6. – P. 295–302.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ПИРИДОПИРАНА ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА

А.А. Цавкилова, Е.А. Чигорина, Д.И. Егоров
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Т.М. Чигорина
ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова»,
Россия, 362025, Владикавказ, Ватутина, 46
e-mail: tchigorina@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию реакции конденсации пространственно-затрудненного фенола с барбитуровой кислотой (СН-кислотой). Конденсацией (по Ганчу) 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксибензальдегида с барбитуровой кислотой при соотношении реагентов 1:2 (уксусная кислота : ацетат аммония), получено новое соединение, относящиеся к функциональным производным декагидроакридиндиона (**1**) (схема 1), а именно дека-(окта)гидроазаакридинам тетрациклического строения.

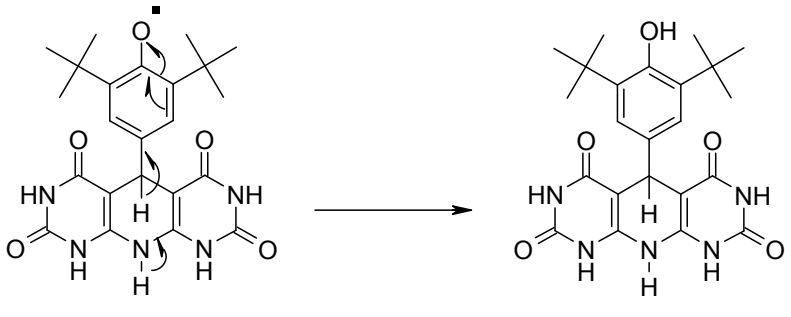


(**1**)

Схема 1.

Анализ электрохимических данных показал, что Red-Ox реакции синтезированного соединения (**1**) укладываются в классический механизм ECE, включающий стадии образования малостабильного катион-радикала, его депротонирование до феноксильного радикала и последующая стадия окисления до метиленхинона.

Химическое окисление соединения (**1**) диоксидом свинца в бензоле (в атмосфере аргона), обработка реакционной смеси и анализ выделенного продукта, показал наличие октагидроакридиндиона (**2**) – продукта дегидрирования гетероциклического кольца феноксильным радикалом по предполагаемой схеме (схема 2).



(**2**)

Схема 2.

Показано, что реакция конденсации барбитуровой кислоты с ароматическими альдегидами, в зависимости от соотношения реагентов, приводит к образованию арилиденового производного (соотношение 1:1), либо к получению производного триоксопиримидинилметана (соотношение 1:2).

Способность заместителя производного декагидроакридиндиона (**1**) в положении C_9 (в различных окислительно-восстановительных реакциях) образовывать феноксильные радикалы и метиленхиноны позволит расширить круг практически значимых соединений акридинового ряда.

РЕАКЦИИ АМБИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГИДРОКСИПИРРОЛИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

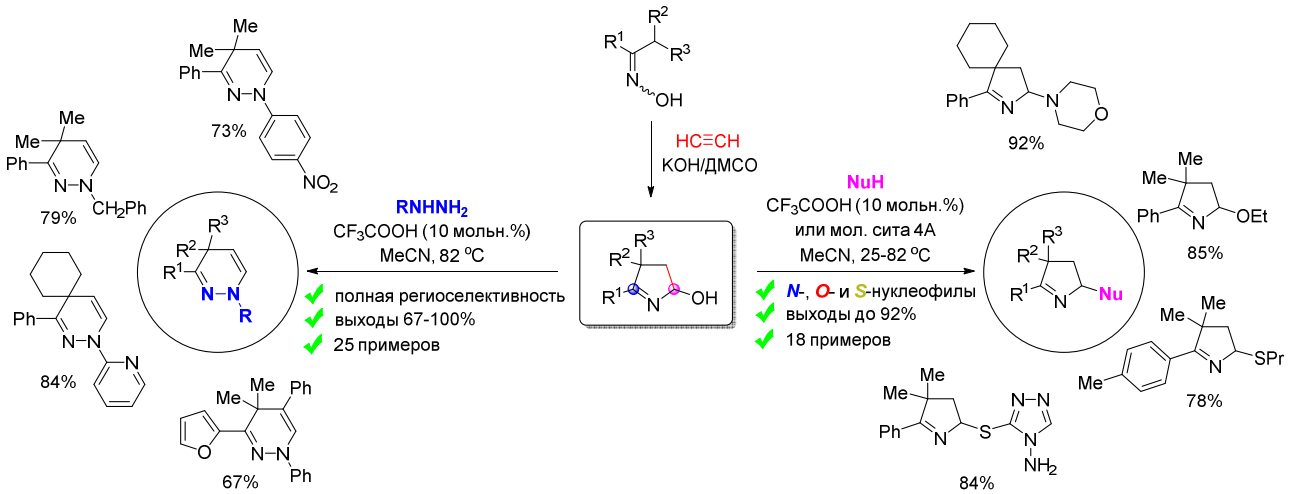
Д.А. Шабалин
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук, Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: shabalin.chemistry@gmail.com

Одним из актуальных направлений современного органического синтеза является поиск полифункциональных субстратов, обеспечивающих доступ к библиотекам структурно разнообразных соединений (diversity-oriented synthesis [1]).

Недавно нами разработаны удобные методы синтеза малоизученных 5-гидрокси-Δ^1-пирролинов, являющихся бифункциональными электрофилами, на основе реакции *втор*-алкиларилкетоксимов с ацетиленом в суперосновной системе KOH/ДМСО [2,3].

Оказалось, что реакция 5-гидрокси-Δ^1-пирролинов с мононуклеофилами различной природы (спирты, амины, тиолы) приводит к сборке синтетических аналогов пирролиновых алкалоидов с высокими препаративными выходами [4]. Несомненными достоинствами реакции являются широкий круг используемых мононуклеофилов, простой катализатор (кислота Бренстеда) и вода как единственный побочный продукт.

В то же время, при введении в реакцию с 5-гидрокси-Δ^1-пирролинами бинуклеофилов, в частности, производных гидразина, вместо ожидаемых продуктов нуклеофильного замещения гидрокси-группы были получены продукты реакции рециклизации, 1,4-дигидропиридазины [5]. Структура полученных соединений однозначно указывает на первичную атаку нуклеофила по имино-группе 5-гидрокси-Δ^1-пирролинов.



Таким образом, ставшие легко доступными 5-гидрокси-Δ^1-пирролины открывают широкие возможности для поиска эффективных и экологически приемлемых методов синтеза прекурсоров новых фармацевтических препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00089.

Список литературы

1. Spring D.R. *Org. Biomol. Chem.* 2003. P. 3867.
2. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Protsuk N.I., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. P. 3156.
3. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Trofimov B.A. *Tetrahedron* 2016. V. 72. P. 6661.
4. Dvorko M.Yu., Shabalin D.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2017. P. 4609.
5. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Zolotareva E.E., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2017. P. 4004.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА, ПРИВОДЯЩЕЕ К ИЗОМЕРНЫМ ЛАКТАМАМ

И.А. Шершнев
Научный руководитель – д-р хим. наук Д.В. Дарьин
Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.

Реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК), состоящая во взаимодействии циклических ангидридов дикарбоновых кислот с иминами, является одним из наиболее эффективных методов синтеза полизамещённых лактамов [1]. Эта реакция активно изучается в настоящее время, в том числе в нашей научной группе, что приводит к значительному расширению границ ее применимости.

Недавно нами было замечено, что при проведении реакций с иминами, полученными из 4-метоксибензиламина, получаются более сложные смеси. Мы предположили, что дополнительные компоненты в реакционной смеси образуются в результате изомеризации в иминном фрагменте. Предполагаемый механизм такого внутримолекулярного диспропорционирования представлен на схеме (рис. 1).

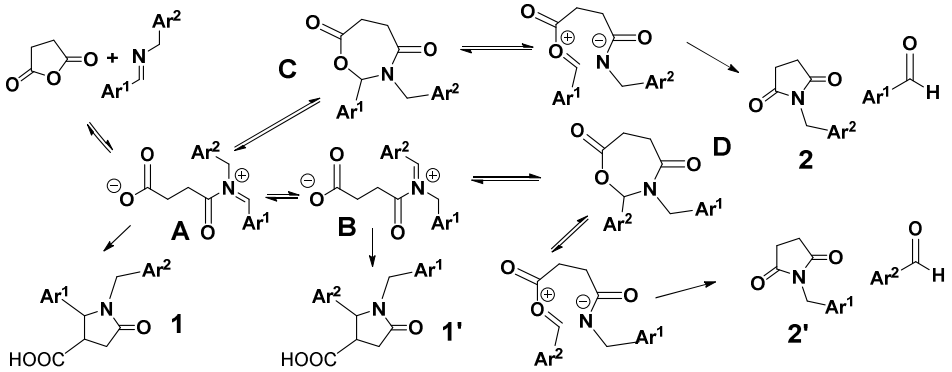


Рис. 1. Возможный механизм реакции (на примере янтарного ангидрида).

Образующийся на первой стадии цвиттер-ионный интермедиат A циклизуется в обычный продукт РКК – лактам 1. В случае малоактивных ангидридов интермедиат может претерпевать 1,3-гидридный сдвиг, превращаясь в более стабильный цвиттер-ион B, из которого получается изомерный (аномальный) продукт РКК (1'). Интермедиаты A и B также могут обратимо циклизоваться в промежуточные соединения C и D, в которых разрыв связи C-N и последующая циклизация приводят к соответствующим альдегидам и имидам (2 и 2').

Чтобы подтвердить факт изомеризации нами была проведена серия реакций (рис. 2).

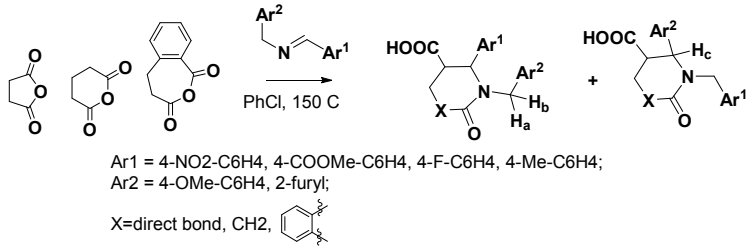


Рис. 2 Схема проведенных реакций.

Во всех случаях были хромато-масс-спектрометрически зафиксированы оба имида с заместителями Ar^1 и Ar^2. Для реакций с фторсодержащим имином (Ar^1 =4-F-C_6H_4, Ar^2 = 4-OMe-C_6H_4) удалось подтвердить наличие изомерных продуктов РКК с помощью двумерных спектров ЯМР-HMBC (H-^{19}F) по корреляции F с протонами a, b, c (рис. 3).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ номер 18-33-00758.

Список литературы

1. Krasavin, M.; Dar'in, D. Current diversity of cyclic anhydrides for the Castagnoli-Cushman-type formal cycloaddition reactions: prospects and challenges. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 1635-1640.
2. Dar'in, D.; Bakulina, O.; Chizhova, M.; Krasavin, M. New Heterocyclic Product Space for the Castagnoli-Cushman Three-Component Reaction. *Org. Lett.* 2015, 17, 3930-3933

ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОЛЬЦА А ДОЛГОЖИВУЩЕГО МЕТАБОЛИТА (М4) ОРАЛ ТУРИНАБОЛА

Д.Ю. Шостко, Ю.Ю. Козырьков, С.А. Беляев
УЗ «Национальная антидопинговая лаборатория»,
Республика Беларусь, 223040, аг. Лесной
e-mail: d.shostko@antidoping.by

Орал туринабол **1** (Дегидрохлорметилтестостерон, 4-хлор-17β-гидрокси,17α-метиландроста-1,4-диен-3-он) является анаболическим андрогенным стероидом, включенным в список запрещенных веществ ВАДА. Контроль употребления допинг-препаратов осуществляется не только по содержанию запрещенных веществ в биологических образцах спортсменов, но и по нахождению их долгоживущих метаболитов, что позволяет увеличить «окно» обнаружения запрещенных веществ. В настоящее время вместо стандартных образцов в подтверждающем анализе на употребление орал туринабола используются референсные образцы мочи содержащие его метаболиты, структура которых предположительно была приписана на основании масс-спектрометрических исследований [1]. Однако более достоверные результаты получаются при использовании стандартных образцов, которые также позволяют проводить не только качественный, но и количественный анализ. Синтез стандартных образцов метаболитов также необходим для подтверждения их структуры [2]. В работе представлен подход к формированию кольца А одного из новых долгоживущих метаболитов (**М4**) орал туринабола [1].

Избирательное восстановление карбонильной группы в присутствии сопряженных кратных связей в соединении **1** действием *трис*(*трет*-бутокси)алюмогидридом лития приводило к смеси эпимерных спиртов **2a** и **2b**, в то время как применение боргидрида натрия, алюмогидрида лития и L-селектрида давало более сложные смеси продуктов 1,2- и 1,4-восстановления. Полученные эпимерные спирты **2a** и **2b** в виде смеси, известной как допинговый препарат галодрол [3], имеют близкую хроматографическую подвижность, что затрудняет их разделение. Добиться разделения смеси эпимерных спиртов удалось путем их дробной раскристаллизации из дихлорметана. Это позволило получить чистые спирты **2a** и **2b** в граммовых количествах. Парциальное восстановление одной кратной связи диеновой системы в спиртах **2a** и **2b** осуществляли при помощи диимида при нагревании, генерируемого *in situ* из гидразин-гидрата в атмосфере кислорода, и получали диолы **3a** и **3b** соответственно. Конфигурацию С–3 стереоцентра приписывали на основании 2D-NOESY эксперимента для TBS-эфира **4b**. Исходя из данных полученных для другого долгоживущего метаболита (М3) [2] интерес представляет изомер, содержащий 3α-гидроксильную группу.

Таким образом, был получен спирт **3a**, содержащий сформированное кольцо А долгоживущего метаболита **М4** (схема 1).

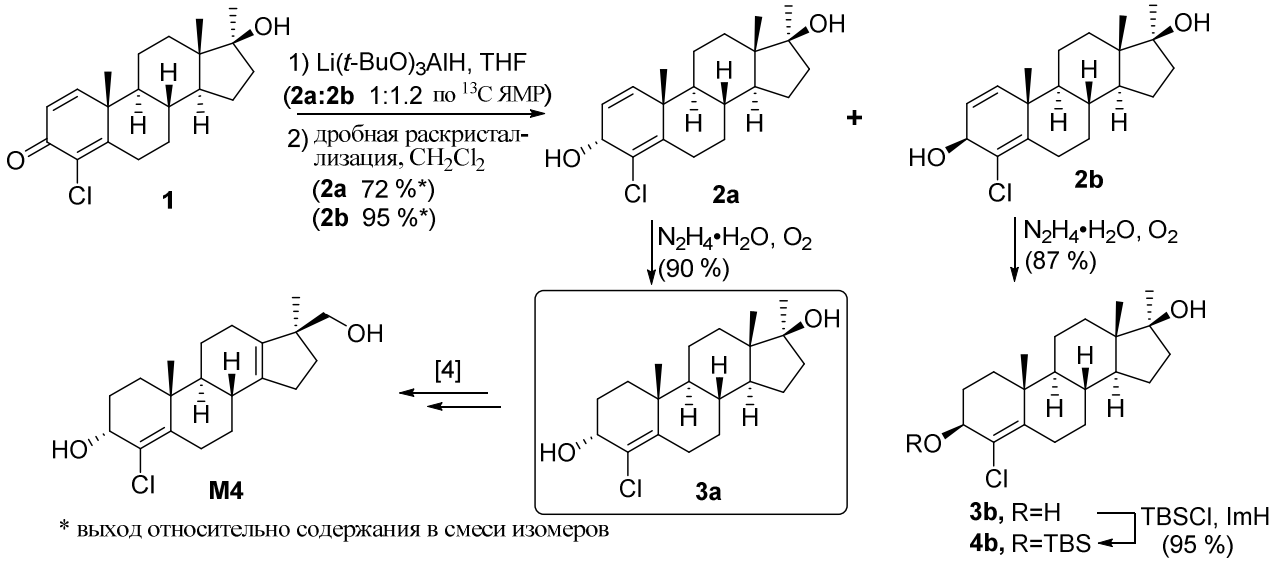


Схема 1.

Список литературы

1. Sobolevsky T., Rodchenkov G. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol*. 2012. V. 128. P. 121.
2. Kratena N., Pilz S., Weil M., et al. *Org. Biomol. Chem.* 2018. V. 16. P. 2508.
3. Clarke A., Scarth J., Teale P., et al. *Drug Test. Anal.* 2011. V. 3. P. 74.
4. Liu J., Chen L., Joseph J.F. et al. *J. Inorg. Biochem.* 2018. V. 183. P. 165.

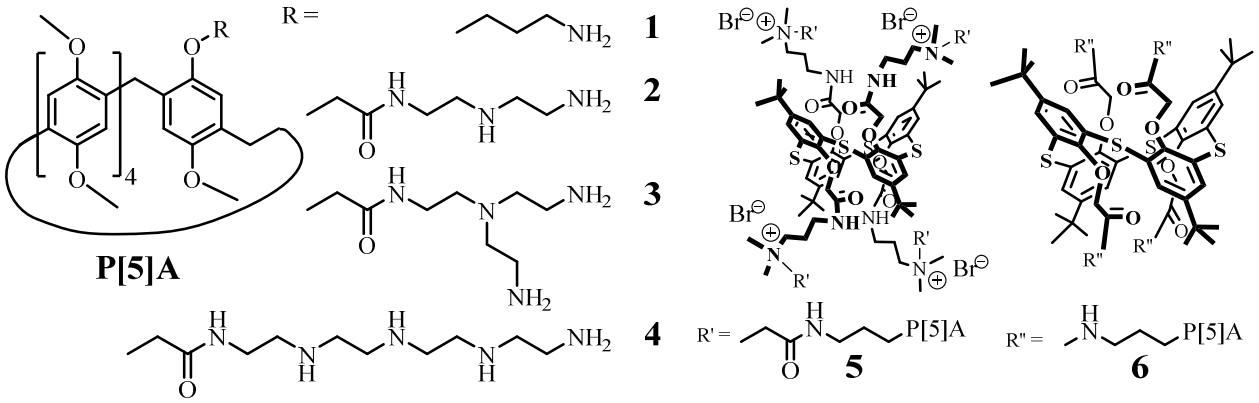
СИНТЕЗ МУЛЬТИЦИКЛОФАНОВ НА ПЛАТФОРМЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА И П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: НОВЫЕ ТЕМПЛАТЫ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИАНИЛИНА

Д.Н. Шурпик, Д.А. Севастьянов, Л.С. Якимова, В.В. Горбачук, И.И. Стойков
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова, Российская Федерация, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.
e-mail: dnshurpik@mail.ru

Разработка принципов конструирования новых типов самособирающихся и самоорганизующихся органических наноразмерных супрамолекулярных архитектур для создания "интеллектуальных" функциональных материалов является актуальной задачей супрамолекулярной химии.

В ходе проведённого исследования был разработан пошаговый блочный синтез к получению мультимакроциклов **5** и **6** на основе пиллар[5]аренов и *п-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов. Получен ряд новых моно- и деказамещённых пиллар[5]аренов - удобных прекурсоров для получения полимакроциклических структур. Установлены закономерности нековалентной самосборки мономерных фрагментов пиллар[5]аренов **1-4**, позволяющих оптимизировать условия синтеза целевых макромолекул.

Структура полученных соединений была охарактеризована комплексом физических методов - ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ИК спектроскопией, масс-спектрометрией.



Была изучена окислительная полимеризация анилина в присутствии *п*-толуолсульфокислоты, как допирующего агента, и каталитических количеств мультициклофанов. В соответствии с данными МАЛДИ масс-спектрометрии для полученных дисперсий эмеральдина добавление в реакционную смесь мультициклофанов позволило увеличить среднюю молекулярную массу полианилина.

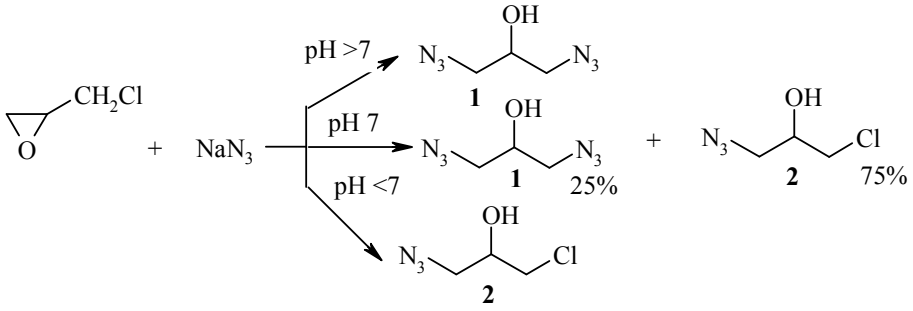
Таким образом, были установлены закономерности «структура-свойство», позволяющие на уровне пространственного строения синтетических рецепторов на основе мультициклофанов (гибридных структур тиакаликс[4]аренов и пиллар[5]аренов) задавать и управлять размером и формой, физическими и химическими свойствами наноразмерных супрамолекулярных ассоциатов и коллоидных частиц. Впервые были установлены каталитические свойства синтезированных мультициклофанов в окислительной полимеризации анилина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№15-03-02877 А, 18-33-01095 мол_а, 18-03-00315 А).

НОВЫЕ ПУТИ ПОДХОДА К СИНТЕЗУ БИ- И ПОЛИЯДЕРНЫХ АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

Т.С. Щербак, Т.В. Сокольникова
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», Россия, 664003, Иркутск, К. Марска, 1
e-mail: t.golobokova@rambler.ru

С целью поиска рационального варианта синтеза 1.2-азидоспиртов установлен общий принцип получения целевых продуктов - нуклеофильное замещение в исходном оксирановом кольце под действием азидирующих агентов (NaN_3) в различных условиях:



Зафиксирована зависимость природы образующихся продуктов **(1)** и **(2)** от исходного значения pH реакционной массы.

Отработка вышеуказанных методик позволила распространить подобное превращение на 2-(оксиран-2-илметил)-5-фенилтетразол **(3)**:

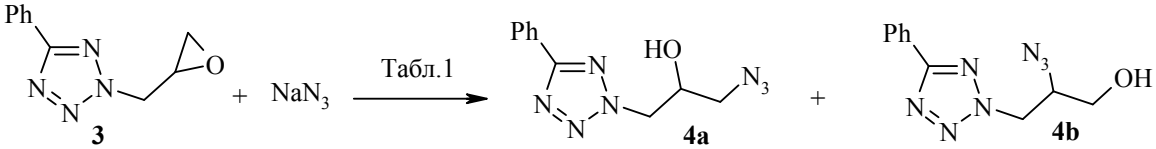
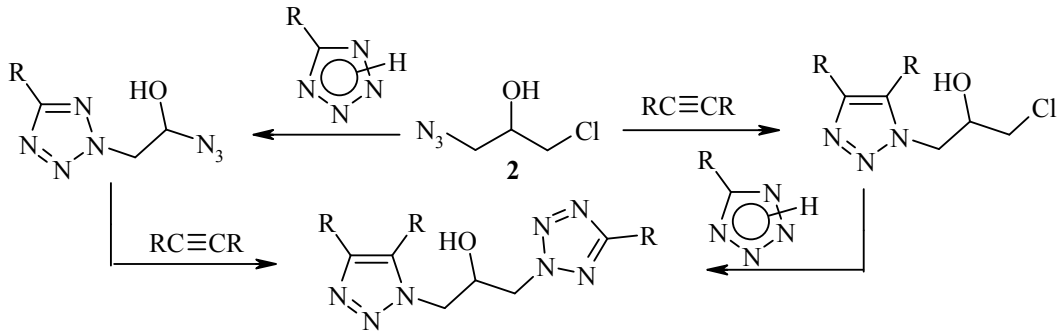


Таблица 1. Азидирование 2-(оксиран-2-илметил)-5-фенилтетразола NaN_3 в водной среде.

№ п/п	Условия реакции	pH	Продукты (%)	
			Продукт **4b**	Продукт **4a**
1	Вода, 25°C	9.7	95	5
2	Вода, 25°C	5.6	80	20
3	Вода, 60°C, соотношение эпоксид : азид - 1 : 1	9.7	60	40
4	Вода, 0-5°C, $Mg(ClO_4)_2$	7.3	-	100

Синтезированный 1-азидо-3-хлорпропан-2-ол **(2)** можно рассматривать как бифункциональный прекурсор, трансформация терминальных групп которого открывает выход на гетероциклические би- и полиядерные карбинолы разнообразной архитектуры:



Состав и строение синтезированных соединений доказаны методами ЯМР и ИК спектроскопии, подтверждены данными элементного анализа.

QUATERNIZATION OF SOME 1-PHENYL-5-SUBSTITUTED TETRAZOLES IN THE t-BuOH/$HClO_4$ SYSTEM

V.A. Budevich[1], G.C. Belousov[1]
Scientific supervisors – PhD in Chemistry, S.V. Voitekhovich[2];
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the NAS of Belarus, O.A. Ivashkevich[1]
[1]*Belarusian State University,*
Republic of Belarus, 220050, Minsk, Leningradskaya st., 14
[2]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,*
Republic of Belarus, 220006, Minsk, Leningradskaya st., 14
e-mail: vl.budevich@gmail.com

Today tetrazolium salts attract great attention because of its unique properties which allow use them as phase transfer catalysts, selective sorbents, analytical reagents, biologically active compounds, etc. [1]. Moreover, they are promise precursors for preparation of mesoionic tetrazoles having N, S or O atoms at the C5 atom of the heteroring. Chemistry of such mesoionic substances studied not well enough [2].

There are two general ways to prepare tetrazolium salts. First way is based on cycloaddition or heterocyclization of multi-nitrogen substrates. It should be noted that synthesis of such substrates is a rather laborious procedure. Another approach is the direct alkylation of tetrazoles by haloalkanes, dialkylsulphates and alcohols [1]. It is quite simple procedure, but it reveals some problems. The main one is the lack of regioselectivity of this reaction due to the ambident character of the tetrazole ring. For this reason development of facile methods for synthesis of tetrazolium salts is actual problem.

In the present work, we examined the behavior of 5-amino-, 5-hydroxy- and 5-mercapto-1-phenyl-tetrazoles **1a-c** in the *t*-BuOH–$HClO_4$ system in order to study the effect of the C5 substituent on the selectivity of acid catalyzed quaternization of tetrazole derivatives and to develop a novel method for synthesis of corresponding tetrazolium salts. It should be noted that previously the mentioned system was used for the selective synthesis of di- and trisubstituted tetrazolium salts [1], including 5-aminotetrazolium ones [3].

We found that 1-phenyl-5-mercapotetrazole (**1a**) reacts with *tert*-butyl alcohol in 60% aq. perchloric acid regioselectively with formation of 5-(*tert*-butylthio)-1-phenyltetrazole (**2**). Moderate yield (46%) of tetrazole **2** was achieved after 4 h interaction of reagents at room temperature. Under analogous conditions quaternization of 1-phenyl-5-aminotetrazole (**1b**) proceeds at the N3 endocyclic atom and N amino one giving salts **3** and **4** with a molar ratio ~1:1. In case of 1-phenyl-5-hydroxytetrazole (**1c**) *tert*-butylation products were not detected (fig. 1).

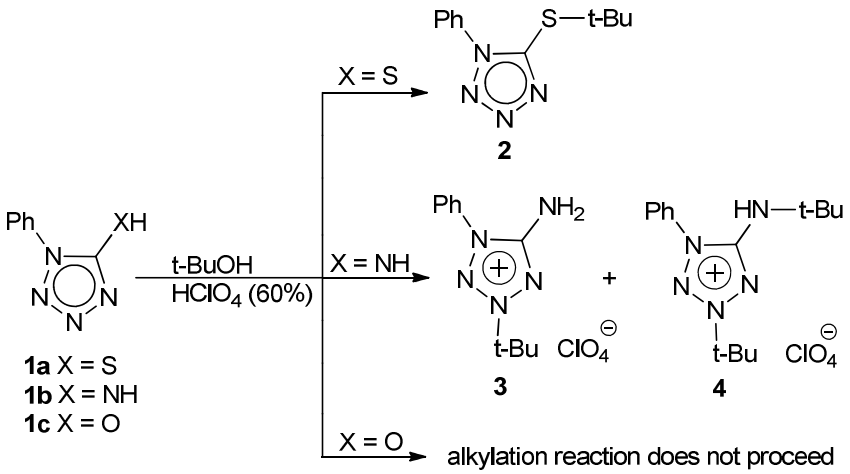


Fig. 1. Quaternization of some 1-phenyl-5-substituted tetrazoles in t-BuOH/$HClO_4$ system.

Structures of obtained compounds were evaluated by IR and NMR spectroscopy.

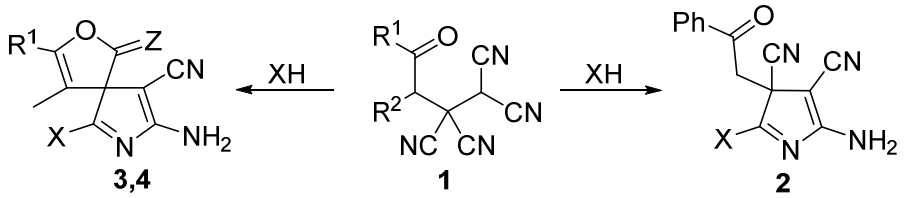
References

1. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. *Uspekhi Khimii*. 2002. V. 71. P. 819. (In Russ.)
2. Moderhack D. *Heterocycles*. 2016. V. 92. P. 185.
3. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., et. al. *Tetrahedron*. 2008. V. 64. P. 8721.

СИНТЕЗ И ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ 3,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 5-АМИНО-3*H*-ПИРРОЛ-4-КАРБОНИТРИЛОВ

М.Ю. Беликов
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
Россия, 428015, Чебоксары, Московский пр., д. 15
e-mail: belikovmil@mail.ru

Гетероциклические соединения ряда 3*H*-пиррола являются малоизученной группой веществ, для представителей которой показана антимикробная и противоопухолевая активность [1-3]. Одним из подходов к синтезу 3,3-дизамещенных 3*H*-пирролов является взаимодействие тетрацианоэтилированных кетонов **1** с морфолином [4,5]. Данный метод был использован в данной работе для синтеза соединений **2-4** (рис. 1).



1-4: X = морфолин-4-ил;
3: R^1 = Me, Z = NH; **4**: R^1 = 4-ClC_6H_4, Z = O

Рис. 1. Структуры соединений **2-4**, протестированных в отношении *Mycobacterium tuberculosis*

Гетероциклические соединения **2-4** являются структурными аналогами, отличающимися заместителями в третьем положении 3*H*-пиррольного цикла. В данной работе описываются результаты испытания противотуберкулезной активности гетероциклов **2-4** в отношении штамма *Mycobacterium tuberculosis*. Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) исследуемых соединений определяли с помощью метода REMA. Как показали результаты испытаний, значения МИК для всех представителей составляют около 200 мкг/мл (рис. 2, на примере соединения **2**).

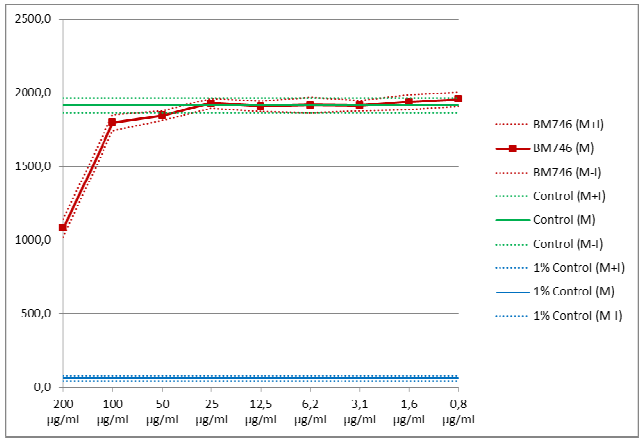


Рис. 2. Результаты испытаний противотуберкулезной активности соединения **2**

Исходя из полученных данных следует, что соединения **2-4** обладают слабой противотуберкулезной активностью.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов № СП-2501.2016.4.

Список литературы

1. Padmavathi V., Radha L.T. et al. *Chem. Pharm. Bull.* 2009. P. 1200.
2. Cirrincione G., Almerico A.M. et al. *Farmaco.* 1996. P. 49.
3. Cirrincione G., Almerico A.M. et al. *Farmaco.* 1992. P. 1555.
4. Belikov M.Yu., Ershov O.V. et al. *Tetrahedron Lett..* 2011. P. 6407.
5. Belikov M.Yu., Ershov O.V. et al. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. P. 864.

АНТИОКСИДАНТНАЯ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Cu(II) И Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 4,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛ-2,3-ДИГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Г.И. Горбацевич[1], Н.В. Логинова[1], Г.А. Ксендзова[2],
Н.П. Осипович[2], С.И. Стахевич[1], И.Н. Слабко[3], К.А. Набебина[1]
[1]*Белорусский государственный университет,*
Республика Беларусь, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4
[2]*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,*
Республика Беларусь, 220030, г. Минск, ул. Ленинградская 14,
[3]*Белорусский государственный медицинский университет,*
Республика Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского 83,
e-mail: hleb.harbatsevich@gmail.com

Одним из направлений координационной химии является синтез и изучение свойств комплексов металлов с органическими соединениями, поскольку они обладают практически важными свойствами, в том числе используются в медицине как химиотерапевтические и диагностические средства [1]. В настоящее время осуществляется разработка и поиск новых антимикробных агентов на их основе, что связано с ростом частоты инфекций, вызванных полирезистентными штаммами микроорганизмов [2]. Одним из перспективных методов борьбы с ними является использование агентов, действующих одновременно на несколько биомишеней, что снижает вероятность одновременной мутации в нескольких генах. Среди органических лигандов, используемых для синтеза биоактивных комплексов, важное место занимают природные и синтетические производные 1,2-дигидроксибензолов, так как, проявляя окислительно-восстановительные свойства, они способны участвовать во многих биологических процессах (коферменты оксидоредуктаз, природные антиоксиданты, витамины и др.) [3]. Металлокомплексы с синтетическими производными 1,2-дигидроксибензолов проявляют антиоксидантную, антибактериальную и антифунгальную активность, т.е. характеризуются более широким спектром действия по сравнению со стандартными антибиотиками, что делает их перспективными базовыми структурами для поиска фармакологически активных соединений [4].

Для синтеза металлокомплексов в качестве лигандов использовали производные 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида: *N'*-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилиден)-изоникотиногидразид, 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилиден)гидразинкарботиоамид, 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилиден)гидразин-1-карбоксамид, (*E*)-4,6-ди-*трет*-бутил-3-((фенилимино)метил)-1,2-дигидроксибензол и (*E*)-4,6-ди-*трет*-бутил-3-((*n*-толилимино)метил)-1,2-дигидроксибензол.

Определены условия синтеза комплексов Ni(II), Cu(II), Zn(II) с производными 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида с высоким выходом продукта (70–90%): инертная атмосфера (аргон), стехиометрическое соотношение лиганд/ацетат металла 2:1, метанол или водно-этанольная смесь в качестве растворителя. Установлено, что синтезированные комплексы являются рентгеноаморфными, имеют состав с мольным отношением металл:лиганд=1:2, характеризуются высокой липофильностью ($\lg P_{ow}$ = 1.6–3.0) и антиоксидантной активностью, в частности способностью нейтрализовать супероксид анион-радикал (IC_{50} = 1.1–55.0 мкмоль/л) и восстанавливать феррицитохром *c* (υ = 0.2–0.7 нмоль/мин) *in vitro*. Установлена высокая и умеренная активность металлокомплексов в отношении грамположительных бактерий (*B. subtilis, S. lutea, M. smegmatis*, МИК = 0.007–0.071 мкммоль/мл), дрожжевых и плесневых грибов (*A. alternata, A. niger, Candida spp., RI* = 80–100%).

Список литературы

1. Housecroft C.E. Inorganic chemistry. – 2nd ed. / C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. – Edinburgh: Pearson Education, 2005. – 987 p.
2. M. Leeb. *Nature*. 2004. V. 431. P. 892–893.
3. O.I. Shadyro et al. *Free Radical Res.* 2003. V. 37. P.1087.
4. N.V. Loginova et al. *Polyhedron.* 2015. V. 88 P.125.

ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Mn-КОМПЛЕКСОВ БАКТЕРИОПУРПУРИНИМИДОВ В ДИАГНОСТИКЕ

Е.С. Грязнова, К.С. Аншанц, А.С. Смирнов.
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. М.А. Грин.
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Россия, 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д.86.
e-mail: a.smir.on.off@yandex.ru

Актуальным направлением в медицинской химии является создание контрастных агентов (КА) для терапии и диагностики рака. Высокоэффективными и быстроразвивающимися методами являются фотодинамическая терапия рака (ФДТ) и флуоресцентная диагностика (ФД). Хлорины и бактериохлоины благодаря поглощению света в «терапевтическом» окне, а также высокой тропности соединений к опухоли, являются наиболее перспективными КА для данных методов. Производное хлорина, содержащие конденсированное пятичленное имидное кольцо, называется пурпуринимидом и вызывает особый интерес ввиду повышенной стабильности молекулы. Кроме того, наличие кольцевой системы объясняет сдвиг поглощения этих соединений в длинноволновую область (от 660 до 700 нм). Бактериопурпуринимид также показывает батохромный сдвиг спектра поглощения (от 700 до 850 нм).

Введение металла в бактериохлорины приводит не только к изменению фотофизических и биологических свойств фотосенсибилизаторов, но и позволяет расширить сферу применения таких конъюгатов. Из литературы известно, что Mn-комплексы порфиринов обладают лучшим коэффициентом накопления в злокачественных новообразованиях, нежели их безметальные аналоги. Отличительной особенностью Mn-комплексов является незначительное изменение флуоресценции, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных тераностиков для ФД и ФДТ. Также Mn-комплексы порфиринов активно изучаются в качестве контрастных агентов для МРТ. Таким образом, ожидается, что введение Mn(III) в бактериопурпуринимид позволит создать тераностик с улучшенными фотофизическими и биологическими свойствами для применения в таких методах ФДТ/МРТ, ФД/МРТ.

В рамках данной работы был синтезирован Mn-комплекс метилового эфира О-пропилоксим-N-пропоксибактериопурпуринимида (рис. 1).

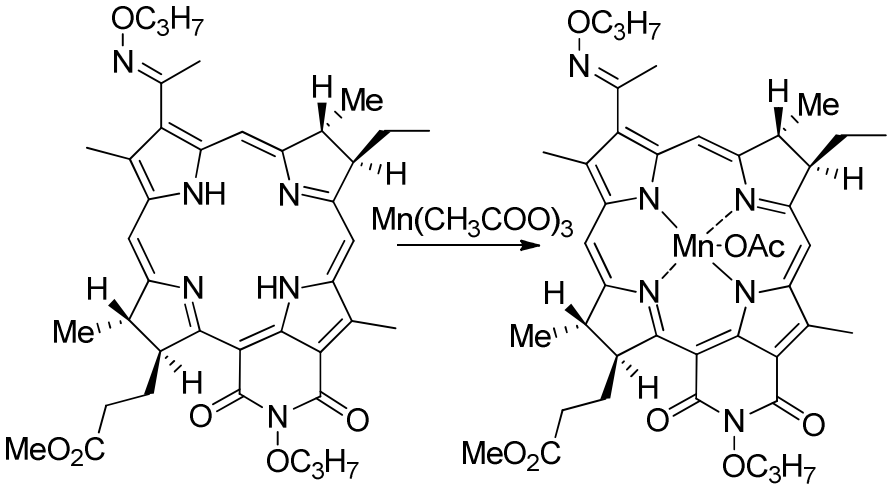


Рис. 1 Схема синтеза Mn-комплекса метилового эфира О-пропилоксим-N-пропоксибактериопурпуринимида.

Таким образом, введение Mn в координационную полость бактериопурпуринимида привело к гипсохромному сдвигу полосы Q_3 с 800 до 710 нм, а также смещению максимума флуоресценции с 820 до 735 нм. Высокая интенсивность флуоресценции, а также поглощение в ближней ИК-области, позволяет рассматривать такой комплекс в качестве высокоэффективного КА для применения в таких комбинированных методах как ФД/МРТ, ФДТ/МРТ.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ НОВЫХ ДВОЙНЫХ ЛИГАНДОВ И ЛИГАНДОВ ДВОЙНОГО ДЕЙСТВИЯ НА КЛЕТОЧНЫЙ БЕЛОК ТУБУЛИН

Н.А. Зефиров, А.Р. Фаткулин
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. О.Н. Зефирова
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
e-mail: kolaz92@gmail.com

Классический прием создания структур двойных лекарств и соединений двойного действия путем объединения молекулярных фрагментов применен нами к противоопухолевым агентам – носкапину, колхицину и комбретастатину. В первом исследовании мы опирались на данные работы [1] о расположении носкапина в пограничной области между α и β субъединицами белка тубулина рядом с колхициновым доменом. Для синтеза предложены конъюгаты C7-колхицина с носкапином, позицию присоединения которого, а также тип линкера подбирали на основании компьютерного моделирования (PDB ID: 4O2B, CLC Drug Discovery Workbench) (см. пример на рис. 1).

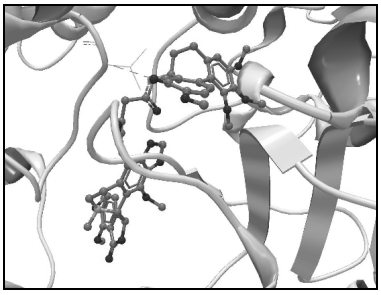


Рис. 1. Пример смоделированного двойного лиганда тубулина

Получение целевых веществ включало в себя трехстадийный синтез *N*-дезацетилколхицина по методике [2], синтез амино-носкапина по методике [3] и последующую «сборку» конъюгатов.

В рамках второго исследования мы получили соединения двойного действия – аналоги тубулокластина [*N*-(7-(адамант-2-илокси)-7-оксогептаноил)-*N*-дезацетилколхицина] – с заменой колхицина менее токсичным комбретастатином [4]. Целевые соединения получали по схеме на рисунке 2.

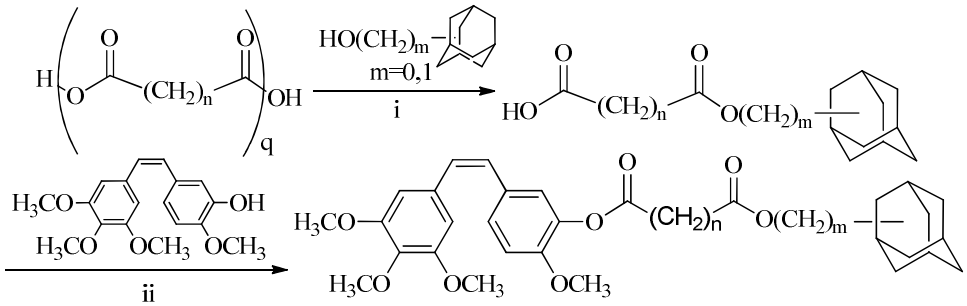


Рис. 2. Схема синтеза конъюгатов двойного действия на тубулин. Реагенты и условия: i) 4-DMAP, CH_2Cl_2, $t_{комн.}$, 24 ч; ii) комбретастатин A-4, DCC, 4-DMAP, DMF, $t_{комн.}$ (**Ia** 67%; **Ib** 59%).

Конъюгаты **Ia**,**b** стабильны, обладают высокой цитотоксичностью к клеткам карциномы легких человека A549 (EC_{50}~50–70 нМ) и двойной активностью: способностью вызывать деполимеризацию микротрубочек и слабую кластеризацию тубулина (не характерную для комбретастатина).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-33-01121_мол_а).

Список литературы

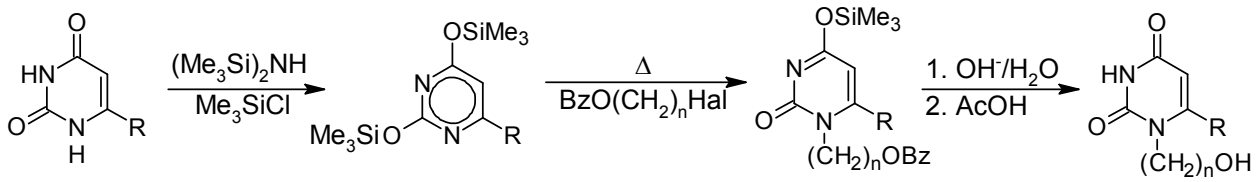
1. L. Alisaraie1, J.A. Tuszynski. Chem. Biol. Drug Des., 2011; 78, 535.
2. J.D. Bagnato, A.L. Eilers, R.A. Horton, C.B. Grissom. J. Org. Chem., 2004, 69, 8987.
3. N.K. Manchukonda, B. Sridhar, P.K. Naik, H.C. Joshi et al. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2012, 22, 2983.
4. O.N. Zefirova, H. Lemcke, M. Lantow, E.V. Nurieva, B. Wobith et al. ChemBioChem. 2013, 14, 1444.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,4-БИС-[(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ОКСИ]ПИРИМИДИНОВ С ω-ГАЛОГЕНАЛКИЛБЕНЗОАТАМИ

И.А. Кириллов, А.С. Мкртчян, И.А. Новаков, М.Д. Робинович
ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,
Российская Федерация, 400005 Волгоград, пр. имени Ленина, 28

С целью поиска удобных подходов к получению 1-(ω-гидроксиалкил)урацилов - важных интермедиатов в синтезе структурных аналогов нуклеозидов, было выполнено исследование взаимодействия 2,4-бис-[(триметилсилил)окси]пиримидина и 6-метилпиримидина с ω-галогеналкилбензоатами без растворителя при температуре 170-180 °С. Аналогичный подход позволил М.С. Новикову и соавторам [1] с успехом использовать бромалкильные эфиры фенолов в качестве алкилирующих агентов.

Первоначально полученные продукты алкилирования были, затем, превращены в соответствующие производные урацила:



где:

R = H, CH_3
n = 2, 3, 5, 7, Hal = Br;
n = 4, Hal = I

Несмотря на то, что реакция алкилирования проходит в весьма жестких условиях, это позволяет достаточно региоселективно вводить заместитель в положение N^1 пиримидинового фрагмента и открывает широкие возможности для получения соединений указанного ряда.

Настоящая работа выполняется в рамках гранта РФФИ № 18-33-00421.

Список литературы

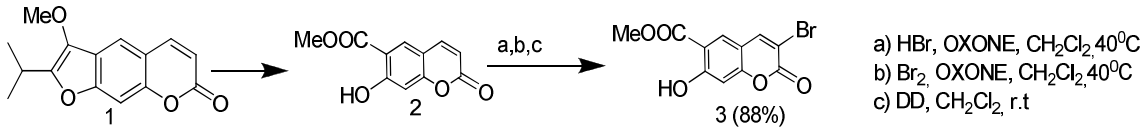
1. M.S. Novikov, O.N. Ivanova, A.V. Ivanov, A.A. Ozerov, V.T. Valuev-Elliston, K. Temburnikar, G.V. Gurskaya, S.N. Kochetkov, C. Pannecouque, J. Balzarini, K.L. Seley-Radtke, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 5794

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ

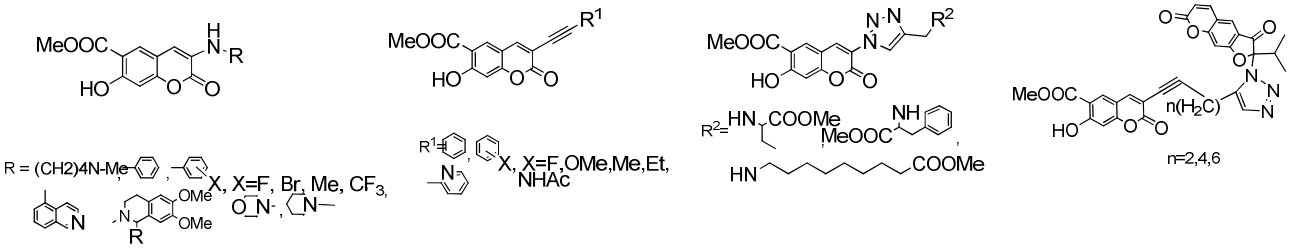
А.В. Липеева[1], Д.О. Захаров[1,2], Т.С. Фролова[1], Д.С. Баев[1], Э.Э. Шульц[1], Т.Г. Толстикова[1]
[1]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия*
[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, Новосибирск, 630090, Россия*
e-mail: mond_05@list.ru

Кумарины – большая группа природных соединений, выделенных из растений семейств зонтичные (Apiaceae) и рутовые (Rutaceae). Кумариновый фрагмент представлен во многих природных и синтетических соединениях, проявляющих противовоспалительные, противомикробные, противовирусные и противоопухолевые свойства [1]. Помимо важных фармакологических свойств, C3-N-замещенные кумарины являются важными промежуточными продуктами для создания высококонъюгированных структур [2,3].

Ранее в нашей лаборатории предложены методы получения кумарина пеурутеницина **2** из основного метаболита горичника Морисона пеуцеданина **1** [4], а также подобраны условия его окислительного бромирования.



С использованием реакций аминирования, кросс-сочетания Соногаширы и медь-катализируемого азид-алкин циклоприсоединения на основе 3-бромпеурутеницина **3** нами был синтезирован широкий круг 3-замещенных кумаринов с различными ароматическими, гетероциклическими и линейными заместителями, в том числе кумарин-фурокумариновые гибридные структуры. Отмечена необычная легкость протекания реакции аминирования 3-бромопеурутеницина **3** и предложен механизм данного превращения.



Для полученных соединений обнаружена значительная цитотоксическая активность против некоторых линий опухолевых клеток человека, а также антибактериальные свойства.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 17-73-10099).

Список литературы

1. Wu, L.; Wang, X.; Xu, W.; Farzaneh, F.; Xu, R. Curr. Med. Chem. 2009, 16, 4236
2. Radanyi, C.; Bras, G. L.; Marsaud, V.; Peyrat, J.-F.; Messaoudi, S.; Catelli, Alami, M.; Renoir, J.-M. Cancer Lett. 2009, 274, 88
3. Belal, M.; Khan, A. T. RSC Adv. 2016, 6, 18891
4. Осадчий С.А, Шульц Э.Э, Шакиров М.М, Толстиков Г.А. Изв. АН Сер. Хим. 2006, 362-365.

СОДЕРЖАНИЕ АРБУТИНА В ВИДАХ РОДА *SERRATULA* L. ФЛОРЫ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

С.А. Минеев
Научный руководитель - канд. биол. наук, доцент кафедры физической и аналитической химии А.В. Мягчилов
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», Россия, 690922, Приморский край, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ, корпус L,
e-mail: msergey95@gmail.com

Растения привлекают внимание исследователей как перспективные источники биологически активных соединений. Одним из таких соединений является арбутин. Арбутин обладает антиоксидантной, диуретической и антимикробной активностью [1-3]. Для лечения заболеваний мочевыделительной системы используют целый ряд медицинских препаратов, содержащих арбутин и его производные. Основными источниками получения арбутина являются представители видов *Arctostaphylos uva-ursi* L., *Vaccinium vitis-idaea* L., а также вид *Serratula Quinquefolia* Bied. ex Willd из рода *Serratula*, произрастающий на Северном Кавказе, который до настоящего времени не рассматривался в качестве источника его получения [4-5].

На Дальнем Востоке России из рода *Serratula* широко распространены *Serratula komarovii* Iljin и *Serratula manshurica* Kitag, потенциальные источники получения экдистероидов [6]. Помимо этого, из *Serratula komarovii* и *Serratula manshurica* выделены и идентифицированы биологически активные соединения класса флавоноидов [7], что может делать их перспективными, постоянно возобновляемыми источниками для получения не только экдистероидов, флавоноидов, но и арбутина, необходимого для фармацевтической промышленности.

Целью работы являлось определение содержания арбутина среди видов рода *Serratula*, произрастающих в Приморском крае Дальнего Востока России.

Методом жидкостной экстракции и препаративной колоночной хроматографии, впервые проведено выделение и разделение арбутина из листьев *Serratula komarovii*. Идентификацию выделенного соединения проводили методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Количественное определение арбутина в экстрактах надземной части (листья, стебли) *Serratula komarovii* и *Serratula manshurica* проводили методом ОФ ВЭЖХ с использованием стандартного образца арбутина.

Массовая доля арбутина в листьях и стеблях *Serratula komarovii* составляет $3.31 \pm 0.30\%$ и $0.49 \pm 0.09\ \%$ соответственно. В надземных органах (листья, стебли) *Serratula manshurica* этого соединения не обнаружено.

Список литературы

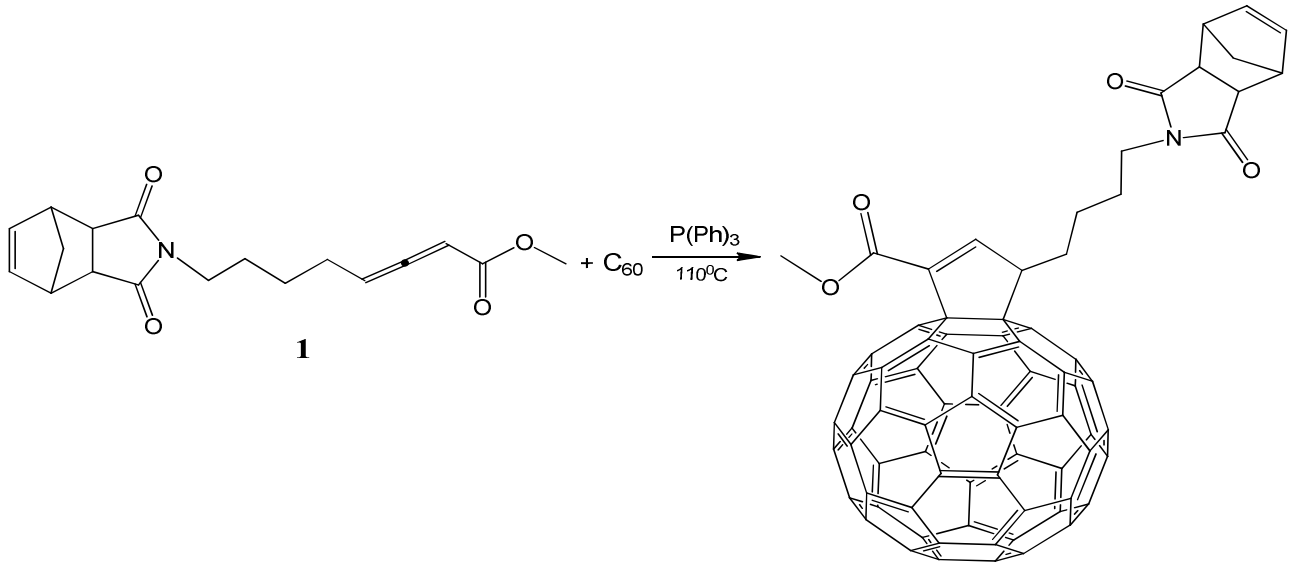
1. Брюханов В.М. Влияние арбутина и гидрохинона на процессы свободно-радикального окисления в крови крыс / В.М. Брюханов, И.В. Смирнов, А.А. Бондарев, О.С. Талалаева, В.М Шабанова, Я.Ф. Зверев, В.В. Удут // Биомедицина-2011. -№4. -С. 41-49
2. Волобой Н.Л. Изучение антимикробного действия арбутина и гидрохинона в отношении некоторых представителей грамотрицательной флоры / Н.Л. Волобой, Л.Ю. Бутакова, И.В. Смирнов // Химия растительного сырья. -2013. -№1. -С. 179-182
3. Волобой Н.Л. Сравнение мочегонной актиности арбутина и гидрохинона при различных способах введения в эксперименте на крысах / Н.Л. Волобой, И.В. Смирнов, А.А. Бондарев // Нефрология. -2012. -№4. -С. 84-87
4. Могиленко Т.Г Методика получения арбутина из надземной части серпухи пятилистной (*Serratula quinquefolia* Bied. ex Willd) интродуцированной на Северном Кавказе / Т.Г Могиленко, О.Н. Денисенко, И.В. Галяутдинов // Журнал научных статей здоровье и образование в XXI веке -2016. -№8. -С. 116-119
5. Степанова А.В. Антиоксидантные свойства листьев *Arctostaphylos uva-ursi* L. и *Vacciniumvitis-idaea* L. в составе биокомплекса на основе лишайников // Вестник СВФУ -2017. -№5(61). -С. 26-36
6. Воробьева А.Н. Дальневосточные виды родов *Stemmacantha* cass. и *Serratula* L. – перспективные источники фитоэкдистероидов / А.Н. Воробьева, Е.В. Зарембо, В.Г. Рыбин // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. -2006. -№S22. -С. 90-93
7. Мягчилов А.В. Выделение и идентификация флавоноидов из соцветий серпухи венценосной *Serratula coronata* L. (Asteraceae) / Мягчилов А.В. Гончаренко О.Э., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Дмитренок П.С. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. -2011. -№1. -С. 53-56

СИНТЕЗ НОВОГО ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ N-ЗАМЕЩЕННОГО ЭНДИКОВОГО АНГИДРИДА

А.Ф. Мухаметьянова, И.М. Сахаутдинов
Уфимский Институт химии РАН,
Россия, 450054, Уфа, Проспект Октября, 69

Наиболее удобный способ аннелирования к молекуле C_{60} пятичленных гомо- и гетероциклических фрагментов – использование процессов [3+2]-циклоприсоединения разнообразных 1,3-диполей. Фосфин-катализируемое [3+2] - циклоприсоединение различных алленоатов к фуллереновому каркасу как диполярофилу приводит к образованию циклопентенофуллеренов.

Полученный 2,3-диеноат из N – замещенной аминокислоты эндикового ангидрида **1** в присутствии эквимольного количества трифенилфосфина и фуллерена C_{60} приводят к образованию нового циклопентенофуллерена C_{60} **2**. Выход продукта: 95.7%.



1 **2**

Полученные пятичленные карбоциклические фуллерены C_{60} хорошо растворимы в органических растворителях. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 мкм. Строение полученных соединений доказано комплексом физико-химических методов, включающим ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910025-6). Спектральная часть исследования проведена на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНОВ НА ОСНОВЕ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Д.А. Петрова[1,2]
Научные руководители – канд. хим. наук Ю.В. Харитонов[1], д-р хим. наук, проф. Э.Э. Шульц[1]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 9
[2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования*
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ),
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1
e-mail: diana-rima@mail.ru

Ламбертиановая кислота **(1)** – доступный дитерпеноид лабданового ряда – проявляет ряд ценных фармакологических эффектов: противовоспалительная и антиаллергенная активность, противоопухолевое действие на клетки линии андроген-зависимого рака простаты LNCaP. Проведённые ранее синтетические трансформации ламбертиановой кислоты по фурановому циклу позволили получить соединения, обладающие значительной цитотоксичностью (в микромолярных концентрациях) по отношению к опухолевым клеткам человека. В настоящей работе описан синтез производных метилового эфира ламбертиановой кислоты с фрагментом халкона или его гетероциклического аналога. Последние получали конденсацией 16-ацетил- (**3**) и 15-ацетилфуранолабданоидов (**4**) – продуктов ацилирования метилламбертианата (**2**) (Схема *1*) – с ароматическими и гетероциклическими альдегидами (Схема *1*.

). Показано, что выход продукта реакции значительно зависит от условия проведения взаимодействия, природы и расположения заместителей в реагентах. Для некоторых соединений *in vitro* выявлена высокая цитотоксичность к опухолевым клеткам человека.

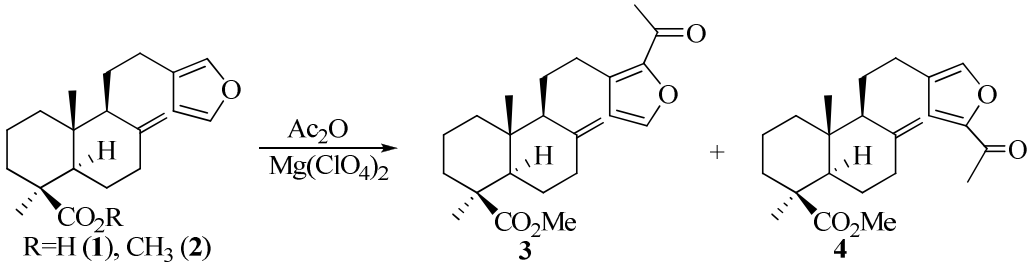
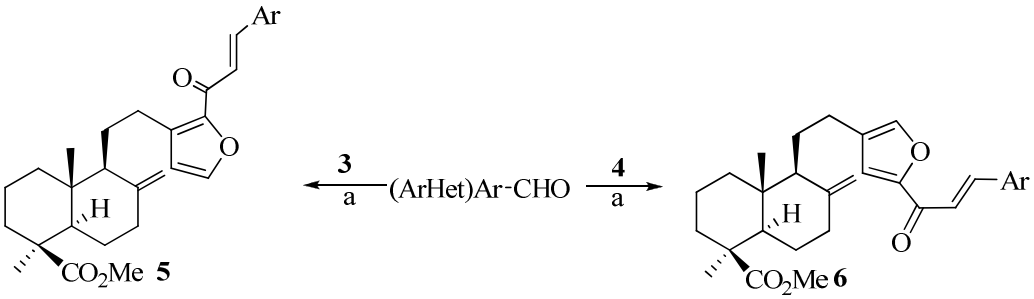


Схема 1.



a: KOH, EtOH

Ar(HetAr): 4-MeO-C_6H_4, 3-MeO-C_6H_4, 2,4-MeO-C_6H_3, 3,4,5-MeO-C_6H_2, 3-MeO-4-BzOC_6H_3, 2-HOC_6H_4, 2-HO-4-MeO-C_6H_3, 3-F-C_6H_4, 4-BrC_6H_4, пиридин-2-ил, фуран-2-ил, 5-метилфуран-2-ил

Схема 2.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект №18-13-00361), гранта РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект № 17-43-543235).

СВЯЗЫВАНИЕ С АЛЬБУМИНОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ БАКТЕРИОХЛОРИНОВ

А.А. Савельева, А.Г. Смирнова, М.С. Цыба, А.С. Смирнов.
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. М.А. Грин
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Россия, 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д.86.
e-mail: a.smir.on.off@yandex.ru

Селективная доставка ФС в опухоль является важным этапом ФДТ. При попадании ФС в кровь происходит его обратимое связывание с протеинами плазмы. Это обусловливает распределение в тканях и фармакокинетическое поведение ФС *in vivo*. Необходимым условием хорошей работы белка является его достаточно высокая концентрация (> 1 г/л) и способность связывать транспортируемый препарат. Человеческий сывороточный альбумин (ЧСА) относится к основным белкам-переносчикам (35-40 мг/мл). Альбумин – одноцепочечный белок с высокой конформационной приспособляемостью к различным лигандам и несущий специфический сайт связывания с гемоподобными структурами.

Металлокомплексы бактериохлоринов имеют более высокие квантовые выходы синглетного кислорода, что делает их привлекательными для использования в ФДТ. Наличие металла в молекуле ФС будет отражено на связывании с ЧСА по сравнению с безметальными аналогами данных соединений. В рамках данной работы был синтезирован Pd-комплекс метилового эфира 13^1-(4-аминобутилкарбомоил) бактериохлорина *e* (рис. 1).

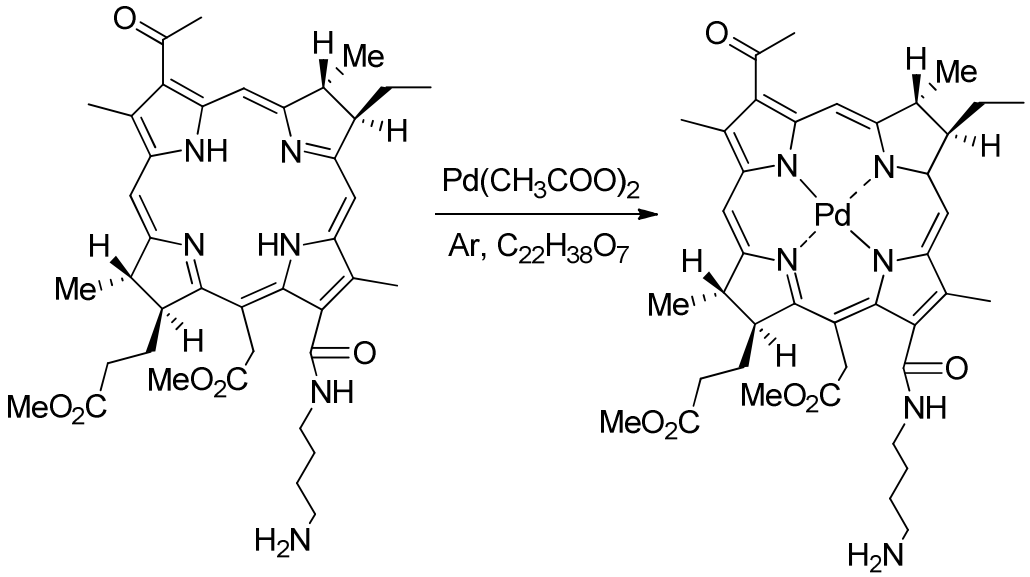


Рис. 1. Схема синтеза Pd-комплекса метилового эфира
13^1-(4-аминобутилкарбомоил) бактериохлорина *e*.

В связи с протонированием в кислых средах терминальной NH_2-группы необходимо было подобрать pH среды для проведения и сравнения связывания металлокомплекса и безметального конъюгата с альбумином при различных pH среды (7.0 и 5.0). Эксперимент показал, что при pH 5.0 ($Kc = 4.8\cdot10^3\ M^{-1}$) связывание с ЧСА на порядок ниже, чем при pH 7.0 ($Kc = 4.7\cdot10^3\ M^{-1}$). При pH 7.0 Pd-комплекс показал лучшее связывание с белком по сравнению с безметальным бактериохлорином ($Kc = 1.4\cdot10^5\ M^{-1}$). Отличительной чертой Pd-комплексов является тушение флуоресценции с значительным повышением генерации синглетного кислорода, что затрудняет дальнейшие биологические испытания. Однако связывание Pd-ФС с ЧСА при $C > 10^{-5}$ M приводит к заметному увеличению флуоресценции, позволяя провести испытания *in vitro*.

Таким образом, введение Pd в макроцикл привело не только к увеличению квантового выхода синглетного кислорода, но и значительному увеличению константы комплексообразования Pd-ФС с ЧСА.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К C^2-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 6-[1-(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПИЛ]-5-МЕТИЛПИРИМИДИН-4-(3*H*)-ОНА В СИНТЕЗЕ ЕГО АНТИ-ВИЧ-АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.С. Яблоков[1], И.А. Новаков[1], М.Б. Навроцкий[1], И.А. Кириллов[1], А.С. Бабушкин[1], D. Schols[2]
[1]*ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,*
Российская Федерация, 400005 Волгоград, пр. имени Ленина, 28
[2]*Rega Institute for Medical Research, Leuven, Belgium*
e-mail: yablok0v@mail.ru

В ходе исследований по направленной структурной модификации экспериментального анти-ВИЧ-1 активного агента - МС-1501:

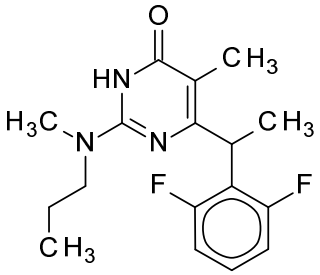


Рис. 1. Структурная формула МС-1501

были синтезированы и изучены на предмет противовирусной активности его ахиральные сернистые аналоги - производные 2-(алкилсульфанил)-6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метил-пиримидин-4(3*H*)-она. Эти вещества сохранили профиль активности прототипа, однако уступили ему по выраженности действия. В этой связи, для получения их биоизостерических аналогов, производных изоцитозина, были изучены реакции 6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метил-2-(нитроамино)пиримидин-4(3*H*)-она с различными аминами и их смесями со спиртами.

Было показано, что в указанных условиях, в зависимости от химической природы спирта и амина, может реализовываться как алкоголиз, так и аминолиз исходного производного N^2-нитроизоцитозина.

На основе результатов проведенной работы были поданы 2 заявки на объекты интеллектуальной собственности.

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-6003 мол_а_дк

IN VITRO HEMOCOMPATIBILITY AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE ADDUCTS OF LIGHT FULLERENES WITH L-ARGININE

E.I. Pochkaeva[1,2], A.A. Meshcheriakov[1], G.O. Yur'ev[1], N.A. Pechnikova[2,3], Y.V. Leonova[3], A.Z. Nurutdinov[1]
Scientific adviser – PhD, Dr. Sci., leading researcher V.V. Sharoyko
[1]*Saint Petersburg State University*
Russia, 199034, Saint Petersburg, Universitetskaya Emb.7–9.
[2]*Almazov National Medical Research Centre*
Russia, 197341, Saint Petersburg, Akkuratova Street, 2.
[3]*Saint Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy*
Russia, 197022, Saint Petersburg, Professora Popova Street, 14, A.
e-mail: PochaPocha20@mail.ru

The study of hemocompatibility and antioxidant properties of water-soluble adducts of light fullerenes with l-arginine – C_{60}-arginine ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) and C_{70}-arginine ($C_{70}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) were studied in vitro.

The water-soluble adducts of light fullerenes with amino acids are of great interest for their use in medicine [1,2]. These fullerene adducts have already proven as very potent compounds for drug delivery [3] and have been shown as highly active photosensitizers for photodynamic therapy of tumors [4].

This work is devoted to study of hemocompatibility and antioxidant properties *in vitro* of water-soluble adducts of light fullerenes with L-arginine – C_{60}-arginine ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) and C_{70}-arginine ($C_{70}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) for the purpose of their subsequent injection into the bloodstream.

To assess the effect of C_{60}-arginine and C_{70}-arginine on spontaneous hemolysis of erythrocytes and production of reactive oxygen species (ROS), heparinized blood of male Wistar rats (250 ± 25 g) was used. To estimate the effect of C_{60}-arginine and C_{70}-arginine on platelet aggregation, human blood stabilized with sodium citrate was used. Antioxidant properties were investigated by the DPPH (1,1-diphenyl-picryl-hydrazyl) method with the addition of aqueous solutions of C_{60}-arginine, C_{70}-arginine and sodium ascorbate was used as a control. In all studies, carboxylated fullerene-C_{60}-tris-malonate ($C_{60}[C(COOH)_2]_3$) was used as a reference compound.

Studies of hemocompatibility have shown that the hemolytic activity of water-soluble adducts of light fullerenes increased in the series $C_{70}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$> $C_{60}[C(COOH)_2]_3$> $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ and was depended on the incubation time and had a dose-dependent character. The water-soluble adducts of light fullerenes did not affect the production of ROS. In ADP- and collagen-induced platelet aggregation tests, all water-soluble adducts of light fullerenes had pro-aggregant activity, which was least pronounced at $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$. Among the studied compounds, the best antioxidant efficacy (AE = 2.39 l/mol·s) had a solution of $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ with the DPPH test.

Studies of water-soluble adducts of light fullerenes with L-arginine – $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ and $C_{70}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ in the experiments *in vitro* have shown that the hemocompatibility and antioxidant properties of $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ are most pronounced and makes them as promising compounds for further *in vivo* experiments.

References

1.Rašović I. *Materials Science and Technolog*. 2017. V. 33 (7). P. 777–794.
2.Saba Goodarzi, Tatiana Da Ros, João Conde, Farshid Sefat, Masoud Mozafari. *Materials Today*. 2017. V. 20 (8). P. 460–480.
3.Cemal Parlak, Özgür Alver. *Chemical Physics Letters*. 2017. V. 678. P. 85–90.
4.Baozhong Zhao, Yu-Ying He,Colin F. Chignell, Jun-Jie Yin, Usha Andley, and Joan E. Roberts. *Chem Res Toxicol*. 2009. V. 22 (4). P. 660–667.

INVESTIGATION OF SOME FLAVONOIDS AND ACUTE TOXICITY OF *PYRETHRUM PULCHRUM*

E. Uugangerel[1,2], G. Choijamts, D. Erdenechimeg[2], D. Enkhmaa[1]
[1]*School of Bio-Medicine, Mongolian National University of Medicinal Sciences, Mongolia, 14210, Ulaanbaatar, str. Zorig,*
e-mail: uugangerel@mnums.edu.mn
[2]*School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia, Mongolia, 14201, Ulaanbaatar, str. University, 1*

Plants have played a significant role in maintaining human health and improving the quality of human life for thousands of years. Pyrethrum was a genus of several old world plants now classified as Chrysanthenum or Tanacetum is one of the largest genera in the Asteraceae family, and reputed to have excellent medicinal value. There are four species of Pyrethrum grown in Mongolia of *which P. lanuginosum, P. alatavicum, P. pulchrum and P. changaicum* [1] are widely used in traditional medicine as fever, inflammatory conditions, bone fracture, carcinoma and anthrax [2].

Pyrethrum pulchrum L. is recognized as an ingredient of 401 Traditional Mongolian medicines and that it is native to many regions of Mongolia. The aim of the present study was to determine of total flavonoid contents and purify of some flavonoids in the aerial parts of *P. pulchrum.* In addition, the acute toxicity effect is investigating for ethanolic extract of this plant.

There is considerable interest in the health promoting effect of flavonoids from dietary sources e.g from major crops, herbs and medicinal plants. The air-dried and grounded aerial parts of *P. pulchrum* were extracted with ethanol (96%) and acid hydrolysis. This was carried out by heating in the presence of acid. The total flavonoids were determined by UV-visible spectrophotometry and the result of total flavonoids was 0.68% quercetin equivalents.

Rapid extraction (SPE and preparative HPLC) methods were used, in order to reduce degradation prior to LC/MS and NMR analysis. Apigenin (fig.1) and their derivatives (Ap-7-Gls and isovitexin) were obtained from *P. pulchrum.* From ^{1}H NMR parameters of apigenin in methanol solution, the apparent doublets at δ=6.93 and δ=7.85 derive from AA′XX′ spin system formed by H-2′, H-3′, H-5′ and H-6′. The singlet at δ=6.59 is assigned to H-3, and the doublets at δ=6.21 and δ=6.46 to H-6 or H-8. It has also been compared by Piet Van loo et al and other references [3,4,5,6].

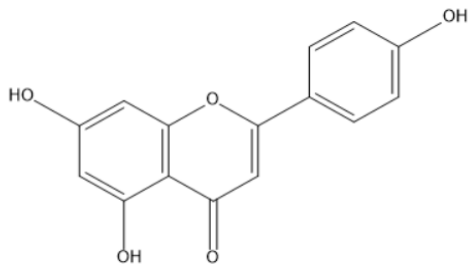


Fig.1. Structure of Apigenin

An acute toxicity study was conducted according to the guidelines of Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). Animals used in this study were BALB/c white mice weighing 33-39 g. The animals were randomly allocated into three groups of three animals each. Effects of the administration of different concentrations of previously prepared ethanolic extract were investigated in mice. For the acute toxicity effect, it was observed values with LD of 1048 mg/g. We measured the body mass of the mice after 7 days and 14 days. After 14 days we measured the organs of the mice separately (liver, heart, kidney, lungs). Statistical analysis carried out showed no significant variation ($p>0.05$) during the period of study.

References

1. Grubov V.I. Key to the Vascular plants of Mongolia. Leningrad, 1982. P. 243-244
2. Volodya Ts. Methods for using medicinal plants in Mongolia, Ulaanbaatar, 2014. P.143-144
3. Piet Van Loo., Anre De Bruyn. *Magnetic resonance in chem.* 1986. V. 24, P. 879-882
4. Vanda S., Richard N., et al. *Phytochemistry.* 2004. V.65, P.2323-2332
5. Darcy C. B., David A.E., et al. *Magnetic resonance in Chem.* 2007. V. 45, P. 835-845
6. Yun-Lian-Lin et al J. of the Chinese Chem. Society. 2000. V. 47, P. 253-256
7. Pooja S., Prashanth S., et al. *World J. of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2016. V. 5, P.703-713

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИЗОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ЭНТАЛЬПИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОВ

Е.А. Белевцова, М.А. Филимонова
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
РФ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: suntsova.m@gmail.com

Современные квантово-химические методы позволяют предсказывать значения энтальпии образования соединений в газообразном состоянии $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) с точностью, часто сравнимой с погрешностью экспериментальных измерений и поэтому в последние годы они широко используются для подтверждения результатов экспериментальных измерений, а зачастую и заменяют их. Эффективными являются подходы, основанные на комбинации результатов квантово-химического расчета и надежных экспериментальных данных для родственных соединений. Метод изодесмических реакций для расчета $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) позволяет получить наиболее точные теоретические величины, а также анализировать взаимную согласованность известных экспериментальных данных для структурно близких соединений. Использование результатов теоретического определения $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) позволяет также в ряде случаев выявлять неточные данные по энтальпиям образования в конденсированном состоянии и энтальпиям сублимации/испарения. В настоящем исследовании рассмотрено сравнение результатов расчетов $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) аминов различного строения методом изодесмических реакций с использованием двух различных подходов.

В первом случае последовательно рассматривались амины с известными экспериментальными данными, начиная с простейших (метиламин, этиламин и т.д.). При этом в изодесмических реакциях для следующих аминов использовались в качестве модельных соединений только те амины, экспериментальные данные для которых были предварительно подтверждены. В результате полученные взаимно согласованные величины $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) для большого набора неароматических аминов различного строения.

Во втором случае рассматривались системы изодесмических реакций только среди структурно близких аминов (аминоалканы, аминоциклоалканы, пиперидины и др.) без включения данных для других азотсодержащих модельных соединений. Составлялся набор изодесмических реакций, попарно объединяющих изучаемые молекулы, а расчетное значение $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) определялось путем минимизации отклонения между экспериментальными и рассчитанными (из результатов квантово-химического расчета) величинами энтальпий составленных реакций $\Delta_f H^\circ_{298}$(г). Данный подход позволил получить согласованные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) среди узкого набора структурно близких молекул.

Квантово-химические расчеты осуществлялись в программном пакете Gaussian 16 с использованием современного многоуровневого метода Gaussian-4.

Полученные результаты расчета $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) при применении двух различных подходов хорошо согласуются между собой. В обоих случаях для ряда аминов наблюдается значительное расхождение (≥5 кДж/моль) экспериментальной и рассчитанной величин, что однозначно указывает на ошибку экспериментального определения, поскольку такие данные не являются согласованными с экспериментальными данными для других модельных соединений, в том числе структурно близких аминов. Таким образом, оба использованных подхода позволяют проанализировать взаимную согласованность имеющихся величин $\Delta_f H^\circ_{298}$(г) и таким образом выявить неточные экспериментальные данные. Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность применения метода изодесмических реакций даже при рассмотрении узкого круга структурно близких соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00071.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОКОСИДНЫХ АНОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

М.С. Бородина, Д.С. Чернова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Е.В. Щитовская
Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690950, г. Владивосток, Суханова, 8
e-mail: borodina.ritulya@mail.ru

ОРТА (оксидно-рутениево-титановые аноды, состоящие из 30% Ru и 70% Ti) широко распространены в технологиях водоочистки. Однако наряду с высокими селективными и электрокаталитическими свойствами, имеют недостатки – ограниченный срок службы, связанный с непрерывным уменьшением толщины активного покрытия при электролизе. ОРТА селективны к реакции выделения хлора при электролизе хлоридных растворов. Литературные данные сообщают, что электрохимическая активность анодов значительно повышается в результате модифицирования сурьмой [1]. Поэтому в данной работе исследовались ОРТА, модифицированные сурьмой в различных количественных соотношениях.

Формирование активного покрытия проводили термическим разложением солей до оксидов соответствующих металлов на титановой подложке с частичной заменой количества рутения сурьмой. В ходе работы сформированы электроды в следующих соотношениях Ru-Sb-Ti (молярные %): 5-25-70 – образец 1, 15-15-70 – образец 2; 20-10-70 – образец 3; 25-5-70 – образец 4.

На потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT302N были получены гальваностатические поляризационные зависимости для образцов 1-4 в 30% растворе хлорида натрия, как фоновом электролите, а также с добавкой обезлигниненного и обескремненного гидролизата рисовой шелухи. Во всех случаях проявляется закономерность возрастания Тафелевского наклона по сравнению с фоновым электролитом в присутствии гидролизата рисовой шелухи. Механизм протекания реакций выделения кислорода и хлора – не имеет существенных различий на всех электродах.

Проведено сравнение качества очистки воды по изменению цветности растворов и химического потребления кислорода (ХПК) после электрохимической очистки при плотности тока 50 мА/см^2 и фотоэлектрохимической очистки – электролизом в аналогичных условиях с дополнительным ультрафиолетовым облучением λ = 360 нм (табл. 1).

Таблица 1. Цветность и ХПК проб после электрохимической и фотоэлектрохимической очистки разбавленного гидролизата рисовой шелухи на образцах 1-4.

№ образца	Исходный раствор гидролизата рисовой шелухи		После электрохимической очистки		После фотоэлектрохимической очистки	
	ХПК, мгО/л	Цветность, градусы	ХПК, мгО/л	Цветность, градусы	ХПК, мгО/л	Цветность, градусы
1	21760 ± 800	18000	7000 ± 200	232	6800 ± 100	403
2			7700 ± 100	441	7500 ± 200	860
3			7100 ± 100	196	6500 ± 100	327
4			7900 ± 400	222	7400 ± 100	365

Как видно из таблицы, в результате очистки на всех анодах происходит уменьшение ХПК почти в 8-10 раз и более чем в 20 раз цветности воды. Цветность проб после фотоэлектрохимической очистки выше, чем после электрохимической. Возможно, это связано с тем, что при УФ-облучении образуются более окрашенные продукты разложения.

Показано, что использование исследуемых электродов способствует электрохимической и фотоэлектрохимической деструкции гидролизата. Лучшие результаты как электрохимической, так и фотоэлектрохимической очистки получены на образце 3, в покрытии которого Ru заменен Sb на 10 мол.%.

Список литературы

1. Великанова, И. А. Влияние условий синтеза на электрохимическую активность оксидных иридиево-титановых электродов / И. А. Великанова, Н. П. Иванова, И. М. Жарский // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 7. – С. 914-918.

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ 2-ПИРРОЛИЛМЕТАНОЛ/ПРОПАРГИЛХЛОРИД МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Г.Р. Гнатовский, А.С. Бобков
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Н.М. Витковская
Иркутский государственный университет,
Россия, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
e-mail: gnat140299@yandex.ru

Во многих популярных на сегодняшний день квантовохимических методах, например B3LYP и MP2, плохо воспроизводятся энергии изомеризации кратных связей, высокоточные методы расчета, такие как CBS-Q//B3 воспроизводят ее хорошо, но затрачивают на это достаточно большие вычислительные ресурсы. В данной работе, на примере расчета энергии изомеризации бутина-1 в бутин-2, бутадиен-1,2 и бутадиен-1,3, проведено сравнение CBS-Q//B3 и метода B2PLYP/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* (B2PLYP//B3LYP), затрачивающего ощутимо меньшие вычислительные ресурсы. Влияние растворителя в обоих случаях учитывалось в рамках модели PCM.

Показано, что оба метода с достаточно высокой точностью передают разницу в теплотах образования изомеров. Для CBS-Q//B3 получено меньшее отклонение от экспериментальных значений, не превышающее 0.61 ккал/моль, тогда как в подходе B2PLYP//B3LYP оно не превышает 0.88 ккал/моль. Разница между значениями, полученными в двух методах, составляет не более 0.64 ккал/моль (табл. 1).

Таблица1. Разницы в энтальпиях образования изомеров

Название		B2PLYP//B3LYP		CBS-Q//B3	
	ΔH(exp)	ΔH	$\Delta\Delta \boldsymbol{H}$	ΔH	$\Delta\Delta \boldsymbol{H}$
Бутин-1	0.0	0.0	**0.0**	0.0	**0.0**
Бутин-2	-4.80	-5.0	**-0.20**	-4.85	**-0.05**
Бутадиен-1,2	-0.71	-1.4	**-0.69**	-1.32	**-0.61**
Бутадиен-1,3	-13.48	-12.6	**0.88**	-13.24	**0.24**

Реакция 2-пирролилметанола с пропаргилхлоридом в суперосновной среде KOH/DMSO изучена для сравнения также в двух методах, CBS-Q//B3 и B2PLYP//B3LYP. Значения, полученные в CBS-Q//B3, представлены в скобках.

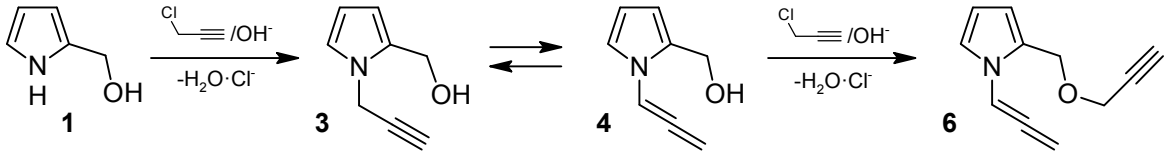


Рис. 1. Схема образования N-алленил-2[(пропаргилокси)метил]пиррола

На первой стадии гидроксид-ион отрывает протон от молекулы 2-пирролилметанола **1** с образованием комплекса 2-гидроксиметилпирролид·H_2O **2** с понижением энтальпии системы на 19.1 (20.8) ккал/моль. При этом в отличие от B2PLYP//B3LYP, в CBS-Q//B3 не образуется промежуточный комплекс **1** с гидроксид-ионом. При добавлении к **2** пропаргилхлорида происходит нуклеофильное замещение по атому азота с энергией активации $\Delta G^{\ddagger}$ = 19.6 (21.5) ккал/моль и образованием N-пропаргилпиррол-2-илметанола **3**, тепловой эффект стадии S_N2 составил ΔH = -32.7 (-30.1) ккал/моль. Пропаргильная группа **3** изомеризуется в более выгодную на 1.9 (1.7) ккал/моль алленильную **4** с активационным барьером в 11,0 ккал/моль в CBS-Q//B3. Присоединение к **4** гидроксид-иона приводит к отрыву протона от спиртовой группы с понижением энтальпии на 11.8 (11.8) ккал/моль и образованию комплекса N-алленилпиррол-2-илметанолят·H_2O **5**. Реакция нуклеофильного замещения хлора в пропаргилхлориде по атому кислорода с образованием N-алленил-2[(пропаргилокси)метил]пиррола **6** происходит с энергией активации $\Delta G^{\ddagger}$=11.6 (12.0) ккал/моль и понижением энтальпии системы на 34.4 (37.7) ккал/моль.

Близкие кинетические ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$ до 2.0 ккал/моль) и термодинамические характеристики ($\Delta\Delta H$ до 3.3 ккал/моль) исследованной реакции, полученные в методах CBS-Q//B3 и B2PLYP//B3LYP, позволяют использовать более простой метод расчета при исследовании таких реакций.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 4.1671.2017/4.6 и при поддержке гранта РФФИ № 18-0300573-а.

МЕХАНИЗМ ТРАНСФОРМАЦИИ АЛЮМОЛАНОВ ДО БОРОЛАНОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Д.Н. Исламов, С.М. Идрисова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Т.В. Тюмкина
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
Российская Федерация, 450075, г. Уфа, просп. Октября, 141.
e-mail: Islamov19@gmail.com

Недавно разработан подход к синтезу труднодоступных предельных пятичленных борорганических карбоциклов – 3-замещённых 1-галогенбороланов, который базируется на реакции замены атома алюминия на атом бора [1]. В качестве алюминийорганического субстрата использовались алюмоланы, полученные по известной реакции циклоалюминирования α-олефинов с помощью триалкилаланов с участием Zr-содержащих катализаторов [2]. Полученные борорганические соединения, а также продукты их функционализации могут оказаться ценными в качестве антисептиков, инсектицидов [3], сокатализаторов полимеризации олефинов и предпочтительными реагентами в органической и металлорганической химии [4]. В то время как существует обилие литературных данных по теоретическому и экспериментальному обоснованию механизма трансметаллирования в линейных системах как ключевой стадии реакций кросс-сочетания, оказалось, что сведения о механизме реакции трансметаллирования в пятичленных циклах отсутствуют. С целью разработки стратегии однореакторных методов синтеза бороланов мы провели моделирование реакции замены атома алюминия в алюмоланах на атом бора с помощью фторида бора методами квантовой химии на DFT-уровне с учетом растворителей (Tol, ТГФ). Были вычислены энергетические параметры двух возможных маршрутов данной реакции, первый из которых включает образование ациклических B,Al-содержащих интермедиатов с учетом различной координации молекулы BF_3 (реакции 1-4) (рис. 1). Второй маршрут (не указан на рисунке) предполагает внутримолекулярную трансформацию цикла после стадии внедрения в алюминакарбоцикл борорганического субстрата.

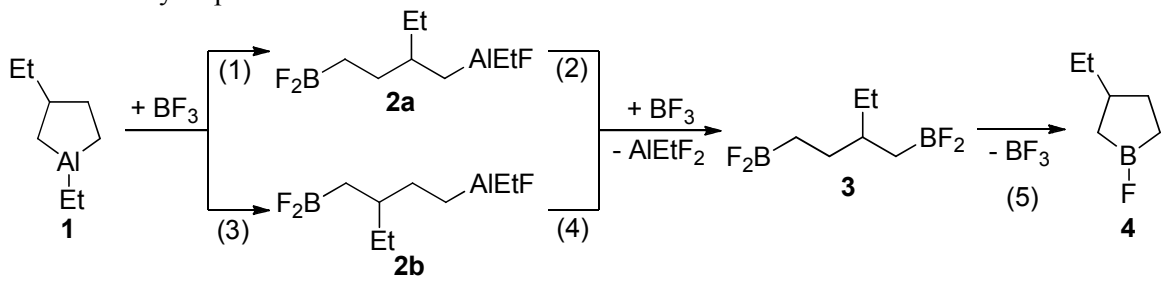


Рис. 1. Вероятные маршруты реакции замены атома алюминия в алюмолане **1** на атом бора с помощью BF_3.

Одновременно был проведен мониторинг данной реакции методом мультиядерной ^{1}H, ^{13}C, ^{11}B ЯМР спектроскопии в растворах ТГФ и толуола. Комплексный анализ полученных теоретических и экспериментальных данных впервые позволил предложить обоснованный механизм реакции замены атома алюминия на атом бора при взаимодействии 1, 3-диэтилалюмолана с BF_3 и спрогнозировать возможность получения 1-хлор и 1-бром-3-алкил бороланов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-00553 мол_а).

Список литературы

1. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Джемилев У.М. и др. *ЖОрХ*. 2015. Т. 51. № 11. С. 1551.
2. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарёв А.П. и др. Изв АН. Сер. хим. 1989. № 1. С. 207.
3. British Patent 790.090, 16387b (1958).
4. Flores-Parra A., Contreras R. *Coord. Chem. Rev*. 2000. V. 196. P. 85.

УДАЛЕНИЕ 3-ХЛОРФЕНОЛА ИЗ ВОДЫ В СИСТЕМЕ ФЕНТОНА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Д.В. Лозицкая
Научный руководитель – д-р хим. наук, доцент кафедры физической и аналитической химии А.П. Артемьянов
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», Россия, 690922, Приморский край, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ, корпус L,
e-mail: lozitskaya1995@mail.ru

Одним из распространённых загрязнителей сточных и технологических вод химико-фармацевтической, целлюлозно-бумажной и нефтеперерабатывающей промышленностей является фенол и его производные [1].

Для удаления таких загрязнителей производится стандартная схема подготовки: коагуляция-отстаивание-фильтрация-обеззараживание, зачастую не обеспечивающая надлежащего уровня удаления загрязняющих веществ. Особое внимание учёных направленно на новые окислительные технологии, к которым относятся процессы, основанные на реакции Фентона и гетерогенный фото-Фентон процесс. Применение этих методов обеспечивает деструкцию и минерализацию фенола и его производных в водной среде при взаимодействии с активными окисляющими компонентами [2].

В настоящей работе исследовалась возможность деструкции 3-хлорфенола с использованием гетерогенного фото-Фентон процесса на модифицированном углеродном волокне и изучалось влияние соотношения 3-хлорфенол: пероксид водорода, pH раствора на эффективность удаления 3-хлорфенола из воды.

В качестве объекта исследования была выбрана модель воды, сильно загрязненной 3-хлорфенолом. Исходная концентрация 3-хлорфенола выбрана с превышением ПДК в 180 раз (ПДК 3-хлорфенола до 0.1 мг/л), что укладывается в диапазон концентраций 3-хлорфенола в реальных сточных водах. Эксперимент проводили в двух закрытых ячейках на 100 мл. В каждую ячейку помещали навеску углеродного волокна марки АУВ/формиат железа(III), 100 мл раствора 3-хлорфенола с концентрацией $0.1824 \cdot 10^{-3}$ моль/л и добавляли определенное количество пероксида водорода с концентрацией 0.1 моль/л, для создания необходимых мольных соотношений. Для создания необходимого значения pH добавлялся рассчитанный объем серной кислоты. В одной из ячеек деструкция 3-хлорфенола шла под действием УФ излучения в присутствии модифицированного углеродного волокна, другая использовалась для сравнения эффективности процесса. При непрерывном перемешивании отбирались 5 проб через каждые 20 минут объемом по 5 мл в течение 1.4 часа. Концентрация 3-хлорфенола в исследуемых растворах определялась спектрофотометрическим методом на приборе спектрофотометр Shimadzu UV 1800.

В начале адсорбции УВ насыщалось 3-хлорфенолом при заданной концентрации $0.1824 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 20 минут. О степени извлечения 3-хлорфенола можно судить по спектрам УФ раствора 3-хлорфенола в процессе извлечения.

Рассчитанные степени деструкции 3-хлорфенола в системе гетерогенный фото-Фентон значительно превышают степень деструкции 3-хлорфенола в гетерогенном Фентон.

Увеличение pH приводит к смещению равновесия в реакции Фентона в сторону образования радикалов OH· и увеличивает степень извлечения 3-хлорфенола в гетерогенном фото-Фентоне до 89%, по сравнению гетерогенным Фентон процессом - 72%. Оценка влияния соотношения 3-хлорфенола к пероксиду водорода показывает, что при увеличении соотношения от 1:4 до 1:10 степень извлечения фенола в гетерогенном фото-Фентоне возрастала от 64% до 89% в то время как в гетерогенным Фентон процессе степень извлечения 3-хлорфенола увеличивается от 58% до 72%.

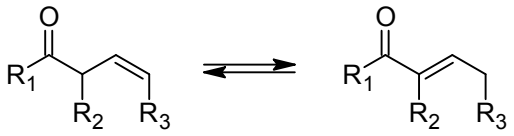
Список литературы

1. Шевченко М.А. Физико-химическое обоснование процессов обесцвечивания и дезодорации воды. – Киев: Наук. думка, 1973. – 152 с.
2. Желовицкая, А.В. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами / А.В. Желовицкая, Е.А. Ермолаева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. - № 8. – С. 211-229.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ α,β- И β,γ- НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

А.А. Манжуева, В.Б. Орел
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. В.Б. Кобычев
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
Российская федерация, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1
e-mail: anastasiya.manzhueva@mail.ru

Известно, что при повышенных температурах в суперосновной среде (например, KOH/DMSO) кетоны с ацетиленами вступают в реакцию винилирования с образованием β,γ-ненасыщенных кетонов. На этом этапе реакция может останавливаться, однако в ряде случаев β,γ-ненасыщенные кетоны могут изомеризоваться в α,β-форму, которая участвует далее в каскадных сборках 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов, 3-ацил-2-циклопентенолов и фуранов [1–3]. В рамках метода B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* с учетом поправки на энергию сольватации (IEFPCM) была исследована относительная термодинамическая устойчивость различных конформаций α,β- и β,γ-форм ненасыщенных кетонов:



β,γ– α,β–

Для α,β-ненасыщенных кетонов различающихся заместителями R_1 и заместителями в α-положении углеродной цепи R_2, (при R_3 = H) было изучено строение и относительная термодинамическая устойчивость различных конформаций *E*- и *Z*-изомеров. Практически во всех α,β-ненасыщенных кетонах термодинамически более предпочтительными являются *E*-изомеры, исключение составляют кетоны с R1, R2 = Th, Ph, для которых обе формы оказываются равновероятными и существуют в SC или AC конформациях взаимного положения C^{α}=C^{β} и C=O связей. Для *E*-изомеров рассматриваемых α,β-ненасыщенных кетонов термодинамически более выгодной является AP-конформация положения C^{α}=C^{β} и C=O связей. В случаях, когда такой конформации нет R_1 = Ph, R_3 = H выгодна SP-форма и R_1 = Th, R_3 = Me выгодна AC-форма.

В случае R_3 = H независимо от заместителя R_1 = Me, Th термодинамически более выгодной на 5.8 ккал/моль является α,β-форма ненасыщенных кетонов, введение в γ-положение электроноакцепторного фенильного заместителя R_3 = Ph смещает равновесие на 0.5 ккал/моль в сторону β,γ-формы, это отвечает соотношению α,β-/β,γ- ~ 30%/70%. В присутствие более сильного электроноакцепторного заместителя R_3 = 4-(NO_2)Ph β,γ-форма оказывается уже на 2.4 ккал/моль более устойчивой, чем α,β-форма. Эти закономерности согласуются с экспериментальными [4]. β,γ-ненасыщенные кетоны преимущественно ($\Delta\Delta H$ = 0.6 ккал/моль) существуют в антиклинальной конформации взаимного положения C^{β}=C^{γ} и C^{α}–C(O) связей с синперипланарной/синклинальной конформацией взаимного положения C^{α}–C^{β} и C=O связей (AC,SP и AC,SC).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6, и поддержана грантом РФФИ № 18-0300573-а

Список литературы

1. Trofimov, B. A.; Schmidt, E. Y.; Ushakov, I. A.; Mikhaleva, A. I.; Zorina, N. V.; Protsuk, N. I.; Senotrusova, E. Y.; Skital'Tseva, E. V.; Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Dyachenko, O. A. *European J. Org. Chem.* 2009. No. 30. P. 5142–5145.
2. Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A.; Bidusenko, I. A.; Cherimichkina, N. A.; Ushakov, I. A.; Protzuk, N. I.; Gatilov, Y. V. *Org. Lett.* 2014. V.16. P. 4040–4043.
3. Schmidt, E. Y.; Bidusenko, I. A.; Cherimichkina, N. A.; Ushakov, I. A.; Borodina, T. N.; Smirnov, V. I.; Trofimov, B. A. *Chem. - A Eur. J.* 2015. V.21. P. 15944–15946.
4. Trofimov, B. A.; Schmidt, E. Y.; Zorina, N. V.; Ivanova, E. V.; Ushakov, I. A.; Mikhaleva, A. I. *Adv. Synth. Catal.* 2012. V.354. P. 1813–1818.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФОТОДЕГРАДАЦИЮ ИМИПАМИНА

Е.Д. Мордвинова
Научный руководитель – В.А. Саламатова
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского (ИХКГ СО РАН),
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

Имипрамин является представителем трициклических антидепрессантов с высокой биологической активностью, используется в медицине и попадает со стоками воды в окружающую среду, загрязняя ее.

Ввиду высокой биологической и термической стабильности в условиях окружающей среды, интерес представляет исследование механизмов инициированной светом деградации имипрамина и подобных в модельных и природных водных системах. Имипрамин имеет незначительное поглощение в ближнем УФ, и для фотодеградации его требуется применение фотосенсибилизаторов.

Это соединения, которые эффективно поглощают УФ излучение с генерацией активных частиц, обеспечивающих деградацию целевого вещества. Таким соединением является и гуминовая кислота, которая составляет значительную часть органического вещества природных вод.

Гуминовые кислоты под действием солнечного света способны генерировать ряд реакционноспособных частиц (триплетных состояний и активных соединений кислорода), которые могут взаимодействовать с растворенными органическими загрязнителями, инициируя их деградацию и минерализацию.

Методами стационарного (XeCl эксимерная лампа, 308 нм) и наносекундного лазерного фотолиза (~20 нс, Nd:YAG лазер, 355 нм) изучалась фотохимия гуминовой кислоты (Humic acid sodium salt, H16752 Aldrich.) и фотоиндуцированная ею деградация имипрамина.

При возбуждении гуминовой кислоты были зарегистрированы и идентифицированы короткоживущие интермедиатов (рис. 1), также основным аспектом исследования было изучение механизма непрямого фотолиза имипрамина в присутствии гуминовой кислоты.

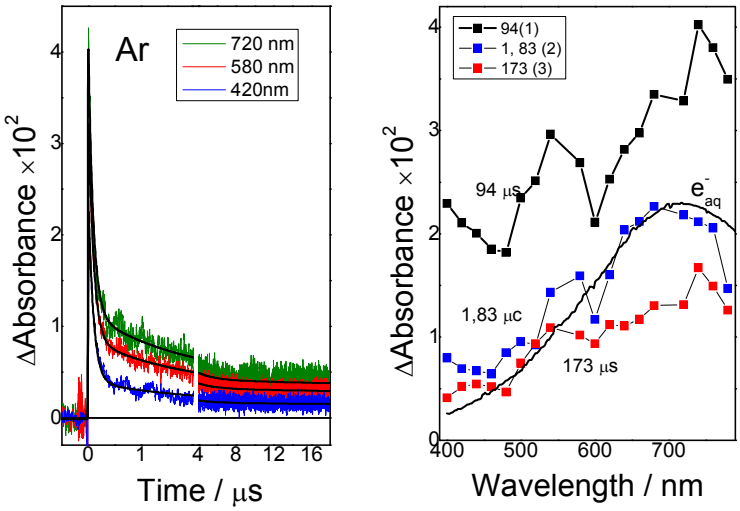


Рис. 1. Импульсный фотолиз гуминовой кислоты при продувке Ar.
a-характерные кинетические кривые на 420, 580, 720 нм;
b- Спектры амплитуд A1, A2 и A3, полученные из обработки кинетических кривых.

ВЛИЯНИЕ БАЗИСНОГО НАБОРА НА ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОЙНОЙ С=С СВЯЗИ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

А.Г. Прадедова, В.Б. Орел
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. В.Б. Кобычев
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
Российская федерация, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1
e-mail: 30-10-3@mail.ru

Каскадные превращения кетонов и ацетиленов в суперосновных средах [1] часто представляют собой последовательность конкурирующих между собой реакций с соизмеримыми по величине активационными барьерами. Одним из достаточно надёжных и экономичных подходов для оценки энергий активации является B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-311+G** [2]. При решении задач с большими молекулами данный подход с использованием расширенного базиса на стадии оптимизации геометрии является слишком ресурсоёмким.

В данной работе исследовалось, будут ли значения энергии активации, полученные в методе B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с оптимизацией геометрии с использованием компактного базиса согласоваться с результатами, полученными в том же методе с расширенным базисом.

Нами рассчитаны свободные энергии активации для реакций нуклеофильного присоединения этинид- и енолят-ионов к 1-мезитилбут-2-ен-1-ону и 1-фенилбут-2-ен-1-ону (рис. 1) с единообразным учетом эффектов сольватации на уровне модели PCM.

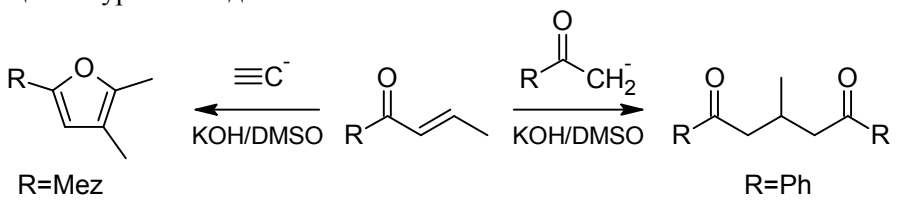


Рис. 1. Схема реакций нуклеофильного присоединения к двойной С=С связи α,β-ненасыщенных кетонов.

Все использованные подходы предсказывают, что для 1-мезитилбут-2-ен-1-она приоритетной реакцией будет являться нуклеофильное присоединение этинид-иона, а для 1-фенилбут-2-ен-1-она – енолят-иона (табл. 1), что согласуется с данными эксперимента [1].

Таблица 1. Свободные энергии активации ($\Delta G^{\ddagger}$, ккал/моль) присоединения к R–C(O)–CH=CH–CH_3.

Метод	R=Mez		R=Ph	
	HCC^-	R–C(O)–CH_2^-	HCC^-	R–C(O)–CH_2^-
B3LYP/6-31+G*	14.8	18.8	14.0	12.9
B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* [3]	13.3	16.7	12.4	10.9
B3LYP/6-311+G**	15.6	19.0	13.7	13.2
B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*	14.4	17.5	12.9	11.2
B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-311+G**	15.1	16.6	13.0	10.8

Полученные результаты показывают, что использование малого базиса в сочетании с B2PLYP/6-311+G** даёт результаты достаточно близкие к полученным в валентно-трёхэкспонентном базисе: энергии активации, полученные в рамках двух подходов различаются менее, чем на 1 ккал/моль.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6.

Список литературы

1. TrofimovB.A., SchmidtE.Yu. *Acc. Chem. Res.*, 2018, V. 51.P. 1117.
2. GrimmeS. *J. Chem. Phys.*, 2006, V. 124.P. 034108.
3. КобычевВ.Б., ОрелВ.Б., ЗанковД.В., идр. *Изв. АН. Сер.хим.*, 2017, № 12.С. 2227.

ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ СУРЬМЫ

Д.С. Чернова, М.С. Бородина
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Е.В. Щитовская
Дальневосточный Федеральный университет,
Россия, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8
e-mail: chernovad1996@gmail.ru

Разработка критериев направленного формирования на металлах и сплавах поверхностных слоев с уникальными свойствами, существенно расширяющих области практического применения конструкционных материалов, на современном уровне невозможна без анализа и многофакторной, многоступенчатой систематизации разноплановых экспериментальных данных и теоретических расчетов с обязательным отслеживанием обратной связи между условиями формирования, составом, и свойствами формируемых поверхностных структур. В полной мере таким методом контроля и исследования может являться метод электрохимической импедансной спектроскопии. В зависимости от того, имеет ли пленка однослойную или многослойную структуру, пористость, образуется ли при используемых потенциалах область пространственного заряда, ограничивающая токоперенос, или же на процессе переноса заряда сказываются диффузионные ограничения, спектр в широкой области частот может показывать одну, две или более временных констант [1].

ОРТА известны, как стабильные аноды при электролизе хлоридных растворов, содержащие в активном покрытии оксиды Ru : Ti = 30 : 70 мол.%. Формирование активного покрытия проводили термическим разложением солей (450 °С) до оксидов соответствующих металлов на титановой подложке (ВТ 1-0) с частичной заменой количества рутения сурьмой. В ходе работы сформированы электроды в следующих соотношениях Ru-Sb-Ti (мол. %): 5-25-70 – образец 1, 15-15-70 – образец 2; 25-5-70 – образец 3.

В таблице 1 представлены расчетные данные эквивалентных электрических систем. Полученные расчетные данные показывают, что с увеличением плотности тока формирования образцов сопротивление пленок, как в пористом (R1), так и в плотном барьерном (R2) слоях, увеличивается.

Таблица 1. Расчетные данные эквивалентных электрических систем.

№ электрода	CPE_1, $Ом^{-1}\cdot см^{-2}\cdot с^{n}$	CPE_1, n	R_1, $Ом\cdot см^2$	CPE_2, $Ом^{-1}\cdot см^{-2}\cdot с^{n}$	CPE_2, n	R_2, $Ом\cdot см^2$	R_3, $Ом\cdot см^2$	C_1, $мкФ/см^2$
1	$2.5\cdot10^{-4}$	0.59	63.12	-	-	2264	-	-
2	$2.4\cdot10^{-3}$	0.92	39.85	$-1.3\cdot10^{-7}$	-15.03	3647	-	-
3	$2.3\cdot10^{-3}$	0.84	28.35	4.27	-0.44	3906	20.61	$-1.4\cdot10^{-6}$

С увеличением содержания компонента рутения в активном покрытии увеличивается толщина покрытия. Известно, что удельное сопротивление полупроводника сильно зависит от совершенства его кристаллической структуры. Термообработка значительно изменяет кристаллическую структуру ОРТА, модифицированных сурьмой, и, следовательно, несовершенство структуры оксида приводит к возрастанию сопротивления оксидного пористого слоя.

Таким образом, на импедансные спектры ОРТА, модифицированных сурьмой, значительно влияют условия формирования покрытий (термическая обработка). С увеличением содержания рутения в активном покрытии сопротивление снижается в пористом слое, но несколько возрастает в плотном барьерном слое активного покрытия.

Список литературы

1. Лапина А. С., Разработка электрохимических сенсоров методами анодного оксидирования для мониторинга водных объектов: дис. к.х.н.: 212.056.18: защищена: 26.05.2017 / А.С. Лапина – Владивосток, 2017. – 51 с.

COPPER-POLYMER NANOCOMPOSITE CATALYST FOR SYNTESIS OF METHYL-2(4-ARYL-1H-1,2,3-TRYAZOLE-1-YL)ACETATES

C.M. Verbilo[1], A.V. Zuraev[1,2]
Scientific supervisor – PhD in Chemistry, Yu.V. Grigoriev[2]
[1] *Belarusian State University,*
Republic of Belarus, 220050, Minsk, Nezalezhnastsi av., 4
[2] *Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University,*
Republic of Belarus, 220006, Minsk, Leningradskaya st., 14
e-mail: che.verbilo@bsu.by

1,2,3-Triazoles are basically five-membered nitrogen heterocyclic compounds. They have tremendous application in various research fields, including synthetic organic chemistry, medicinal chemistry and pharmaceutical synthesis [1]. It should be noted that the investigation of pathways of synthesis 1,2,3-triazoles are important, because they demonstrated a wide range of biological activities including antitumor activity [2].

The present work is devoted to catalytic Huisgen [3+2] cycloaddition synthesis of methyl-2(4-aryl-1H-1,2,3-tryazole-1-yl)acetates, which are promising as a drug for sarcoma treatment due to their ability to inhibit Src-kinaze enzyme. To date, many catalytic systems have been proposed for Huisgen [3+2] cycloaddition reaction, however most of them are not reusable and quite expensive.

Taking into account these circumstances, herein we focused our attention on the catalytic synthesis of methyl-2-(4-aryl-1H-1,2,3-tryazole-1-yl)acetates using nanocopper-based heterogeneous catalyst (Cu-Pol) [3]. The catalyst was obtained by the thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate and presents copper nanoparticles, supported on nitrogen-containing polymer matrix [3]. It demonstrated valuable catalyst qualities such as: a) high catalytic activity; b) low catalytic loading; c) easily recoverable for further usage; d) cheapness; e) resistance to oxidation on air and water action. By using this catalyst, Huisgen cycloaddition reaction proceeds in aerobic conditions and without any ligands at room temperature in water in relatively short reaction time. Such a method is interesting as it avoids not only the use of stabilizers, additional ligands and supports, but also the production of harmful substances.

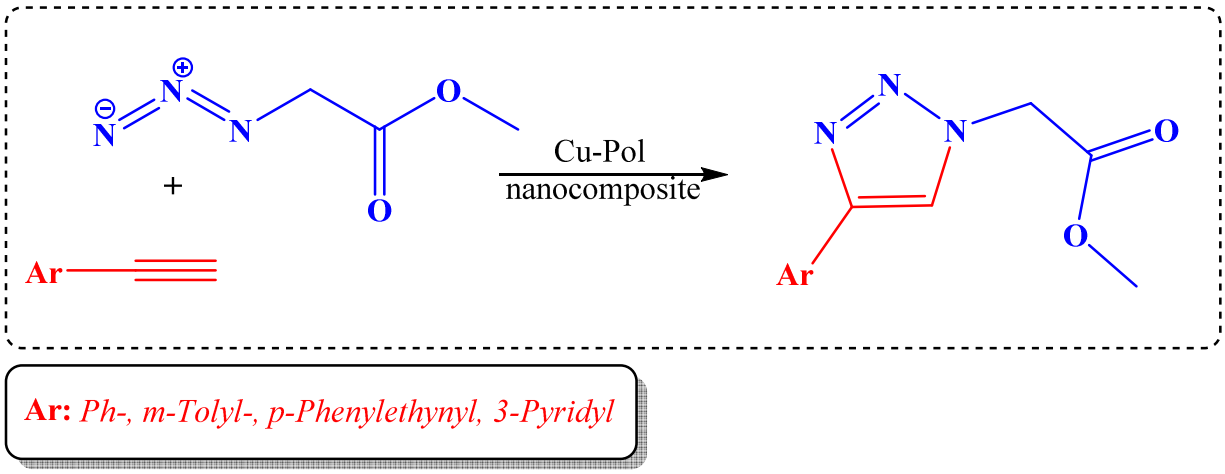


Fig. 1. Synthesis of methyl-2-(4-aryl-1H-1,2,3-tryazole-1-yl)acetates

References

1. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A., et. al. *Tetrahedron Letters*. 2018. V. 59. P. 1583.
2. Lebeau A., Abrioux C., Bénimèlis D., et. al. *Medicinal Chemistry*. 2017. V. 13. P. 40.
3. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., et. al. *ZAAC*. 2017. V. 643. P. 1215.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ С ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТА ДИАМИНОБЕНЗИДИНА

У.М. Абилова[1], С.Р. Гаджиева[1], Е.Н. Гашимова[2], Ф.М. Чырагов[1]
[1]Бакинский Государственный Университет,
Az1148, г. Баку, пр-т. З.Халилов 23
[2]Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
AZ1010, г. Баку, пр-т. Азадлыг, 20
e-mail: u.abilova@mail.ru

Проведение поисковых геологоразведочных работ на золото и платиновые металлы (ПМ) предусматривает использование аналитически методик, которые имеют пределы обнаружения на уровне или ниже кларка этих металлов при условии выполнения тысяч анализов за короткий срок. Так как рутинные высокопроизводительные инструментальные методы в прямом анализе не способны обеспечить требуемые пределы обнаружения этих металлы. Необходимой стадией аналитического процесса является их отделение от макрокомпонентов пробы с применением таки приёмов как со осаждение, экстракция или сорбция из конечных растворов после спекания, сплавления или кислотного разложения горных пород, руд концентратов и т.д. [1-2].

В представленной работе исследованы условия предварительного концентрирования палладия(II) с использованием нового хелатообразующего сорбента малеинового ангидрида-стирода, модифицированного диаминобензидина, с последующим определением этих ионов методом фотометрической спектрометрии.

Исходный раствор палладия(II) готовили растворением точной навески соли металла $PdCl_2$ (х.ч) в дистиллированной воде. Рабочие растворы получали соответствующим разбавлением исходных растворов. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH3-11). Для того чтобы создать постоянную ионную силу использовали KCl (ч.д.а). Определение палладия в растворах проводили спектрофотометрическим методом с использованием реагента - 2,2',3,4-тетрагидрокси -3'-сульфо-5'-хлоразобензола [3].

Результат опыта показывает, что палладий(II) при концентрации 800 мг/мл максимально сорбируется в интервале pH3-4 (аммиачно-ацетатный буфер). Статическая сорбционная емкость равна 513 мг/г. Исследования показали, что ионная сила до 0.6 моль/л не влияет на сорбцию. После 0.6 моль/л увеличение ионной силы постепенно уменьшает сорбцию. После процесс сорбции также была изучена десорбция сорбированных ионов палладия(II). Для выбора подходящего элюента испытывали различные кислоты - $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl. Изучено что десорбционная способность HCl выше других кислот. Испытывали различные концентрации соляной кислоты. Ион металла максимально десорбируется при объеме 5 мл и концентрации 2М соляной кислоты.

Полученные данные показали, что предлагаемый сорбент может быть использован для концентрирования палладия из объектов окружающей среды. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

Список литературы

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
2. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю. и др. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах // Завод. лаб.: Диагност. матер. N 8, 2009, т.75, стр.18-22.
3. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия в висмуто-полиметаллической руде // Аналитика и контроль 2011. Т. 15. № 4, с. 457-462

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Ф.Н. Бахманова, С.Р. Гаджиева, Э.Н. Алирзаева, Н.Т. Шамилов., Ф.М. Чырагов
Бакинский Государственный Университет
AZ-1148, г. Баку, ул. З.Халилова 23
e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Основная цель в представленной работе исследовать сорбцию урана(VI) новым хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты 1-амино-2-гидрокси-4-сульфо нафталина.

Исходный раствор (2,38 г/л) урана(VI) готовили растворением точной навески соли металла $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч) в дистиллированной воде. Рабочие растворы получали соответствующим разбавлением исходных растворов. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH3-11). Для того чтобы создать постоянную ионную силу использовали KCl (ч.д.а). Определение урана в растворах проводили спектрофотометрическим методом с использованием реагента - 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензола.

Опыт показал, что уран максимально сорбируется при pH4 (аммиачно-ацетатный буфер) и при $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрации метала. Статическая сорбционная емкость равна 1031 мг/г. Исследования показали, что ионная сила до 1.4 моль/л не влияет на сорбцию. После 1.4 моль/л увеличение ионной силы в начале постепенно, а потом резко уменьшает сорбцию.

В работе также была изучена десорбция сорбированных ионов урана(VI). Для выбора подходящего элюента испытывали различные кислоты - $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl. Опыт показал, что десорбционная способность HCl выше других кислот. Испытывали различные концентрации соляной кислоты. Ион металла максимально десорбируется при объеме 5 мл и концентрации 2М соляной кислоты (табл.).

Таблица. Влияние концентрации и объема элюента на степень извлечения урана (%)

Концентрация и объем HCl		Степень десорбции, %
0.5M	5 мл	85
	10 мл	88
1.0M	5 мл	91
	10 мл	93
1.0M	5 мл	93
	10 мл	95
2.0M	5 мл	98
	10 мл	98

Полученные данные показали, что предлагаемый сорбент может быть использован для концентрирования урана из объектов окружающей среды. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF–KETPL–2–2015–1(25)-56/19/4.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, КАТИОНОВ Tb^{3+} И ДИКАРБОКСИЛАТНЫХ МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ

К.С. Белик[1,2], Ю.М. Литвинова[1]
Научный руководитель – канд. хим. наук Я.М. Гайфулин
[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,*
Россия, 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3
[2]*Новосибирский государственный университет,*
Россия, 630090, Новосибирск, Пирогова, 2
e-mail: belikkirill@gmail.com

Получение и исследование металл-органических координационных полимеров (МОКП), имеющих каркасное строение, стало одной из наиболее динамичных направлений современной координационной химии. Многие из этих исследований находятся на пересечении фундаментальной химии и науки о материалах благодаря ряду удивительных функциональных свойств, которые проявляют МОКП. В число таких свойств входят большой объем и площадь поверхности внутренних пустот каркасов, которые позволяют использовать эти пустоты для хранения и разделения газов и стереоселективного катализа. Предполагается, что очистка промышленных газов с помощью МОКП позволит в будущем уменьшить негативное влияние промышленности на климат и экологию. Благодаря тому, что для синтеза МОКП можно использовать множество моно- и полиядерных комплексов металлов, а также практически неограниченный набор органических лигандов-линкеров, свойства каркасов можно варьировать в широких пределах, придавая им различную плотность, окраску, люминесцентные и магнитные свойства. Все это нашло свое отражение в таких перспективных областях применения МОКП, как сенсорика и фотовольтаика.

Среди множества полиядерных комплексов переходных металлов существует класс соединений, называемых кластерными комплексами, или кластерами. Эти соединения состоят из нескольких атомов металла, соединенных ковалентными связями окруженных набором неорганических или органических лигандов. В отличие от полиядерных комплексов переходных металлов, кластерные комплексы представляют собой жесткие фрагменты, геометрия которых практически не меняется в химических реакциях, включая окислительно-восстановительные. В сочетании с интересными функциональными свойствами, такими как люминесценция и каталитическая активность, это делает кластеры интересной альтернативой полиядерным комплексам переходных металлов в синтезе МОКП. Анализ литературы показывает, что на момент начала данной работы МОКП с каркасным строением, использующих кластерные комплексы как элемент структуры, не было получено. Это обстоятельство определило направление нашей работы.

В ходе работы были получены МОКП с каркасным строением на основе кластерного аниона $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, катионов РЗЭ и остатков фуран-2,5-дикарбоновой кислоты, тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и селенофен-2,5-дикарбоновой кислоты, которые были охарактеризованы различными физико-химическими методами. В частности, мы исследовали зависимость сорбционных свойств каркасов от используемых катионов РЗЭ и органических линкеров. Активированные каркасы показали способность селективно сорбировать молекулы газов с поляризованными связями, такие как CO_2. Кроме того было показано, что кластерный анион в структуре каркаса придаёт каркасу способность обратимо окисляться без потери кристаллической структуры, а значит эти соединения можно использовать как модель сенсоров на промышленно важные окислители.

Таким образом, было показано, что октаэдрические кластерные комплексы рения являются перспективными строительными блоками для синтеза каркасных МОКП, обладающих высокой термической и гидролитической устойчивостью. Исследование сорбционных свойств показало, что полученные соединения обладают большой волюметрической емкостью и близкими к рекордным расчетным коэффициентам селективности CO_2/N_2 и CO_2/CH_4.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ номер 14-23-00013.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Я.М. Гайфулину (научный руководитель), канд. хим. наук Д.Г. Самсоненко (рентгеноструктурный анализ) и канд. хим. наук К.А. Коваленко (исследование сорбции).

ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(V)

М.А. Бондаренко[1,2]
Научный руководитель – канд. хим. наук С.А. Адонин
[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,*
Россия, 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3
[2]*Новосибирский государственный университет,*
Россия, 630090, Новосибирск, Пирогова, 2
e-mail: langus8431@gmail.com

В последнее время всё большее число исследователей интересуются галогенидными и полигалогенидными соединениями Sb(V), что можно объяснить разнообразием строения подобных веществ и перспективой их применения: установлено, что гибридные органические и неорганические галогенидные соли Sb(V) можно использовать в качестве компонентов для солнечных батарей. В данной работе приведены результаты синтеза и характеризации бромидных и полибромидных комплексов Sb(V).

Реакции между комплексными фрагментами $[SbBr_6]^-$ и различными производными пиридинового ряда в системе «вода-HBr» при добавлении Br_2 могут привести к образованию полибромидных соединений. Полученные тёмно-красные кристаллические соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, а также проведён термический анализ посредством термогравиметрии. Структура одного из полученных соединений представлена на рисунке (рис. 1).

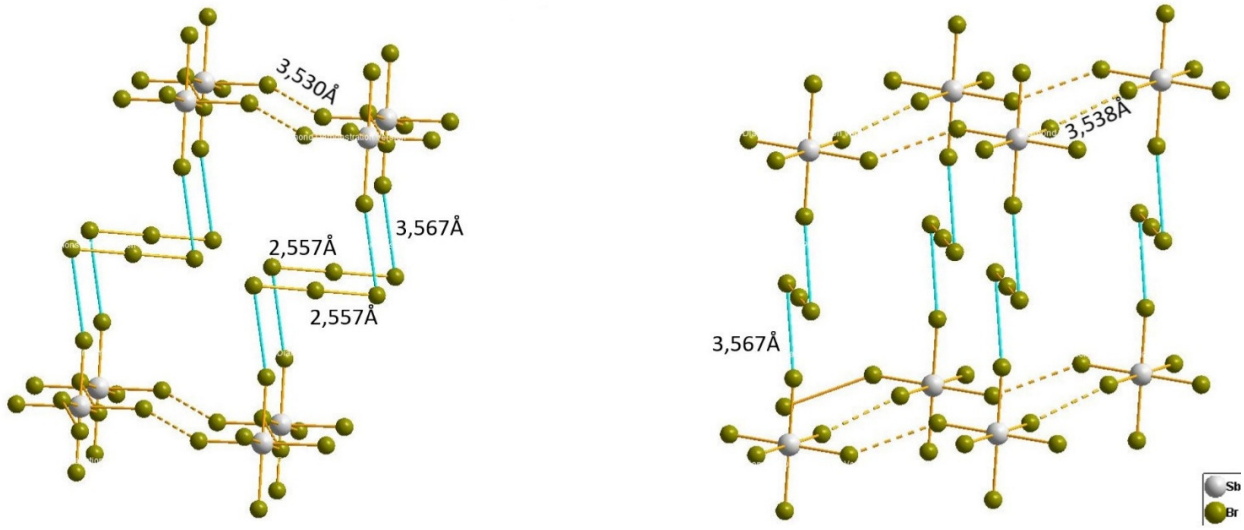


Рис. 1. Структура $(1,3,5\text{-MePyH})_2\{[SbBr_6](Br_3)\}$

В структуре наблюдаются супрамолекулярные взаимодействия между анионами Br_3^- и $[SbBr_6]^-$, а также не ковалентное связывание $[SbBr_6]^-$ между собой, так как расстояние между атомами брома меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.66 Å).

Некоторые из полученных комплексов проявляют относительно высокую термическую стабильность [1]. По нашему мнению, различная термическая устойчивость обусловлена различным характером катионных частей комплекса (N-протонированных и N-кватернизированных оснований).

Данная работа была выполнена при поддержке РНФ (Грант №14-23-00013).

Список литературы

1. S.A. Adonin, M.A. Bondarenko, D.G.Samsonenko, E.Yu. Semitut, M.N. Sokolov, V.P. Fedin. *Journal of Molecular Structure*, 2018. Vol. 1160. P. 102-106

БРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Н.А. Булгаков[1,2]
Научный руководитель – Д.В. Евтушок
[1]*Новосибирский государственный университет, НГУ,*
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1
[2] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ИНХ СО РАН,*
Россия, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 3
e-mail: bulgakov_nikita14@mail.ru

Октаэдрические кластерные комплексы – это соединения состава $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]^{2-}$, где M это атом металла (молибден, вольфрам, рений). Понятие «кластер» было введено Ф. Коттоном (F. Cotton) в 1964 году для обозначения веществ, молекулы которых содержат связи металл-металл. Октаэдр из шести атомов металла M_6 стабилизирован восемью внутренними (i = innen) лигандами, расположенными над треугольными гранями октаэдра, и шестью внешними лигандами (a = außen), образуя кластерный комплекс $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]^{2-}$ (рис. 1, слева). Внешние лиганды могут быть как неорганическими (X^i = Cl, Br, I, OH, H_2O, CN и другие), так и органическими (X^a = карбоновые кислоты, фенолы, сульфоновые кислоты и другие).

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама имеют большой потенциал применения в качестве рентгенокотрастных соединений, систем биовизуализации и фотодинамической терапии. Эти соединения обладают высокими квантовыми выходами люминесценции в красной и ближней ИК-областях, а также способны генерировать синглетный кислород под действием УФ- и видимого света [1]. Кроме того, в качестве источника возбуждения может выступать рентген, что позволит уничтожать раковые клетки глубоко под кожей [2].

В отличие от органических люминофоров кластерные комплексы не склоны к фотообесцвечиванию. Однако было показано, что комплекс $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$ разлагается под действием света до $(Bu_4N)_2W_6O_{19}$ [2]. Роль нитратных лигандов полностью не выяснена. Поэтому мы решили синтезировать и изучить свойства кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}(NO_3)_6]$.

В докладе обсуждается синтез $(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}(NO_3)_6]$ и его поведение при облучении. Нитратные лиганды лабильны и могут быть заменены на хлоридные лиганды.

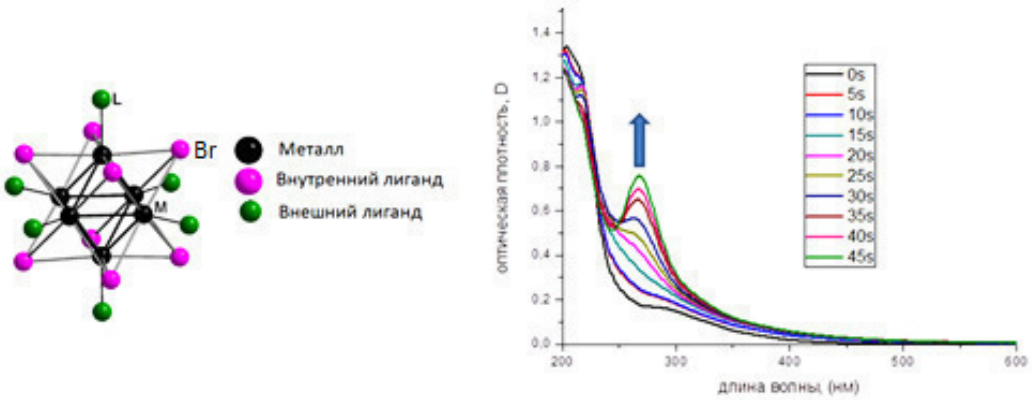


Рис. 1. Строение октаэдрического кластерного комплекса (слева), изменение профиля электронного спектра поглощения $(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}(NO_3)_6]$ под действием облучения в ацетонитриле (справа).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00235.

Список литературы

1. Solovieva A., Vorotnikov Y., and Trifonova K., *A Mater. Chem. B.* **2016**, *4*, 4839-4846.
2. Evtushok D. V., Melnikov A. R., Vorotnikova N. A., *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11738-11747.

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ДПТ-АЭС С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Т.Я. Гусельникова
Научный руководитель – канд. хим. наук А.Р. Цыганкова
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090
e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

Оксид германия (IV) используется в качестве катализатора при производстве полиэтилентерефталевой смолы, в качестве сырья для производства некоторых люминофоров и полупроводниковых материалов. В ИНХ СО РАН диоксид германия используется для выращивания кристаллов ортогерманата висмута, который используется в качестве сцинтилляционного материала. Качество функциональных материалов на основе германия определяется примесным составом, однако, влияние отдельных элементов на целевые свойства до конца не выяснено, поэтому важно иметь наиболее полную информацию о химическом составе сырья материала.

Для улучшения метрологических характеристик, устранения мешающих влияний, достижения пределов обнаружения аналитов на уровне 10^{-10}–10^{-6} % мас. целесообразно использовать комбинированные методики, сочетающие предварительное концентрирование примесей с современными возможностями инструментальных методов анализа.

Целью настоящей работы является разработка комбинированной методики ДПТ-АЭС анализа диоксида германия с предварительным концентрированием примесей в системе микроволновой разложения MARS 5.

Традиционный подход к анализу образцов на основе германия заключается в виде летучего тетрахлорида. Применение парафазного разложения и отгонки в микроволновой печи MARS 5 в автоклавах закрытого типа с использованием специально разработанного фторпластового вкладыша позволяет реализовать перевод германия в газовую фазу без контакта проб с раствором кислот, что делает возможным использовать соляную кислоту марки о.с.ч. без дополнительной очистки и сократить время анализа.

При выборе условий работы микроволновой печи остановились на следующих – температура 180 ^{o}C, давление 17 атм, общее время процесса 75 мин. Полученный концентрат представляет собой бесцветный раствор объёмом 2–3 мл, содержание германия в котором не превышает 2% от исходного содержания (определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и микроволновой плазмой по образцам сравнения на водной основе).

Концентрат после отгонки упаривали на графитовом порошке, содержащем 4% мас. NaCl, далее смесь помещали в графитовый электрод. Измерения проводили на спектральной установке с дугой постоянного тока, в которую входят: модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм, оснащенной 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС (ВМК «Оптоэлектроника); генератор Везувий. Регистрацию спектров проводили при силе токе дуги 13,5 А в спектральном диапазоне 205–344 нм.

Для оценки правильности разработанной методики выполнили эксперимент «введено-найдено», содержание введенных примесей на уровне $1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$% мас. Эксперимент показал, что аналитическая открываемость аналитов не ниже 80% и для большинства примесей близка к 100%. В концентрате сохраняется 38 элементов-примесей (Ag, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Nb, Pb, Sb, Sc, Sn, Ta, Tm, Y, Yb, Zn, Zr) в том числе важные технологические примеси Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn (ТУ 48-4-545-90).

Пределы обнаружения разработанной методики оценивали по 3s-критерию – $C_{min}=C_{KO}+3s$, где C_{KO} – содержание аналита в контрольном опыте, 3s – среднеквадратичное отклонение фона на месте аналитической линии аналита. Оценку проводили по графитовому порошку с 4% NaCl в присутствии матричного компонента (~2 % мас.) и без добавления германия (для учета возможных влияний матрицы). Пределы обнаружения в обоих случаях отличаются не более чем в 1.5–2 раза.

Предложенный способ отделения основы позволяет существенно сократить время анализа (примерно в 3-4 раза), метрологические характеристики ДПТ-АЭС методики на его основе удовлетворяют требованиям действующего ТУ 48-4-545-90 для 8 примесей. Общее количество определяемых аналитов – 38, пределы обнаружения находятся в интервале от $n\cdot10^{-8}$ до $n\cdot10^{-5}$ % мас.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИСЕЛЕНИДОВ РЗЭ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.С. Киряков[1,2]
Научный руководитель – канд. хим. наук М.С. Тарасенко[2]
[1]*Новосибирский государственный университет,*
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1
[2]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,*
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
e-mail: Alexanderkiryakov@yandex.ru

В настоящее время люминесцентные материалы применяются для широкого спектра приложений. Это включает в себя такие дисплеи, как телевизионные трубки, компьютерные мониторы, осциллографы, экраны радиолокаторов и дисплеи в электронных микроскопах.

Ионы лантанидов за счет узких полос эмиссии имеют яркие цвета, поэтому люминофоры на базе лантанидов используются для создания цветного изображения в RGB ячейках. Например, оксисульфиды иттрия, лантана и гадолиния, допированные различными ионами активаторами, состава P54 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ красный, P44 $La_2O_2S:Tb^{3+}$ желто-зеленый, P43 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ желто-зеленый, P45 $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ белый [1], как раз применяются, как составляющие RGB ячеек.

В одной из своих работ Доренбос показал, что при увеличении ковалентности связи РЗЭ – лиганд пики люминесценции сдвигаются в сторону красной области [2]. Таким образом, можно сделать предположение, что перспективным направлением в области нахождения новых люминофоров может являться замена в координационном окружении РЗЭ сульфид анионов на селенид анионы.

Данная работа посвящена получению и исследованию оксиселенидов иттрия допированными различными редкоземельными ионами активаторами и их комбинациями.

Для получения соединений Y_2O_2Se: RE (RE=Ce-Nd, Sm-Yb) была разработана новая методика синтеза, которая заключается в реакции оксида редкоземельного элемента, в присутствии селена, углерода (в 10% избытке), элементарного иода (в качестве активатора) в расплаве CsCl при температуре 950 ºС.

Однофазность образцов была подтверждена методом порошковой дифракции рентгеновских лучей. Равномерное распределение допанта доказывали при помощи метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Измерена температура плавления для оксиселенида иттрия. Изучена термическая устойчивость поликристаллического образца оксиселенида иттрия на воздухе. Для твердых растворов с празеодимом, неодимом и тулием получены спектры возбуждения и люминесценции. Для окрашенных образцов у которых отсутствует люминесценция сняты спектры диффузного отражения и оценены ширины запрещенных зон.

На основе твердых растворов оксиселенида иттрия допированного эрбием и иттербием получены ап-конверторы. И сняты спектры люминесценции при возбуждении 980 нм (рис. 1).

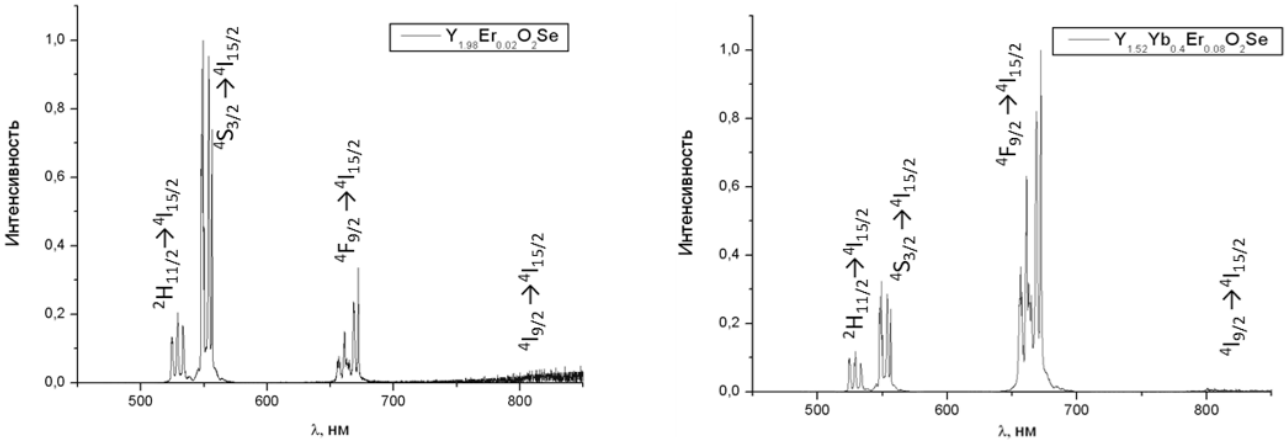


Рис. 1. Спектры антистоксовой люминесценции.

Список литературы

1. W.M. Yen, Sh. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor handbook. 2nd ed., Springer (2006)
2. P. Dorenbos, J. Lumin., 87-89 (2000).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ [{Re_6Q_8}L_6] С ПИРАЗОЛОМ, ИМИДАЗОЛОМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

Д.И. Коновалов[1,2], А.А Иванов[2], Ю.А Воротников[2], К.А Брылев[2]
[1]*Новосибирский государственный университет,*
Российская Федерация, 630090 г. Новосибирск ул. Пирогова, 2.
[2]*Институт неорганической химии им А.В. Николаева, СО РАН*
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3
e-mail: konovalov.elementary@gmail.com

Химия кластерных комплексов рения представляет собой большой интерес, благодаря перспективе разработки эффективных методов отделения рения от молибдена, разработки новых более эффективных катализаторов. В частности, химия октаэдрических кластерных комплексов рения является одним из наиболее интересных и важных разделов химии рения. Она получила активное развитие в последнее время, благодаря таким свойствам как долгоживущая люминесценция кластерных комплексов в области от ~500 до ~1000 нм [1], высокой рентгеноконтрастности, а также способностью данных соединений образовывать координационные полимеры. Такие свойства в перспективе могут быть использованы в фотодинамической терапии, биовизуализации, а также в рентгенодиагностике и в качестве люминесцентных материалов. Также данные соединения способны образовывать координационные полимеры, которые могут найти применение как в роли катализаторов, так и в роли сорбционных соединений.

В нашей работе были изучены октаэдрические кластерные комплексы рения состава [{Re_6Q_8}L_6] (Q = S. Se; L = неорганический или органический лиганд) (рис. 1). Изменяя терминальный лиганд, можно влиять на фотофизические характеристики данных соединений. Поэтому получение и характеризация новых кластерных комплексов рения является важной и актуальной задачей.

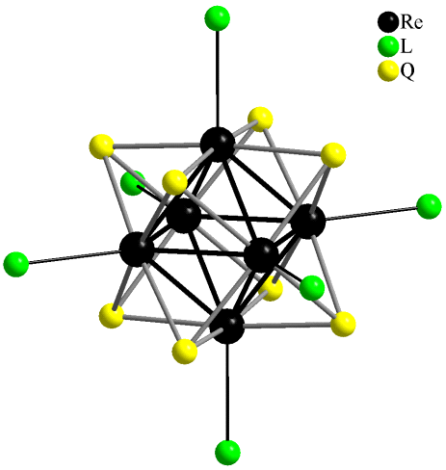


Рис. 1. Строение [{Re_6Q_8}L_6]

В данной работе мы сконцентрировались на получении новых халькогенидных октаэдрических кластерных комплексах рения с пятичленными гетероциклами и их производными и изучении зависимости люминесцентных свойств от строения получаемых комплексов.

В качестве исходных соединений, в данной работе, были использованы Cs_4[{Re_6S_8}X_6] и Cs_3[{Re_6Se_8}X_6] (где X = Cl, Br, I). Из этих комплексов были получены соединения общего состава [{Re_6Q_8}L_6]X_2 (где Q = S, Se; L = пиразол, 3–метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, имидазол, бензимидазол). Все реакции проводились в запаянных ампулах при температуре не выше 200 °C в избытке лиганда. В ходе реакции происходило замещение всех шести галоген лигандов на органический лиганд. Также в ряде реакций происходило включение свободных молекул пролигандов в полости образуемых структур. Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, рентгенофазовым анализом, ИК– и ЯМР–спектроскопией и элементным анализом. Так же были изучены люминесцентные свойства для всей серии полученных кластерных соединений.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (18-33-00025).

Список литературы

1. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.B., Kitamura N., Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedorov V.E., Unusual capping chalcogenide dependence of the luminescence quantum yield of the hexarhenium(III) cyano complexes [$Re_6(\mu_3\text{-}E)_8(CN)_6$], $E^{2-} = Se^{2-} > S^{2-} > Te^{2-}$ // Chem. Lett. - 1999. - No. 10. - P. 1121-1122.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Е.Д. Костицына
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Л.В. Трубачева
Научный руководитель – канд. техн. наук, доц. С.Ю. Лоханина
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,
Россия, 426034, Ижевск, Университетская, д. 1
e-mail: ked.ketrin@yandex.ru

Одним из эффективных физико-химических методов воздействия на призабойную зону скважин (ПЗС) с целью интенсификации добычи нефти (воздействие на ПЗС с целью увеличения их производительности) являются солянокислотные обработки (СО). В связи с этим постоянно ведутся работы по совершенствованию существующих технологий и поиску новых химических реагентов, обладающих лучшими свойствами по сравнению с растворами хлороводородной кислоты. Образующиеся отложения резко снижают производительность технологических процессов добычи нефти, вызывают перегрев металла, жаровых труб, аварии и простои оборудования и, как следствие, происходит загрязнение окружающей среды, а иногда и выход из строя полностью всего оборудования.

По литературым данным в состав солеотложения, образующегося в условиях добычи нефти, входят сульфиды, сульфаты, карбонаты и хлориды железа. Актуальным направлением в решении вопросов о предотвращении образования осадков выступает применение комплексонов.

Цель работы: Исследовать влияние комплексонов класса полиаминокарбоновых кислот (на примере нитрилотриуксусной кислоты) на процесс солеобразования с катионами железа(III).

Нитрилтриуксусная кислота (НТА, H_3nta, комплексон I, трилон А, хелатон I) представляет собой микрокристаллический порошок или небольшие белые призматические кристаллы. Она плохо растворима в воде. Ее произведение растворимости составляет $1{,}3\cdot10^{-17}$, при увеличении pH среды растворимость увеличивается. Это позволяет легко перекристаллизовывать комплексон в присутствии хлороводородной кислоты из концентрированного раствора Na_3nta-H_2O. Еще одним фактором, увеличивающим растворимость - повышение температуры. Нитрилотриуксусная кислота имеет цвиттер-ионное строение. Молекула НТА является потенциально тетрадентатным хелантом (по отношению к одному катиону). Переходные 3d-элементы образуют с НТА нормальные комплексонаты, устойчивость которых в целом существенно выше, чем со щелочноземельными катионами. Протонированные комплексонаты [MHnta] малоустойчивы. 3d-Элементы в высоких степенях окисления имеют высокую устойчивость нормальных нитрилтриацетатов [Mnta] она увеличивается по сравнению с $[Mnta]^-$ на 7—13 порядков. Одновременно облегчается гидролиз комплексонатов. Так, железо (III) образует гидроксокомплекс [Fe(OH)nta] уже при pH<5, а дигидроксокомплекс $[Fe(OH)_2nta]^{2-}$— при pH9. Образование гидроксокомплексов железа(III) сопровождается усилением желтой окраски раствора.

Для исследования растворимости железа в присутствии выбранной органической кислоты взят продажный препарат α-Fe_2O_3. Навеску оксида (0.25 г) переводили в раствор. Для изучения влияния концентрации комплексона на процесс растворения оксидов железа(III) готовили раствор НТА концентрации 0.5Н. Далее путем его разбавления создавали растворы для исследования с различным содержанием комплексона. Во всех объектах аналитического эксперимента поддерживалось постоянное значение pH, близкое к показателю кислотности подземной воды. Исследование проводилось при различных температурах с помощью термостатирования растворов в течение трёх часов, с отбором проб через 30 минут. Отобранные пробы выпаривали с добавлением перекиси водорода и сульфата меди для устранения влияния мешающих компонентов. После этого переводили продукты выпаривания в раствор с помощью соляной кислоты. Полученные пробы анализировали на содержание железа(III) фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты. По результатам исследования построили зависимости оптической плотности от времени при определенной концентрации комплексона и температуре.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ $\{Re_3Mo_3S_8\}$

Т.И. Лаппи[1,2]
[1]*Новосибирский государственный университет,*
Россия, г.Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2
[2]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,*
Россия, г. Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 3
e-mail: tanya.lappi2@gmail.com

В настоящее время химия кластерных комплексов быстро развивается, благодаря их физико-химическим свойствам. [1] В частности, октаэдрические комплексы состава $\{M_6Q_8\}$ (M = Re, Mo; Q = S, Se) проявляют люминесцентные свойства, электрохимические свойства и обладают высокой радиоконтрастностью. Неизовалентное замещение атомов металла в кластерном ядре позволяет в широких пределах изменять электронную структуру кластерных соединений и их физико-химические свойства. Недавно был получен ряд новых гетерометаллических кластерных комплексов состава $\{Re_3Mo_3X_8\}$, где X-халькоген [2,3]. Первые исследования показали, что данные соединения демонстрируют несколько обратимых окислительно-восстановительных переходов в узком окне потенциалов и интересные кристаллические структуры.

Дальнейшее исследование свойств этих соединений требует развития химических подходов для модификации окружения кластерного ядра. Высокотемпературный синтез данных кластерных соединений приводит к получению соединений с терминальными цианидными лигандами, которые крайне трудно поддаются замещению в мягких условиях. Замещение терминальных лигандов в кластерных комплексах переходных металлов является удобным способом изменять их физико-химические свойства. Поэтому большое значение имеет разработка способов замещения цианидных лигандов на другие функциональные группы.

Нами был разработан новый способ одностадийного замещения цианидных лигандов на органические в мягких условиях. В данной работе мы исследовали возможность одностадийного замещения терминальных CN-групп кластера $K_5[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]\cdot nH_2O$ на N-донорные гетероциклические молекулы – производные пиридина, а также S- и P-донорные органические молекулы (L). Реакции осуществлялись в сольвотермальных условиях в смесях воды и органических растворителей в присутствии избытка органического соединения. Было показано, что в результате длительных реакций при температурах порядка 160°C происходит полное замещение терминальных лигандов с образованием продуктов состава $[Re_3Mo_3S_8L_6]$. В случае L = пиридин, 3,5-диметилпиридин, 4-этилпиридин, 4-третбутилпиридин и 4-ацетилпиридин строение полученных кластеров было изучено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Список литературы

1. Sokolov, M. N.; Naumov, N. G.; Samoylov, P. P.; Fedin, V. P. Transition Elements, Lanthanides and Actinides. In Comprehensive Inorganic Chemistry II, 2nd ed.; Poeppelmeier, K., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; Vol. 2, 271−310
2. Y. M. Gayfulin, N. G. Naumov, M. R. Rizhikov, A. I. Smolentsev, V. A. Nadolinny and Y. V. Mironov, Chem. Commun., 2013, 49, 10019-10021
3. V. K. Muravieva, Y. M. Gayfulin, M. R. Ryzhikov, I. N. Novozhilov, D. G. Samsonenko, D. A. Piryazev, V. V. Yanshole and N. G. Naumov, Dalton Trans., 2018, 47, 3366–3377

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬИХ КОМПОНЕНТОВ

В.И. Марданова, С.Р. Гаджыева, Ф.М. Чырагов
Бакинский Государственный Университет
AZ-1148, г. Баку, ул. З.Халилова 23
e-mail: vusala_chem@mail.ru

Известно, что за счет улучшения аналитических параметров реакции смешаннолигандные комплексы нашли широкое применение спектрофотометрическом определении элементов. В представленной работе фотометрическим методом исследовано комплексо образование меди(II) с 2,7-бис(азо -2-гидрокси -3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидрокси нифталин-3,6-дисульфонатриумом (R) в присутсвии этилендиамина (Эд), дифенилгуанидина (ДФГ), трифенилгуфнидина (ТФГ), неионогенного поверхностно активного вещество Тритон Х-114 (ТХ-114) и диантипирилметан (ДАМ).

Реагент синтезирован по методике, его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Результаты анализа представлены в таблице 1.

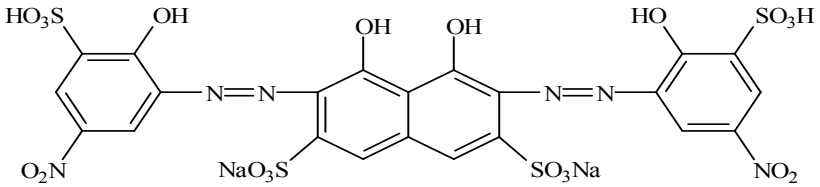


Рис. 1. Структурная формула 2,7-бис(азо -2-гидрокси -3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидрокси нифталин-3,6-дисульфонатриума.

Таблица 1. Основные характеристики комплексов меди(II).

Комплекс	pH_{opt}	λ_{mak}, нм	ε	Состав комплекса	Подчинение закону Бера, мкг/мл	Lgβ
Cu-R	3	538	10400	1:2	0.12-2,32	8,75±0,05
Cu-R-Ед	1	523	13000	1:2:2	0,07-2,32	9,35±0,05
Cu-R-ДФГ	2	491	15500	1:2:2	0,07-2,32	9.85±0.05
Cu-R-ТФГ	2	572	16000	1:2:2	0,07-2,32	9.92±0.04
Cu-R-ТритонХ-114	1	512	15000	1:2:2	0,07-2,32	9,59±0,05.
CuR-ДАМ	2	511	12000	1:2:2	0,07-2,32	9,09±0,03

Разработанная методика применена для определения меди в горохе и гречке.

Методика анализа. Навеску образца гороха и гречки массой 300 г и 400 г после высушивания помещают в графитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 550-750 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO_3 в чашке из стеклоуглерода и обрабатывают три раза 4-5 мл HCl при 60-70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл $1\cdot10^{-3}$М раствора реагента, 1 мл 10^{-2}М раствора этилендиамина и доводят объем до метки раствором pH1. Оптическую плотность раствора измеряют на приборе КФК-2 при λ= 540 нм на фоне контрольного опыта в кювете с толщиной слоя l = 1 см. Содержание железа находят по предварительно построенному градировочному графику. Полученные результаты представлены в таблице 2 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционного метода (ААС). Результаты предлагаемой методики и ААС хорошо согласуются между собой (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения меди(II) в природных обектах (n=5, P=0.95)

Анализируемой объект	Найдено Cu, % мас.	
	R+Ед	ААС
Гречка	$(7.58 \pm 0.02)\cdot10^{-1}$	$(7.68 \pm 0.06)\cdot10^{-1}$
Горох	$(6.35 \pm 0.05)\cdot10^{-1}$	$(6.48 \pm 0.03)\cdot10^{-1}$

КООРДИНИРОВАНИЕ НИТРАТА ЛАНТАНА 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.1)НОНАН-3,7-ДИОНОМ

Е.Е. Нетреба[1], В.В. Крымова[1], Н.В. Сомов[2], А.В. Рябинин[2]
[1]*Таврическая академия (СП) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
e-mail: evgtnu@gmail.com

Координационные металлополимеры с мостиковыми лигандами класса бициклических бисмочевин (ББМ) бициклононанового типа на данный момент времени не изучены. Сами же ББМ, как биоактивные производные карбамида вызывают интерес у исследователей различных сфер. По существующей классификации [1], ББМ представлены 6 класса (по числу атомов, формирующих их циклы): бициклооктановые, бициклононановые, бициклодекановые, пуриновые, спиробициклононановые и спиробициклоундекановые.

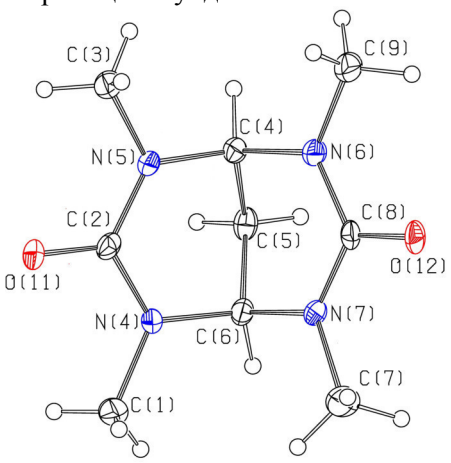


Рис. 1. Строение TMTAND.

Представитель бициклононанового типа – 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.1)нонан-3,7-дион ($C_9H_{16}N_4O_2$) или TMTAND содержит 6 гетероатомов (рис. 1), и обладает рядом ценных биологических свойств [2,3]: низкой токсичностью (LD_{50}=3000 мг/кг), способностью повышать количество пептидов и снижать крахмалистость в зерне овса, стимулировать каллюсообразование и корнеобразование у растений.

С целью изучения координирующих свойств TMTAND по отношению к типичным металлам комплексообразователям проведен синтез нового координационного металлополимера $[La(C_9H_{16}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_n$ (I).

Синтез проведен при взаимодействии гексагидрата нитрата лантана с TMTAND, полученным по методике [4] в среде ацетона. Полученный комплекс исследован методом прямого рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Кристаллы I моноклинные, P_c a=7.1931(2), b=9.9950(3), c=13.9683(4) Å, β=102.597(3), V=980.08(5) Å^3, $\rho_{выч.}$=1.942 г/см^3, Z=2, R–фактор по всем отражениям: R_1=0.0231, wR_2=0.0395, GOOF по F^2 = 1.027. Координационный полиэдр лантана представляет собой трехшапочную тригональную призму в основании которой находятся O(1)O(4)O(5) и O(2)O(3)O(3) от трех нитрат-анионов, двухгранные углы между основаниями и боковыми гранями – 75.57(3) – 86.21(3)°. Аксиально располагаются две молекулы воды (O(7w) и O(8w)) и экваториально – карбонильные атомы кислорода O(12) и O(13), двух молекул органического лиганда связанных между собой операцией симметрии [x, –y, 0.5 + z]. Аксиальный угол между молекулами воды – O(7w)La(1)O(8w) составляет 176.1(2)°, а экваториальный между органическими лигандами – O(13)La(1)O(12) – 139.7(1)°. Координационное число лантана равно 10. Расстояние La…La в полимере составляет 9.9950(4) Å.

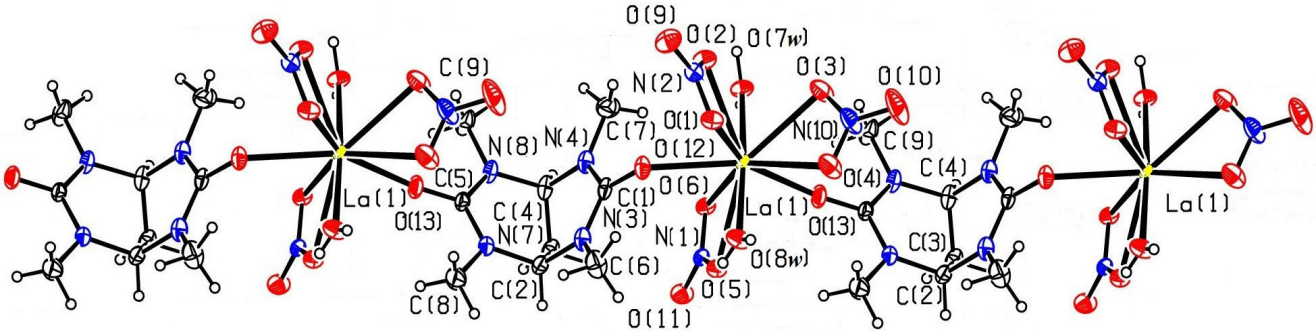


Рис. 2. Структура I.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект №3.6502.2017/БЧ.

Список литературы

1. Акыев Д. *Известия АН ТССР. Сер. физ.-техн., химич. и геолог. наук*. 1989. № 4. С. 53.
2. Mahbub A. *Indian Journal of Experimental Biology*. 1992. V. 30. P. 1181.
3. Мусатов А.Г. *Хранение и переработка зерна*. 2007. № 7. С. 38.
4. Placenza, G. *Acta Cryst*. 1997. V. 53. P. 1459.

ПОДБОР КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

И.И. Раянова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. С.П. Чернова
Научный руководитель – канд. техн. наук, доц. С.Ю. Лоханина
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,
Россия, 426034, Ижевск, Университетская, д. 1
e-mail: irinarajanova@yandex.ru

Интенсификация процессов добычи и подготовки нефти заводнением нефтяных пластов и применение тепловых методов воздействия на нефтяные эмульсии позволяет резко увеличить нефтедобычу и получать товарную нефть высокого качества. Однако, наблюдаемое при этом нарушение равновесия насыщенных солями пластовых водах, связанное с их опреснением приводит к образованию отложений во всей технологической цепи оборудования - от нефтяной скважины до установки подготовки нефти. Источником выделения солей являются пластовые воды, добываемые совместно с нефтью, в которых, в результате изменения температуры и давления, содержание неорганических веществ оказывается выше предела насыщения. Отложения солей разнообразны по своему составу. Обычно они представляют собой смесь одного или нескольких основных неорганических компонентов с продуктами коррозии, частицами песка. Солеобразование в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений является сложнейшей проблемой. Отложения минеральных солей в нефтепромысловом оборудовании приводит к потере эксплуатационного времени скважин вследствие остановок на ремонтные работы, одновременно понижается дебит скважин в результате накопления отложений в эксплуатационных колоннах. Борьба с отложениями солей на нефтяных месторождениях осуществляется тремя способами: технологическим, физическим и химическим. Наиболее эффективная и продолжительная защита оборудования от солеотложения осуществляется химическими методами с применением реагентов – ингибиторов солеотложения, препятствующих кристаллизации малорастворимых солей.

Целью работы является исследование влияния комплексонов на солеобразование при добыче нефти.

В качестве комплексона выбрана оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), являющаяся наиболее важным представителем гидроксиалкилидендифосфоновых кислот, получившая широкое применение благодаря большой специфике действия. Сочетание в молекуле ОЭДФ двух фосфоновых групп, способных к комплексообразованию в сильнокислой среде, и гидроксиэтильной группы обуславливает широкий диапазон pH комплексообразования и уникальные свойства этого комплексона. ОЭДФ устойчива при повышенных температурах, а также по отношению к энзиматическому кислотному гидролизу.

Исследование процесса растворения продажного препарата α-Fe_2O_3 в растворах ОЭДФ основывалось на определении содержания железа в растворах с различными концентрациями комплексона и вариации pH среды от 5 до 7 в зависимости от времени выдерживания при температурах в диапазоне от 30 ºС до 50 ºС. Выбор исследуемого интервала кислотности растворов основан на анализе литературных данных о протекании процесса образования комплекса Fe(III) – ОЭДФ в слабокислой среде.

Концентрация железа(III) устанавливалась спектрофотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты. Указанный метод определения массовой концентрации общего железа основан на образовании сульфосалициловой кислотой с солями железа окрашенных комплексных соединений. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны 400-430 нм.

Сняты зависимости оптической плотности от времени при концентрации ОЭДФ 0.0125М в интервале температур 30 ºС - 50 ºС. Также сняты зависимости оптической плотности от времени при постоянной температуре растворов (40 ºС) с различной концентрацией комплексона 0.0125М, 0.05М, 0.1М. Изучено влияние фторид- , оксалат- и гидрофосфат- ионов на растворение оксида железа(III) (в эквимолярных количествах) в зависимости от времени.

О СПОСОБАХ УСТРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТРАМПЕРОМЕТРИИ

Ж. Сабитова
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Н.А. Колпакова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mai: zhamilya_sabitova@mail.ru

Многообразие механизмов влияния водорода на свойства металлов и сплавов определяется разнообразием форм состояния водорода в металлах. Водород в металлах может находиться в различных состояниях: в форме гидридов; в растворенном состоянии; захватываться дефектами; входить в состав гидроокиси $Me(OH)_n$ или воды, адсорбированной поверхностью [1].

В случае определения палладия методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ), водород значительно искажает искомую концентрацию определяемого элемента. При этом на вольтамперных кривых могут наблюдаться несколько пиков водорода. На рис. 1 представлены кривые анодного электроокисления палладия. Пик при потенциале -0.15 В соответствует пику водорода, адсорбированного палладием, пик при потенциале 0.3 В является пиком водорода, абсорбированного палладием, пик при потенциале 0.4 В – пик палладия с поверхности графитового электрода (ГЭ).

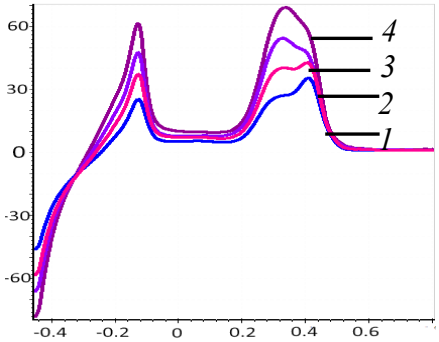


Рис 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадков палладий-водород с поверхности углеродсодержащего электрода. Фон 1М HCl, Eэ= -0.8 В, tэ=60 с, V=0.06 В/с, C_{Pd}: 1-0.4 мг/л, 2-0.6 мг/л, 3-0.8 мг/л, 4-1 мг/л.

Ранее нами было установлено, что мешающее влияние абсорбированного палладием водорода в методе ИВ можно устранить путем ультрафиолетового облучения раствора в процессе электронакопления палладия на ГЭ. При этом УФО не только сдвигает равновесие между двумя фазами на поверхности твердой частицы или в ее объеме, но и меняет распределение частиц между различными формами адсорбции.

Данная работа посвящена рассмотрению способа устранения мешающего влияния водорода путем модификации поверхности рабочего электрода висмутом. При электроокислении бинарного осадка на вольтамперной кривой наблюдаются три пика: пик при потенциале -0.15 В, природа которого неизвестна; пик при потенциале -0.3 В соответствует пику электроокисления висмута и пик при потенциале 0.3 В обусловлен процессом электроокисления палладия. Анодный пик при потенциале 0.15 В зависит и от концентрации ионов висмута(III) и от концентрации ионов палладия(II). Высказано предположение, что этот пик обусловлен процессом селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с палладием.

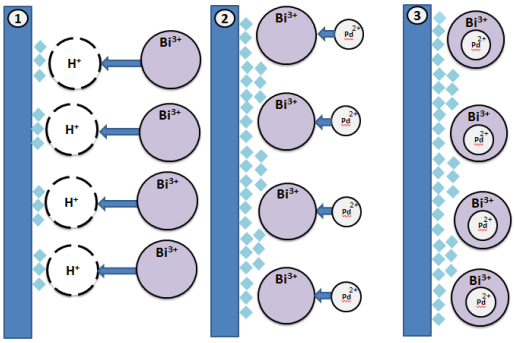


Рис 2. Схема образования палладиевого ядра при снятии осадков палладий-висмут с помощью сканирующей электронной микроскопии

Изучив осадки палладий-висмут с помощью сканирующей электронной микроскопии, предположено, что сплав представляет палладиевое ядро и оболочку из висмута. На рисунке 2 представлена схема образования палладиевого ядра. При этом влияние водорода значительно уменьшается благодаря увеличению площади поверхности ГЭ.

Таким образом, на данный момент предложено два способа устранения влияния водорода при определении палладия методом ИВ: облучение раствора, из которого ведется накопление осадка, УФ и модифицирование ГЭ электроотрицательным металлом (висмутом).

Список литературы

1. Черданцев Ю.П. Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие / Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю. И. Тюрин. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 286 с.

ВЫБОР МЕТОДИКИ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) С МЕТИОНИНОМ

Ш. Ци, М.Н. Курасова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Н.Я. Есина
Российский университет дружбы народов,
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
e-mail: qishenghua12345@163.com

Ионы переходных металлов, к которым относится ион никеля(II) в качестве микроэлементов, участвуют в окислительно-востановительных реакциях в живых организмах, в образовании активных центров ферментов, процессах гидролиза.

Одним из важных аспектов координационной химии является поиск новых методик синтеза комплексных соединений, изучение их строения, свойств, устойчивости. Среди d-элементов, никель(II) образует довольно устойчивые комплексы с аминокислотами, уступающие по устойчивости лишь соединениям меди(II), замыкающим ряд Ирвинга-Уильямса [1]. В боковой цепи метионина присутствует серосодержащий электронодонорный центр, который, согласно концепции ЖМКО, образует прочные комплексы с мягкими кислотами Льюиса (Cu(I), Ag(I), Cd(II), Pt(II)). Никель относится к промежуточным кислотам Льюиса и наиболее эффективно связывается с азотсодержащими фрагментами. В представленной работе изложены результаты исследования взаимодействия никеля(II) с метионином ($C_5H_{11}NO_2S$) и некоторые данные о синтезированном комплексе.

Синтез комплексного соединения Ni(II) с метионином проводили разными способами в соответствии с методиками [2-4].

Путем прямого взаимодействия гидроксида никеля с раствором аминокислоты [2].

$$Ni(OH)_2 + 2Met \rightarrow Ni(Met^-)_2 + 2H_2O \qquad (pH6)$$

С использованием натриевой соли метионина и кристаллического $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [3].

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2(Met^-)Na \rightarrow Ni(Met^-)_2 + 2NaNO_3 + 6H_2O \qquad (pH6)$$

С использованием мочевины [4].

$$Ni(NO_3)_2 + 2Met + CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow Ni(Met^-)_2 + 2NH_4NO_3 + CO_2 \qquad (pH6)$$

Экспериментально установлено, что наибольший выход чистого продукта получен согласно методике синтеза [3]. Выход конечного продукта составил 94% от теоретически возможного.

Комплекс никеля(II) с метионином выделен в виде порошка светло-зелёного цвета, частично растворимого в воде, спирте, нерастворимого в ацетоне, четыреххлористом углероде, эфире.

Выделенное соединение было охарактеризовано методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа. Согласно данным ДТА соединение не содержит ни координационной, ни внутрисферной воды, конечным продуктом термолиза является оксид Ni(II) 21,2%.

ИК спектр полученного комплекса отличается от спектра исходного лиганда. В комплексном соединении отсутствуют полосы поглощения при 2914, 2108 и 1607 $см^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям NH_3^+ группы, и полоса поглощения при 1700 $см^{-1}$ некоординированной COO^- группы. Кроме того, группа полос при 1580, 1160, 1100 и 600 $см^{-1}$ с уменьшающейся интенсивностью указывает на координацию NH_2 группы лиганда. Смещение полос симметричных и ассиметричных колебаний COO^- группы (1580, 1447 $см^{-1}$ (метионин), 1600, 1420 $см^{-1}$ ($Ni(Met^-)_2$), подтверждает ее участие в координации с катионом металла.

Таким образом, проведённый анализ позволяет определить синтезированное соединение как метионинат никеля(II) и предложить хелатное строение полученного комплекса.

Список литературы

1. Г.Дюга, К.Пенни. Биоорганическая химия. Химические подходы к механизму действия ферментов. / М.: Мир. 1983. - 512 с.
2. А.К.Молодкин, Н.Я.Есина, Н.К.Тинаева. *ЖНХ.* 2002. Т.47. №6. С.953-957.
3. A.Marcu, A.Stanila, D.Rusu, et al. *J.of Optoelectronic and advanced materials.* 2007. V. 9. No. 3. P. 741-746.
4. Н.Н.Головнев, Г.В.Новикова, А.Д.Васильев и др. *Вестник Красноярского гос.университета.* 2006. №2. С. 38.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

Ю.Б. Частоедова[1,2], И.Е. Васильева[2], Е.В. Шабанова[2]
Научный руководитель – канд. хим. наук, доц. Л.П. Шаулина
[1] *ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,*
Россия, 664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
[2] *ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,*
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А
e-mail: chastoedova@inbox.ru

Соединения бора используют в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Методы определения бора разнообразны. Особое положение в ряду аналитических методов определения бора в геологических образцах занимает атомно-эмиссионная спектрометрия благодаря разнообразию источников возбуждения спектров для проб в разных агрегатных состояниях.

Однако отмечается существенное влияние валового химического состава проб и минеральных форм присутствия бора на интенсивность его спектральных линий и точность результатов анализа. С целью минимизации влияния матричных и спектральных помех на точность результатов определении бора в геологических пробах методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии были изучены способы компьютерной обработки спектров при фотоэлектрической регистрации многоканальными детекторами МАЭС.

Для выбора наилучших вариантов обработки спектров при определении бора и контроля правильности результатов были зарегистрированы спектры природных стандартных образцов (СО) разнообразного состава и их смесей, в которых аттестованное содержание бора меняется от 0.0003 до 2.9 мас. % в обучающей выборке и от 0.001 до 1.0 мас. % в тестовой выборке. Навеску пробы 0.010 ± 0.002 г помещали в канал нижнего графитового электрода. Параметры режимов генератора и системы регистрации спектров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры режимов получения атомно-эмиссионных спектров.

МАЭС	Время полной экспозиции, с	105		
	Базовая экспозиция, мс	250		
Генератор «Везувий»	Ступень	1	2	3
	Длительность, с	35	35	35
	Постоянный ток, А	10	12	15

Спектральный комплекс позволил регистрировать излучение на длинах волн четырех линий бора (нм): B I 249.7723; B I 249.6772; B I 208.9564 и B I 208.8891. Применение способа полного испарения пробы из канала графитового электрода и разбавление градуировочных образцов и проб графитовым порошком (марки осч.) в соотношении 1:1 для поддержания высокой температуры плазмы, несмотря на образование тугоплавкого карбида бора, минимизирует матричное влияние химического и минерального состава.

Учет матричных и спектральных помех возможен при использовании различных способов расчета аналитического параметра (АП). Аналитическим параметром спектральной линии является численная оценка аналитического сигнала при заданных способах учета спектрального фона и вычисленная интенсивности. В коммерческой программе для регистрации и обработки спектров «Атом» имеется возможность варьировать задание логически обоснованных вариантов АП для каждой спектральной линии, построения градуировочной зависимости (ГЗ) и расчета её статистических параметров. Для линий 249.7723 и 249.6772 нм были заданы по 10 вариантов расчета АП; для линий 208.9564 и 208.8891 нм – по пять. По найденным наилучшим аналитическим параметрам были построены линейные градуировочные зависимости, обеспечивающие результаты определения бора с относительным среднеквадратичным отклонением менее 25% отн.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX. 130.3.1. (0350-2016-0032).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНАТОВ ЦИНКА(II) С ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ И ФОТОИНЕРТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.С. Чистяков[1], Е.Н. Зорина-Тихонова[1], А.В. Вологжанина[2], А.А. Сидоров[1], М.А. Кискин[1], И.Л. Еременко[1]

[1]*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31*

[2]*Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28*

e-mail: aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Синтез координационных полимеров на сегодняшний день представляет собой один из самых быстроразвивающихся разделов химии координационных соединений, поскольку возможность варьирования структуры позволяет получать вещества с заданными физико-химическими свойствами. Координационные полимеры находят своё применение в самых различных областях: в гетерогенном катализе, в сепарации и хранении газов, в биологических сенсорах и детекторах, в качестве протонных проводников [1-4]. В свою очередь, использование фоточувствительных лигандов позволяет получать полимеры, способные участвовать в реакциях [2+2]-фотоприсоединения. Изучение реакции фотоприсоединения важно с точки зрения изучения таких природных явлений как фотосинтез и фототаксис, и, кроме того, позволяет получать материалы для систем оптической записи и хранения информации [5].

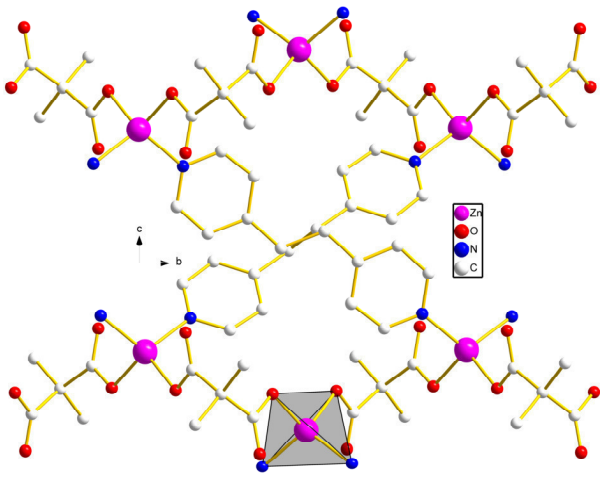


Рис. 2. Строение соединения $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)]\cdot H_2O\}_n$

Нами была синтезирована серия из девяти новых соединений цинка(II) различного строения с анионами диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот и мостиковыми N-донорными лигандами (4,4'-бипиридином, 1,2-бис(4-пиридил)этаном, 1,2-бис(4-пиридил)этиленом) [5]: от островных $[Zn(H_2O)_4(bpe)_2](HEt_2Mal)_2$ (1) до каркасных координационных полимеров, таких как $[Zn_2(H_2O)_2(bipy)(Me_2Mal)_2]_n$ (2) или $\{[Zn(bpa)(Et_2Mal)]\cdot 0.38H_2O\}_n$ (3) (где Et_2Mal^{2-} – дианионы диэтилмалоновой кислоты, Me_2Mal^{2-} – дианионы диметилмалоновой кислоты. Было показано, что существенное влияние на строение конечного продукта оказывает исходная соль цинка(II), а также заместители в малонатных лигандах.

Наибольший интерес представляют соединения, содержащие в своём составе 1,2-бис(4-пиридил)этилен, поскольку в данных системах возможно протекание реакции [2+2]-фотоприсоединения, что было продемонстрировано в случае полученных нами веществ [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (17-13-01442, 14-23-00176) и Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60179).

Список литературы

1. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 6011.
2. Barea E., Montoro C., Navarro J.A.R. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P.5419.
3. Hu Zh., Deibert B.J., Li J. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5815.
4. Ramaswamy P., Wong N.E, Shimizu G.K.H. *Chem. Soc. Rev.* 2014, V. 43, P. 5913.
5. Li F., Zhuang J., Jiang G. et al. *Chem. Mater.* 2008, V. 20, 1194.
6. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Vologzhanina A.V. et al. *IUCrJ.* 2018, V. 5, P. 293.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА {Cd(II)-Li(I)} И {Cd(II)-Ln(III)} КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

М.А. Шмелев, Д.А. Макаров, Н.В. Гоголева
Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. А.А. Сидоров
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, дом 31.
e-mail: shmelevma@yandex.ru

Гетерометаллические {Cd(II)-Li(I)} комплексы находят свое применение в качестве прекурсоров при синтезе металл-органических координационных полимеров [1]. Тогда как {Cd(II)-Ln(III)} соединения привлекают внимание исследователей вследствие возможного проявления необычных люминесцентных свойств [2]. А методика синтеза, основанная на варьировании N-донорного лиганда и аниона монокарбоновой кислоты, позволяет выявить закономерности синтеза соединений с заданным строением, одновременно прослеживая изменение их свойств.

При использовании аниона 3,5-ди-трет-бутилбензой кислоты (Hdtbbenz), в присутствии избытка 2,4-лутидина, удалось синтезировать комплекс состава $\{CdLi_2(dtbbenz)_4(H_2O)(EtOH)_2\}_n$, причем N-донорный лиганд не вошел в структуру координационного соединения. При введении в реакционную смесь соли РЗЭ был получен трехъядерный гетерометаллический комплекс $[Cd_2Ln(dtbbenz)_7(EtOH)_x(H_2O)_{4-x}]$ (**1**) (Ln(III)=Eu (1), Tb, Dy, Sm, La). Использование монодентатного (L=пиридин, 2,4- лутидин (**2**), фенантридин, 2,3-циклододеценопиридин), хелатирующего (L=2,2`-дипиридил, 1,10-фенантролин) или мостикового (L=пиразин, 4,4`-дипиридил, 2-амино-5-метилпиридин, 1,2-ди(4-пиридил)этил) лиганда позволило как полностью, так и частично заместить молекулы EtOH в структуре комплекса (1) на молекулы N-донорного лиганда. (рис. 1(а)).

При введении в реакцию солей 2-фуранкарбоновой(Hfur), бензойной(Hbnz), 4-трифторметилбензойной(Cfbenz) кислот происходит перестроение металлоостова и в присутствии 2,2`-бипиридила (bpy) были выделены тетраядерные комплексы состава $[Cd_2Ln_2(fur)_8(NO_3)_2(bpy)_2]$ (Ln(III)=Eu, Tb, Sm), $[Cd_2Eu_2(Cfbenz)_{10}(bpy)_2]$ и $[Cd_2Eu_2(bnz)_{10}(EtOH)_2(bpy)_2]$.

В случае использования солей пентафторбензойной кислоты (Hpfbenz), в присутствии хелатирующего лиганда (L`:1,10-фенантролин, батофенантролин (**3**)), нам удалось выделить 1D-полимерные комплексы $\{Cd_2Tb_2(pfbenz)_8(NO_3)_2(L`)_2\}_n$ (рис. 1(б)). Полимерное строение является нетипичным для соединений подобного состава, поскольку все описанные ранее Cd-Ln комплексы с хелатирующими лигандами имеют молекулярное строение. Вероятно, стабилизация полимерной структуры связана с внутримолекулярными взаимодействиями пентафторбензоатных заместителей с нефторированными ароматическими фрагментами.

Полученные {Cd(II)-Ln(III)} (Ln(III)=Eu, Tb, Sm) координационные соединения обладают фотолюминесцентной активностью в видимой области спектра. Квантовые выходы люминесценции варьируются от 0.2 до 40%

Синтез, структурные особенности и люминесцентные свойства будут подробно обсуждаться в докладе.

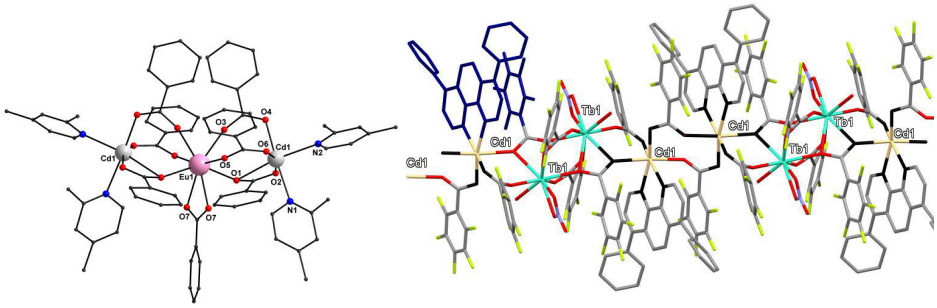


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов 2(а) и 3(б) (трет-бутильные заместители не показаны).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10537

Список литературы

1. A. A. Sapianik, A.A. Sidorov, et al. *Inorg. Chem.,* 2016, V. 56, P.1599.
2. Yu-Xian Chi, Shu-Yun Niu, Jing Jin, Ru Wang, Ye Li. *Dalton Trans*., 2009, P. 7653–7659

HYDROCHEMICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HOT SPRING IN WESTREN MONGOLIA

O. Bolormaa[1*], C. Bolormaa[1,2], J. Ragchaa[3]
[1]*Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, University Street-1, 14201 Ulaanbaatar, Mongolia*
[2]*Department of Chemistry, School of Natural Science and Technology, Khovd University, Peace Avenue 164300 Khovd province, Mongolia*
[3]*Department of Chemical and Biological Engineering, School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia, University Street-3, 14201 Ulaanbaatar, Mongolia*
*e-mail: bolormaa@num.edu.mn**

Western Mongolia was chosen as a research site for hearth of hot springs' occurrence in Mongolia. In particular, minerals in rock samples of hot springs are simply unknown. In this study, we aimed to predict origin of hot springs using hydrochemical parameters and to characterize correlation between water and minerals of hot springs. Overall, 43 water samples collected from 9 hot springs. In addition, 5 superficial rock samples were picked up to examine how rocks effect to water on special properties of hot springs.

The study of hydrochemical surveys of the Western region based on the mineral properties and geochemical processes have been developed and completed a comprehensive baseline study for future research.

The hot spring in western region depending on the location of the land and the properties of dissolved minerals, and its origin belongs in two groups. The hot springs of Zavkhan aimag, located along the Khangai Mountains, are a hot spring or volcanic hot springs compared to other hot springs with origin in $Na\text{-}SO_4$.

The springs of Bayan-Ulgii province, located along the Mongol Altai region, are located in the upper part of the area where the water is recharged by rainwater due to the type of $Na\text{-}HCO_3$, $Na\text{-}SO_4$, HCO_3.

Pearson correlation analysis was used to estimate relationship between major ions and compounds in the water and rock samples.

From the results, it was observed some movement between water and rocks: $Sr(w)=f(Sr(r)$, $K(w)=f(K_2O(r))$, $K(w)=f(Na_2O(r)$. Hot springs are dominated by feldspar, albite, quartz and dolomite. The compounds formed by these minerals represent the chemical composition of hot springs.

The geothermal temperature of the hot springs in western region is calculated using 8 different methods. From these methods, the chalcedony geothermometers are best suited to calculating the temperatures of hot springs in this region. From the geometrical estimation of the temperature of the hot springs, the Western region's hydrothermal system determines the potency that can be used in geothermal energy and makes the baseline for heating the hot springs in the heating system.

Key words: *hot spring, hydrogeochemical paramenters, geothermometers, minerals, Western region, Mongolia.*

UTILIZATION OF SURFACE ACTIVE CASEIN ON THE FOAM SEPARATION FOR REMOVAL OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

B. Maralmaa[1], D. Erdenechimeg[1], S. Koichiro[2], S. Yoshihiro[2,*]
[1]*School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia, Ikh surguuli St. 1, Ulaanbaatar 14201, Mongolia*
[2]*Faculty of Engineering, University of Miyazaki, Gakuen kibanadai-nishi 1-1, Miyazaki 889-2192, Japan*

There is still high need for removal of heavy metals from industrial wastewater with easily and quickly at low-cost. In addition, it is desirable to recover the heavy metals which become the valuable materials. As prior studies, foam separation has received considerable interest due to its simplicity, rapidity, high efficiency and cost-effective for the solid-liquid separation [1]–[3]. The role of surface active substance is the most important in the foam separation process. Besides, milk casein, one of the eco-friendly surface-active proteins, has unique characteristics such as high foaming capacity and adsorbed to ferric and aluminum hydroxides as collector for removal of suspended substances [1]. However, there is no study about attachment of casein for the removal of heavy metals by the foam separation.

In this study, the removal and recovery of heavy metals from artificial wastewater using dispersed bubbles and milk casein were tested with pre-precipitation. In addition, to prove the effectiveness for the actual condition, precipitation and foam separation was applied to the mining tailing water collected from the mining industry in Mongolia. Lime ($Ca(OH)_2$) was used as an alkaline agent for heavy metal precipitation. To simulate the optimum pH for precipitation, jar tests were performed under different conditions. After the precipitation process, casein was added to the precipitated wastewater, and foam separation was performed subsequently. Milk casein functioned as a collector and frother for foam separation. The removal efficiencies of heavy metals were determined via inductively coupled plasma spectrometry. Under the optimum alkaline condition at pH9, where the pH was adjusted by lime addition and a casein dosage of 15 mg/L, 96% of Cr, Cu, Cd, and Pb were removed from the wastewater and recovered in the foam; however, Mo remained in the water. When the pH of the treated water was readjusted at 5.3 and the water was reprocessed by foam separation, 76% of Mo was removed from the treated water. To demonstrate the effectiveness of the proposed precipitation and foam separation method under actual conditions, it was applied to mining tailing water collected from an ore mining facility in Mongolia. The removal efficiencies of heavy metals, such as Mn, Fe, and Cu, included in the mining tailing water were greater than 85%. Furthermore, more than 90% of the suspended solids were also removed from the tailing water. The casein enabled the collection and recovery of the precipitation components of heavy metals within a total processing time of 10 min. Precipitation and foam separation using lime and casein is an effective and adaptable method for treating industrial effluents that contain heavy metals.

This work was partially supported by a grant-in-aid from the "Higher Engineering Education Development" joint project of the Government of Mongolia and the Japan International Cooperation Agency (JICA). We gratefully acknowledge supporting in the form of an M-JEED scholarship (J11A15). The authors wish to thank the numerous staff at Erdenet Mining Corporation for their helpful discussions and assistance in collecting samples.

References

1. Y. Suzuki and T. Maruyama, "Removal of suspended solids by coagulation and foam separation using surface-active protein," Water Res., vol. 36, no. 9, pp. 2195–2204, May 2002.
2. J. Lu, Y. Li, S. Zhang, and Y. Sun, "Removal of trace Cd2+ from aqueous solution by foam fractionation," J. Hazard. Mater., vol. 286, pp. 466–473, Apr. 2015.
3. R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed. USA: McGraw-Hill, 1997.

***Corresponding author:** Professor Yoshihiro Suzuki
Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, University of Miyazaki, Gakuen kibanadai-nishi 1-1, Miyazaki 889-2192, Japan Tel: +81 985-58-7339, Fax: 0985-58-7344
e-mail: Suzuki@civil.miyazaki-u.ac.jp

COMBINATION OF BIOAUGMENTATION AND BIOSTIMULATION TECHNIQUES FOR BIOREMEDIATION OF CRUDE OIL-CONTAMINATED SOIL FROM TAMSAGBULAG OIL FIELD, MONGOLIA

B. Chuluun*, S. Battsengel, S. Enkhtaivan, G. Davaadorj, B. Oyuntsetseg
Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia,
Ikh surguuliin gudamj-1, Sukhbaatar district, Ulaanbaatar-14201, Mongolia
*e-mail: buyan@num.edu.mn**

Petroleum is an extremely complex mixture of hydrocarbons. From the hundreds of individual components, several classes, based on related structures, can be recognized. The petroleum mixture can be fractionated into a saturate or aliphatic fraction, an aromatic fraction, and an asphaltic or polar fraction [1].

Total petroleum hydrocarbons (TPH) is a commonly used gross parameter for quantifying environmental contamination originated by various petroleum hydrocarbons products such as fuels, oils, lubricants, waxes, and others. TPH are usually defined as a mixture of hydrocarbons in the range of C6 through C35. The TPH gross parameter is in use worldwide and facilitates an important stage of contaminated sites investigation [2].

Hydrocarbon-degrading microorganisms are ubiquitously distributed in soil and aquatic environments. Bioremediation tries to raise the rates of degradation found naturally to significantly higher rates. The two general approaches that have been tested for the bioremediation are the addition of microbial hydrocarbon-degraders by seeding (bioaugmentation) and the application of fertilizer (biostimulation) [3].

The objective of current study was set to evaluate feasibility of laboratory-scale bioremediation experiment of crude oil-contaminated soil using concurrent bioaugmentation and biostimulation techniques. The crude oil-contaminated soil from the Tamsagbulag oil field that located at the eastern province of Mongolia contained $8.1 \pm 0.9\%$ TPH. Indigenous petroleum-degrading effective microorganisms (PEM) from the oil-contaminated soil was successfully isolated in Bushnell Haas broth in the presence of the original crude oil thorough three-stage selective enrichment method. The isolated PEM was later added to the contaminated soil by seeding. Manure as a natural fertilizer rich with nitrogen and phosphorus was obtained from a private sheep farm and applied to the contaminated soil to enhance the abilities of the PEM. Sawdust, a by-product of wood and furniture industry, was used to loosen the oil-contaminated soil aggregates and infiltrate air to facilitate aerobic degradation hydrocarbons by the PEM.

Eight options of treatment (T-1 to T-8) were setup in lab-scale bioreactors as various combination of 10% (v/w) of the isolated PEM, 10% (w/w) of the manure, and 10% (w/w) of sawdust added into the crude oil-contaminated soil and compared to the control contaminated soil (no seeding of the PEM and no addition of manure as well as sawdust). All bioreactors were run for six months under room temperature and weekly moisturizing and mixing the soil. Several physical and chemical parameters such as soil moisture, pH, EC, ignition loss as organic carbon, humus, TPH, nitrate and phosphate were monitored in biweekly grab samples from each bioreactor. Maximum removal efficiencies of TPH were achieved in the T-8 bioreactor where 10% of isolated local bacteria, 10% of manure and 10% of sawdust were simultaneously presented.

This research was supported by KIST School Partnership project-2017 Research Grant from KIST, Korea.

References

1. Монхоообор Д. Нефтийн хими. - МУИС-ийн хэвлэх, 2003. - 310 с. /in Mongolian/
2. Schwartz G., Ben-Dor E., and Eshel G. *Appl Environ Soil Sci*. 2012. Article ID 751956.
3. Atlas R.M. *Int Biodeter Biodegr*. 1995. V. 35. P. 317-327.

SPECIATION OF ORGANIC AEROSOL IN PARTICULATE MATTER OF GER AREA AND CENTRAL CITY OF ULAANBAATAR, MONGOLIA

A. Natsagdorj[1*], S.H. Han[2], J.Y. Lee[2], D. Baasanjav[1], B. Oyuntsetseg[1]
[1]*Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ikh surguuliin gudamj-1, Sukhbaatar district, Ulaanbaatar-14201, Mongolia*
[2]*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul 03759, Republic of Korea*
*e-mail: n_amgalan@num.edu.mn**

The concentration of fine particulates in Ub, Mongolia has been lowered over the past 10 years, as a result of the city's efforts in implementing environmental control measures. Yet, the particulate concentration level in Ub remains high as compared to other urban areas globally. In order to further improve fine particulate air quality in the Mongolia region and design a more effective control strategy, enhanced understanding of the sources and contribution of fine particulates along with their chemical compositions is necessary. In turn, relative contributions from local and transported sources on Ub need to be established, as this city is particularly influenced by sources from upwind geographic areas. In this study, the chemical and seasonal characteristics of fine particulates in Ub, Mongolia, were investigated based on 23-h integrated $PM_{2.5}$ measurements made over three times 2 weeks periods in three season between November 2017 and June 2018.

$PM_{2.5}$ mass concentrations, organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water soluble OC (WSOC), and about 80 species of carbonaceous compounds were chemically analyzed [1].

The winter-season average concentration of $PM_{2.5}$ was in the ger area 267.9 μgm^{-3}, and in the central city of Ub was 96.4 μgm^{-3} respectively. The major chemical components were secondary organic aerosol (SOA) species followed by organic matter. The mass concentration and most of the chemical components of $PM_{2.5}$ showed clear seasonal variation, with a winter-high and summer-low pattern. The winter-to summer sulfur dioxide ratio and the winter organic carbon (OC)-to-elemental carbon (EC) ratio were high.

Seventy five individual organic compounds in the atmospheric particulate matter with an aerodynamic diameter of less than or equal to a nominal 10 µm (PM_{10}) over Ub were identified and using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). These organic compounds were classified into five groups, n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), n-alkanoic, di-carboxylic acids (DCAs), and sugars based on their chemical structures and properties [2].

The organic compounds showed higher seasonal average concentrations from fall to winter than from spring to summer due to source strength, except some organic compounds among mono-carboxylic acids, DCAs, sugars such as undecanoic acid, methylmalonic acid, and fructose. Through qualitative data analysis using seasonal concentration variations and relevant diagnostic parameters, it was found that (1) anthropogenic sources such as combustion of fossil fuel and biomass burning attributed more to the formation of the organic aerosols than biogenic sources, and (2) the ambient level of n-alkanes, PAHs, and some compounds of DCAs and sugars was elevated in winter due to the increased primary emissions and larger transport from outside of the organic compounds in winter.

This research was supported by Seed Grants of National University of Mongolia, P2018.

Thanks the members of Central Laboratory of Environmental and Metrology Governmental Implementing Agency for Meteorology and Environmental Monitoring of Mongolia and Air Quality Department of the Capital City for sustained support in this work.

References

1. Zev Levin, William R. Cotton. Aerosol Pollution Impact on Precipitation*: A Scientific Review*. Springer Science and Business Media, 2008. P. 386
2. Saxena and Hildemann, 1996; *J. Atmos. Chem.,* 24: 57-109

PRECONCENTRATION OF VANADIUM BY USING CHEMICALLY MODIFIED STYRENE MALEIC ANHYDRIDE

R.Z. Nazarova[1], F.M. Chyragov[1], M.B. Gasanova[2], G.I. Mirzai[2]
[1]*Department of Chemistry, Baku State University, Baku, AZ1148, Azerbaijan*
[2]*Departament of chemistry and technology, Azerbaijan Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan*

Heavy metals are one of the metal ions toxic types of water pollutants. The major toxic metal ions hazardous to human's life are Cr, Fe, V, W, Co, Cu, Cd, Hg, As, Pb etc. Vanadium(V) is a transition metal and is among the 20 most abundant elements in the Earth's crust, in the same concentration range as lead and copper. Vanadium content in food is directly dependent upon the concentrations present in soil. Concentration of vanadium in water is largely dependent on geographical location and ranges from 0.2 to >100 $\mu g \cdot L^{-1}$in fresh and drinking water, from 0.2 to 29 $\mu g \cdot L^{-1}$in sea water.

The use of chemically modified styrene maleic anhydride as synthetic sorbents to treat low concentration of heavy metals from environmental samples has grown, because it has high adsorptive capacity.

The new adsorbents were synthesized by polycondensation of styrene maleic anhydride with some amines – p-sulfanilic acid (aminobenzenesulphonic acid), thiouracil, 4-aminosalicylic acid. A rapid, sensitive and selective method is described for preconcentration and determination of vanadium(V) by using this polymers. The synthesized sorbents was selective to vanadium(V) within a better response time of 60 and 120 min. In this work the ability of adsorbent was examined and affecting factors such as; optimal pH of solution, sorption capacity, ion strength, concentration of vanadium(V) and desorption. The method was selective in presence of some foreign ions. The maximum capacity of vanadium(V) onto the sorbent 267.6 mg/g.

Table 1. Parameters of adsorption of V(V) onto sorbents based styrene maleic anhydride.

Sorbent	Opt. pH	Exp. Duration (min)	Opt. Concen. (mM/L)	Ion strength (KCl)	Adsorption capacity (mg/g)	Optimal desorption condition
S_1	4	60	8.0	0.6	241.4	0.5M HCl
S_2	4	120	8.0	0.6	267.6	1.0M $HClO_4$
S_3	4	120	8.0	0.8	265.2	1.0M $HClO_4$

Adsorbent size particle = 0.14 mm **Adsorbent dosage** = 30 mg

The developed adsorbents was successfully applied for the determination of vanadium(V) in environmental samples.

URANIUM CONTENT IN DRINKING WATER OF EASTERN REGION, MONGOLIA

O. Bolormaa[1], K. Tsookhuu[2], N. Tegshbayar[2], Y. Lhagvasuren[1], U. Aruin[1]
[1] Department of Chemistry, School of Arts and Sciences,
National University of Mongolia, Ulaanbaatar-14201, Mongolia
[2] Department of Physics, School of Arts and Sciences,
National University of Mongolia, Ulaanbaatar-14201, Mongolia
e-mail: bolormaa@num.edu.mn

The quality of ground and drinking water is important issue not only in Mongolia but also in the world. Abnormally high concentrations of uranium in water have been reported in various locations globally [1]. Our previous study was concerned on the determination of uranium in drinking water of capital city, Ulaanbaatar, Mongolia.

The purpose of the current study was to determine and evaluate uranium content in drinking water of eastern region of Mongolia to assess the hydro-chemical parameters. The studied area was one of the uranium rich area according to the classification of Russian geologist Yu.B. Mironov [2].

The 83 ground water samples were taken from Hentii, Govsumber, Dornogovi, Dornod provincies and determined physicochemical and hydro-chemical parameters. Elemental analysis was carried out by using ICP-MS method.

From the results, it is clear that uranium content depends of pH and ORP for all samples. The average content of uranium was 23.9 mg/l. Some area's uranium content exceeded the water guidelines of WHO and USEPA. The water samples were slightly alkaline and the content of EC and ORP in some sampling stations were determined to be significanly high, the reason being that groundwater can interact with soil minerals and bedrocks. The dominant ions are bicarbonate, carbonate and sulfate and sodium+potassium. We assumed that geological structure and ground water flow direction is main factor of realtively high content of uranium in ground and drinking water.

Keywords: groundwater, uranium, hydro-chemical parameters, eastern region, Mongolia

References

1. Benjamin S. L., Philip C. B., Tamir P. & Ochir G. 2011 Geochemical evolution of uraniferous soda lakes in Eastern Mongolia." Environ Earth Sci, 62, 171-183.
2. Yu. B.Mironov. Uranium diposits of Mongolia, Publishing House, ВСЕГЕИ, 2009, pp. 304.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.В. Полынский
Иркутский национальный исследовательский технический университет
Российская Федерация, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83
e-mail: polinigor@yandex.ru

Основным материалом для изготовления оборудования является сталь, коррозия которой на открытом воздухе и водных средах происходит по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Таким образом, наноразмерные дефекты играют ключевую роль в протекании процессов коррозии оборудования, и для снижения этих процессов используют ингибиторы коррозии, применение которых является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [1]. Метод импедансной спектроскопии дает возможность, не нарушая характера течения процесса коррозии, получить информацию о кинетике и механизме поведения металла в процессе формирования защитных пленок на металле, а также адсорбционного поведения ингибиторов коррозии.

Исследование коррозии стального электрода производились по ГОСТ 9.506-87 в модельном растворе плотностью 1.12 г/см^3 составом: кальций хлористый 6-водный 34 г/л, магний хлористый 6-водный 17 г/л, натрий хлористый 163 г/л, кальций сернокислый-водный 0.14 г/л. На разных концентрациях ингибиторов коррозии от 25 до 400 мг/л. В качестве ингибиторов коррозии исследовались (этил)изотиуроний хлорид (1) и (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорид (2), которые получены ранее и охарактеризованы в работе [2]. Структура изотиурониевых солей приведена на рис. 1.

1 **2**

Рис. 1. Структура соединений 1 и 2.

Анализ поляризационных кривых на оптимальной концентрация 80 мг/л показывает, что оба соединения затормаживают анодную реакцию, так как наблюдается смещение потенциала коррозии в положительную сторону. Изменение тока коррозии идет от 13.7 мкА/см^2 (чистый раствор) до 2.0 мкА/см^2 (ингибитор 1) и 2.1 мкА/см^2 (ингибитор 2).

Измерения адсорбции ингибиторов производилась при концентрации 80 мг/л. Для этой цели были записаны частотные спектры импеданса (диаграммы Найквиста) изображенные на рис. 2.

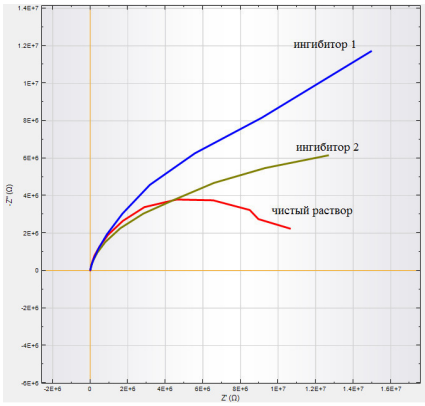


Рис. 2. Диаграммы Найквиста для чистого раствора и ингибиторов с концентрацией 80 мг/л

Ингибиторы вызывают снижение емкости двойного электрического слоя, что обусловлено их адсорбцией на поверхности металла. Таким образом, можно предположить, что данные соединения можно отнести к ингибиторам коррозии блокировочного типа.

Список литературы

1. Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией / А.И. Габитов. – Уфа : Гос. изд-во науч.-техн. Лит-ры «Реактив», 1998. – 124 с.
2. Леванова Е.П., Грабельных В.А., Вахрина В.С., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б. *Журнал органической химии.* 2014. Т. 50. Вып.3. С. 440-444.

А
Абель А.С. *23*
Абилова У.М. *71*
Акамова Е.В. *12*
Алирзаева Э.Н. *72*
Анисина Ю.Е. *13*
Аншанц К.С. *50*

Б
Бабушкин А.С. *58*
Баев Д.С. *53*
Бахманова Ф.Н. *72*
Белевцова Е.А. *61*
Белик К.С. *73*
Беликов М.Ю. *48*
Беляев С.А. *44*
Бидусенко И.А. *14*
Бобков А.С. *63*
Бондаренко М.А. *74*
Бородина М.С. *62, 69*
Брылев К.А. *78*
Булгаков Н.А. *75*
Бурилов А.Р. *33*

В
Вагапова Л.И. *33*
Васильева И.Е. *86*
Виль В.А. *15, 18*
Волков П.А. *37, 40*
Вологжанина А.В. *87*
Воротников Ю.А. *78*
Вяткин А.В. *29*

Г
Гаджиева С.Р. *71, 72, 81*
Галкин К.И. *16*
Гашимова Е.Н. *71*
Гнатовский Г.Р. *63*
Гоголева Н.В. *88*
Голубенкова А.С. *17*
Горбацевич Г.И. *49*
Горбачук В.В. *45*
Горлов Е.С. *15, 18*
Гринёв В.С. *19*
Грязнова Е.С. *50*
Гусар А.О. *20*
Гусельникова Т.Я. *76*
Гуторова С.В. *21, 30*

Д
Джемилев У.М. *29*

Е
Егоров Д.И. *41*
Еременко И.А. *87*

З
Захаров Д.О. *53*
Звягинцева Е.С. *22*
Зеньков И.С. *23*
Зефиров Н.А. *51*
Зиатдинова Р.В. *24*
Зорина-Тихонова Е.Н. *87*

И
Иванов А.А. *78*
Иванова Е.В. *25*
Иванова Е.Е. *26*
Идрисова С.М. *64*
Иевлев М.Ю. *27*
Исаев А.Ю. *28*
Исламов Д.Н. *64*

К
Кадикова Р.Н. *29*
Каретников Г.Л. *21, 30*
Кириллов И.А. *52, 58*
Киряков А.С. *77*
Кискин М.А. *87*
Козырьков Ю.Ю. *44*
Кокорекин В.А. *31*
Коновалов Д.И. *78*
Комаров А.И. *21, 30*
Костицына Е.Д. *79*
Кривощёкова Е.А. *19*
Крымова В.В. *82*
Ксендзова Г.А. *49*
Курасова М.Н. *85*

Л
Лаппи Т.И. *80*
Линькова Е.И. *19*
Липеева А.В. *53*
Литвинова Ю.М. *73*
Логинова Н.В. *49*
Лозицкая Д.В. *65*
Лосев Н.А. *24*
Ляхович М.С. *32*

М
Макаров Д.А. *88*
Манжуева А.А. *66*
Марданова В.И. *81*
Матылицкий К.В. *33*
Минеев С.А. *54*
Митина К.Р. *31*
Мкртчян А.С. *52*
Мордвинова Е.Д. *67*
Мухаметьянова А.Ф. *55*

Н
Набебина К.А. *49*
Навроцкий М.Б. *58*
Нетреба Е.Е. *82*
Новаков И.А. *52, 58*

О
Орел В.Б. *66, 68*
Осипович Н.П. *49*

П
Павлов А.И. *21*
Павлов А.О. *34*
Пестов А.В. *36*
Петрова Д.А. *56*
Полынский И.В. *95*
Потороченко А.Н. *35*
Прадедова А.Г. *68*
Пудовик М.А. *33*

Р
Рамазанов И.Р. *29*
Раянова И.И. *83*
Робинович М.Д. *52*
Романов А.Р. *35, 39*

Романова Ю.Е. *18*
Рябинин А.В. *82*

С

Сабитова Ж. *84*
Савельева А.А. *57*
Сафин Д.А. *28*
Сахаутдинов И.М. *55*
Севастьянов Д.А. *45*
Семенова А.М. *36*
Семеркова Ж.А. *20*
Сидоров А.А. *87*
Слабко И.Н. *49*
Смирнов А.С. *50, 57*
Смирнова А.Г. *57*
Соколова Е.А. *17*
Сокольникова Т.В. *46*
Сомов Н.В. *82*
Стахевич С.И. *49*
Стойков И.И. *24, 45*
Стороженко О.А. *17*

Т

Тележкин А.А. *37, 40*
Терентьев А.О. *15, 18*
Толстикова Т.Г. *53*

У

Устинов И.И. *38*

Ф

Фаткулин А.Р. *51*
Федотова А.И. *39*
Феста А.А. *17*
Филимонова М.А. *61*
Фролова Т.С. *53*

Х

Хлытин Н.В. *38*
Храпова К.О. *37, 40*

Ц

Цавкилова А.А. *41*
Ци Ш. *85*
Цыба М.С. *57*

Ч

Частоедова Ю.Б. *86*
Чернова Д.С. *62, 69*
Чигорина Е.А. *41*
Чижова М.Е. *34*
Чистяков А.С. *87*
Чичигина Я.М. *28*
Чырагов Ф.М. *71, 72, 81*

Ш

Шабалин Д.А. *26, 42*
Шабанова Е.В. *86*
Шамилов Н.Т. *72*
Шахкельдян И.В. *38*
Шершнев И.А. *43*
Шмелев М.А. *88*
Шостко Д.Ю. *44*
Шульц Э.Э. *53*
Шурпик Д.Н. *45*

Щ

Щербак Т.С. *46*

Я

Яблоков А.С. *58*
Якимова Л.С. *45*

A

Aruin U. *94*

B

Baasanjav D. *92*
Battsengel S. *91*
Belousov G.C. *47*
Bolormaa C. *89*
Bolormaa O. *89, 94*
Budevich V.A. *47*

C

Choijamts G. *60*
Chuluun B. *91*
Chyragov F.M. *93*

D

Davaadorj G. *91*

E

Enkhmaa D. *60*
Enkhtaivan S. *91*
Erdenechimeg D. *60, 90*

G

Gasanova M.B. *93*

H

Han S.H. *92*

K

Koichiro S. *90*

L

Lee J.Y. *92*
Leonova Y.V. *59*
Lhagvasuren Y. *94*

M

Maralmaa B. *90*
Meshcheriakov A.A. *59*
Mirzai G.I. *93*

N

Natsagdorj A. *92*
Nazarova R.Z. *93*
Nurutdinov A.Z. *59*

O

Oyuntsetseg B. *91, 92*

P

Pechnikova N.A. *59*
Pochkaeva E.I. *59*

R

Ragchaa J. *89*

S

Schols D. *58*

T

Tegshbayar N. *94*
Tsookhuu K. *94*

U

Uugangerel E. *60*

V

Verbilo C.M. *70*

Y

Yoshihiro S. *90*
Yur'ev G.O. *59*

Z

Zuraev A.V. *70*

Научное издание

Байкальская школа-конференция по химии

Сборник тезисов докладов Всероссийской школы-конференции, посвященной
100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ
БШКХ-2018, 24-28 сентября 2018 г.

Материалы печатаются в авторской редакции

Дизайн обложки *А.С. Бобков*

Издательство «Оттиск».
Лицензия ЛР № 066064 от 10.08.1998.
Подписано в печать 25.09.2018 г.
Формат 60x84 1/32

Отпечатано в типографии «Оттиск»
Гарнитура Тип Таймс.
Усл. печ. л. 5,6. Уч.-изд. л. 7,2
Заказ № 173.
664025, г. Иркутск, ул. 5-ой Армии, 26.
Тел./факс: (3952) 34-32-34, 241-242.
E-mail: ottisk@irmail.ru
www.ottisk-irk.ru