II

Байкальская школа-конференция по химии

2018

БАЙКАЛЬСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ 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 научных трудов

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

Редакционная коллегия:
И.А. Бабенко, А.В. Кашевский, Б.Н. Баженов, А.И. Вильмс

Байкальская школа-конференция по химии : Сборник научных трудов 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. – 158 с.

ISBN 978-5-6041443-8-1

Материалы, представленные в сборнике научных трудов II Всероссийской школы-конференции, отражают результаты научно-исследовательской работы студентов, аспирантов, молодых и ведущих ученых из ВУЗов и научно-исследовательских организаций России 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.

Научные редакторы:

д-р хим. наук, доцент	Суслов Дмитрий Сергеевич
д-р хим. наук	Семенов Аркадий Алексеевич
канд. хим. наук, доцент	Королёва Галина Николаевна
канд. хим. наук, доцент	Покатилов Федор Анатольевич
канд. хим. наук, с.н.с.	Баженов Борис Николаевич
канд. хим. наук, Ph.D.	Кашевский Алексей Валерьевич
канд. хим. наук	Быков Михаил Валерьевич
канд. хим. наук	Вильмс Алексей Иванович

УДК 54(063)
ББК 24л0

ISBN 978-5-6041443-8-1 © ФГБОУ ВО «ИГУ», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственное слово председателя организационного комитета 7

Спонсоры конференции

АО «Башкирская содовая компания» 8

АО «Фармасинтез» 9

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АМИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫЕ ФРАГМЕНТЫ
А.А. Вернигора, А.С. Мкртчян, М.Б. Навроцкий, И.А. Новаков, А.С. Яблоков 10

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИПНИКТИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ – НОВЫЙ КЛАСС КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ f-ЭЛЕМЕНТОВ
С.Н. Конченко 11

ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ: КАК ЗАСТАВИТЬ НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ СОПЕРНИЧАТЬ С ОРГАНИЧЕСКОЙ
М.Н. Соколов 13

OXIDATION MECHANISM OF THE COPPER CONCENTRATE
D. Erdenechimeg, B. Maralmaa, G. Gereltuya 14

Секция 1. Органическая химия

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ПРИНСА С УЧАСТИЕМ 2-МЕТИЛПРОПЕНА ИЛИ *ТРЕТ*-БУТАНОЛА
Р.И. Валиев, Г.А. Овчинников, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов 15

БИСПЕРОКСИДИРОВАНИЕ СТИРОЛОВ
О.В. Василькова, М.Ю. Шарипов, И.Д. Карпов, М.Л. Бурдейный, В.В. Колмогорцева, М.Д. Мышакин, А.О. Терентьев 18

КАТОДНАЯ АКТИВАЦИЯ СИСТЕМЫ H_2S-S_8 В SH–ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ N-ОКСИДА ПИРИДИНА
Н.А. Вахромова, Е.В. Шинкарь, М.А. Сенкевич, Н.Т. Берберова 22

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОЦЕССЕ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА
Г.К. Гаеткулова 25

[Ti]-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ [6π+2π]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,2-ДИЕНОВ И АЛКИНОВ К 7-ЗАМЕЩЕННЫМ 1,3,5-ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНАМ
Г.Н. Кадикова, В.А. Дьяконов, Р.Н. Насретдинов, У.М. Джемилев 28

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА *ТРАНС*-2,9-*БИС*-(ЦИКЛО)АЛКИЛ-2,3a,7b,9,10a,14b-ГЕКСААЗАПЕРГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ
В.Ю. Кирсанов, И.В. Озден, Р.А. Исмагилов, Е.Б. Рахимова, А.Г. Ибрагимов 31

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРОДУКТОВ КАРАМЕЛИЗАЦИИ *D*-МАЛЬТОЗЫ
О.С. Красноперова, И.С. Черепанов 33

РЕАКЦИЯ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОМЕТАНА ИЛИ МЕТИЛ-2-АЗИДОАЦЕТАТА К АЛЛЕНОАТАМ С ДИТЕРПЕНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ
Р.Н. Маликова, И.М. Сахаутдинов 35

РЕАКЦИИ *α,β*-НЕНАСЫЩЕННЫХ CF_3-КЕТОНОВ С N,O- И С-НУКЛЕОФИЛАМИ
А.Р. Романов, А.Ю. Рулёв 37

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ КАРБАМИДОВ С ПОМОЩЬЮ БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТАНА И СЕРОВОДОРОДА
Р.Р. Сахибгараева, Р.Р. Хайруллина, А.Г. Ибрагимов 40

НЕОЖИДАННАЯ КИСЛОТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕНТЕНОВЫХ СУЛЬФОКСИДОВ В МЕНТАНОВЫЕ СУЛЬФОНЫ
В.С. Тухватшин, И.В. Вакулин, М.П. Яковлева, Г.Ю. Ишмуратов, Р.И. Валиев, Р.Ф. Талипов 43

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОНАФТОХИНОНОВ С НИНГИДРИНОМ
О.И. Фоминых, Ю.Г. Халявина, Т.А. Руковец, Т.И. Лаврикова, Л.М. Горностаев 45

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-БИС(4-ПИРИДИНИЛ)ЭТИЛЕНА В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К СТАБИЛЬНЫМ НИТРИЛОКСИДАМ
К.А. Чудов, К.С. Левченко, А.В. Щегольков, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников 48

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ФОРМАТ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ – КУШМАНА
Е.Г. Чупахин, Д.В. Дарьин, М.Ю. Красавин 50

ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
М.Ю. Шарипов, М.Л. Бурдейный, И.Д. Карпов, О.В. Василькова, А. М.В. Алексеенко, А.О. Терентьев 53

УЧАСТИЕ ДИ(*ТРЕТ*-БУТИЛ)ДИСУЛЬФИДА И H_2S В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ МОНО-, ДИСУЛЬФИДОВ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ
А.В. Швецова, Д.Б. Седики, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова 56

СИНТЕЗ БРОМПРОИЗВОДНЫХ *П-ТРЕТ*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ АМИДНЫМИ ГРУППАМИ, – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ОСТЕОПОРОЗА
К.С. Шибаева, И.Э. Шиабиев, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков 59

Секция 2. Химия биологически-активных веществ

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЕНТИЛОВЫХ ЭФИРОВ [4-(ω-ГИДРОКСИАЛКИЛСУЛЬФАМОИЛ)]ФЕНИЛКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ
М.В. Дуйкова, В.И. Крутиков 62

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ХОЛЕСТЕРИНА И nZ,(n+4)Z-НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
С.Р. Ишмухаметова, Р.А. Туктарова, В.А. Дьяконов, У.М. Джемилев 64

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ДИСПИРОИНДОЛИНОНОВ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛИДЕН-ГИДАНТОИНОВ КАК НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНГИБИТОРОВ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ p53-MDM2
Н.А. Карпов, А.А. Белоглазкина, А.А. Барашкин, Г.А. Котовский, С.Р. Мефедова, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык 66

ПРОИЗВОДНЫЕ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ С ГУАНИДИНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ
Н.С. Кирин, П.В. Островерхов, М.А. Грин 68

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ И ОЛОВА НА НАКОПЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ХИНОИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АДРЕНАЛИНА В ОПЫТАХ *IN VITRO*
Д. Лукина, М.А. Половинкина, М.Н. Коляда 71

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРАЗИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ДАММАРАНОВОГО И ЛУПАНОВОГО ТИПА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА
Н.С. Никифорова, В.В. Шаройко, А.Д. Зорина 73

ВЛИЯНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОЙ ФОСФАТАЗЫ СЕМЯН КУЛЬТУРНОЙ СОИ
Д.К. Чернышук 77

Секция 3. Физическая химия

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АЦЕТОФЕНОНА, 4-Cl-Ph-ЭТАНОНА И 4-F-Ph-ЭТАНОНА С АЦЕТИЛЕНОМ
Д.З. Абсалямов, В.Б. Орел 79

АДСОРБЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ПИРОКАТЕХИНА НА ПОВЕРХНОСТИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
В.О. Гоголишвили, В.Ю. Гусев 82

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ХЕКА С АНГИДРИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФИНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ
Н.А. Лагода, Е.В. Ярош, Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт 85

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА СОСТАВА $Bi_3A_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (A=Bi, Yb)
А.В. Митрофанова, Е.А. Фортальнова, М.Г. Сафроненко, Е.Д. Политова 88

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛПОЛИГЛЮКОЗИДОВ
Е.П. Панкова, А.П. Дремук 92

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ
М.В. Пахомова, З.Д. Абрамов, Д.С. Суслов 94

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
Н.И. Скрипов, Л.Б. Белых, К.Л. Гвоздовская, Т.П. Стеренчук, Ф.К. Шмидт 97

ГИДРИРОВАНИЕ 2-ЭТИЛ-9,10-АНТРАХИНОНА В ПРИСУТСТВИИ Pd-P КАТАЛИЗАТОРОВ
Т.П. Стеренчук, С.Б. Санжиева, Н.И. Скрипов, К.Л. Гвоздовская, Л.Б. Белых, Ф.К. Шмидт 99

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ ИЛИ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
Ю.Ю. Титова, Ф.К. Шмидт 101

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИД - ДИАРИЛАЦЕТИЛЕН - АРИЛБОРНАЯ КИСЛОТА В ПРИСУТСТВИИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ
Е.В. Ярош, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт 105

PREDICTING CO_2 AND H_2S SELECTIVITY THROUGH SUPPORTED IONIC LIQUIDS MEMBRANES (SILMs) WITH COSMO-RS
A. Mechergui, A.I Akhmetshina, I.V. Vorotyntsev 109

Секция 4. Неорганической и аналитической химии

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ С АНТИПИРИНОМ (АМИДОПИРИНОМ) И ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
Е.Н. Аликина 111

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ОБРАЗЦАХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТАВА ВОДЫ ПРИРОДНОЙ
Т.И. Белова, С.Ю. Лоханина, Л.В. Трубачева 115

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАРИЛА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ
А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко, А.С. Гусар 118

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ ЙОДАТНЫМИ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ
А.О. Гусар, Е.В. Дорожко 120

ДЕРИВАТИЗАЦИЯ КЕТОСТЕРОИДОВС ВВЕДЕНИЕМ ФИКСИРОВАННОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ
Д.И. Жиляев, В.В. Ильюшенкова, М.Д. Матвеева, С.В. Горяинов 124

НОВЫЙ ДЕРИВАТИЗИРУЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ АНАЛИЗА КАБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИОНИЗАЦИЕЙ

ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ
В.В. Ильюшенкова, Д.И. Жиляев, М.М. Матвеева, С.В. Горяинов 127

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЭЛЕТРОЛИТЕ ИММЕРСИОННОГО ЗОЛОЧЕНИЯ
Т.В. Калабина, Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина 129

НОВЫЙ ФОТОАКТИВНЫЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ ДЕНДРИМЕР ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕТРАВИНИЛСИЛАНА И РОДАМИНА 6Ж
Е.И. Карпова, П.И. Мусатова, Н.А. Любых, М.В. Тутов 132

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РЯДА ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
О.Д. Киреева, Е.В. Булычева 134

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С МЕТИОНИНОМ И ЛИЗИНОМ
И.И. Кожухова, Н.Я. Есина, М.Н. Курасова, О.И. Андреева, В.Н. Хрусталев, Р.Д. Светогоров, А.Л. Тригуб 137

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА *С* В ДЕТСКИХ БАД
Л.Н. Лоскутова, Е.В. Булычева 140

АСПЕКТЫ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАТИВНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА
А.И. Макарова, Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина 143

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
А.А. Николаева 146

ПЕРРЕНАТЫ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПУРИНОВОГО РЯДА
А.П. Новиков, В.А. Ильин, А.В. Сафонов, К.Э. Герман, М.С. Григорьев, В.Н. Хрусталев 149

РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ АЦЕТОНА В ВОЗДУШНЫХ СРЕДАХ
И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, Д.Д. Карапетян 151

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ (X=Cl, Br) МЕТОДАМИ ЯМР И ЭЛЕКТРОННО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
Т.А. Терёшина, Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина, О.В. Рудницкая 154

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 157

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

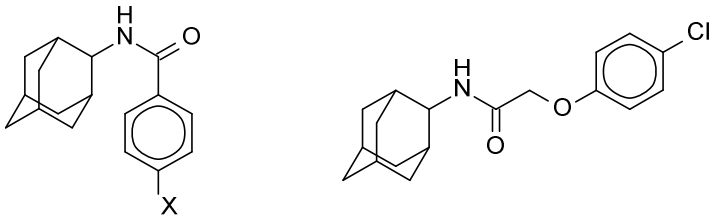
Телефон для звонков по России **8 800 100 15 50** • WWW.PHARMASYNTEZ.COM

УДК 547.854

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АМИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

А.А. Вернигора, А.С. Мкртчян, М.Б. Навроцкий, И.А. Новаков, А.С. Яблоков
ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,
Российская Федерация, 400005, Волгоград, пр. имени Ленина, 28
e-mail: maxim.nawrozkij@gmail.com

В целях направленного конструирования новых структурных аналогов синтетических адаптогенов «Хлодантан» и экспериментальных препаратов АДК-918 и АДК-957:



Хлодантан (X = Cl), АДК-918 (X = Br) АДК-957

Рис. 1. Структурные формулы Хлодантана, АДК-918 и АДК-957

было выполнено исследование взаимодействия солянокислых солей моноаминов каркасного строения и (1*R*,2*RS*)-, (1*RS*,2*RS*)-камфан-2-амина, (1*RS*, 2*RS*)-норкамфан-2-амина, адамантан-2-амина и (адамантан-1-ил)метиламина с различными ацилирующими агентами: хлорангидридами (4-$ClC_6H_4C(O)Cl$ и 4-$BrC_6H_4C(O)Cl$), имидазолидами *цис*-2-фенилциклопропан-1-карбоновой и 2-(4-аллил-2-метоксифенокси)уксусной кислот и 3,5-диметилпиразолидом *транс*-2-фенилциклопропан-1-карбоновой кислоты.

В ходе выполнения работы было установлено, что адамантан-содержащие амиды 2-(4-аллил-2-метоксифенокси)уксусной кислоты в остром эксперименте *in vivo* обладают активностью, сопоставимой с Хлодантаном и Бромантаном.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-13-00100 «Структурные аналоги бромантана и хлодантана с измененной конформационной подвижностью — потенциальные адаптогены: синтез и биологическая активность».

УДК 546.650

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИПНИКТИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ – НОВЫЙ КЛАСС КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

С.Н. Конченко

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3
e-mail: kohcn@niic.nsc.ru

В сообщении представлен обзор последних результатов, полученных в области химии нетрадиционных для лантаноидов соединений – полипниктидных гомо- и гетерометаллических комплексов, содержащих d- и f-элементы. Основой обзора является материал, полученный в ходе многолетней кооперации исследовательских групп профессоров С.Н. Конченко (Россия), М. Шеера и П.В. Роески (Германия).

The report is focused on summarizing the recent results in the field of unconventional lanthanide compounds: homometallic lanthanide polypnictide complexes and heterometallic ones containing both d- and f-elements. The report is based on results of long-term cooperation of research groups of professors S.N. Konchenko (Russia), M. Scheer and P.W. Roesky (Germany).

Твердые фазы сложного состава на основе пниктидов (фосфидов, арсенидов, антимонидов) лантаноидов (Ln = Sc, Y, La, Ce–Lu) хорошо известны и интенсивно изучаются, поскольку представляют значительный интерес и демонстрируют рекордные показатели как материалы для фото- и термоэлектрических устройств. В отличие от них молекулярные координационные полипниктиды лантаноидов были неизвестны вплоть до 90-х годов XX века, когда были описаны два экзотических соединения, в которых присутствовали полипниктидные фрагменты $\{Bi_2^{2-}\}$ и $\{Sb_3^{3-}\}$, связанные с ионом Sm^{3+}: $[(Cp^*_2Sm)_2(\mu\text{-}Bi_2)]$ и $[(Cp^*_2Sm)_3(\mu_3\text{-}Sb_3)(THF)]$ ($Cp^* = \eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5$) [1,2]. Почти 20 лет эти соединения оставались единственными примерами полипниктидных комплексов лантаноидов.

В 2009 г. нами описан первый полифосфидный молекулярный комплекс лантаноида – $[(Cp^*_2Sm)_4(\mu_4\text{-}P_8)]$ [3], содержащий центральный фрагмент $\{P_8^{4-}\}$, имеющий строение, аналогичное молекуле минерала реальгара As_4S_4.

Комплекс $[(Cp^*_2Sm)_4(\mu_4\text{-}P_8)]$ получен восстановлением белого фосфора P_4 декаметилсамароценом $[Cp^*_2Sm]$. Позже, восстановлением полифосфидных комплексов *d*-металлов был получен ряд гетеро-*d*,*f*-металлических полифосфидных комплексов: $[(Cp'''Co)_2(\mu_3\text{-}P_4)SmCp^*]$ ($Cp''' = \eta^5\text{-}(^tBu)_3C_5H_2$), $[(Cp^*_2Ln)_2P_2(CpMo(CO)_2)_4]$ (Ln = Sm, Yb), $[(Cp^*Fe)_2P_{10}\{Sm(Cp^*_2)_2]$ и др. [4-7].

В 2016 г., используя тот же подход, нам удалось синтезировать первые железо-самариевые полиарсениды $[Cp''_2Sm(\mu\text{-}As_4)FeCp^*]$, $[(Cp''_2Sm)_2(As_7)FeCp^*]$ ($Cp'' = \eta^5\text{-}(^tBu)_2C_5H_3$) [8, 9], а позже – комплексы кобальта $[(Cp'''Co)_2(\mu_3\text{-}As_4)SmCp^x_2]$ (Cp^x = Cp*, $\eta^5\text{-}C_5Me_4{}^nPr$)) [10] и гомометаллический комплекс самария $[\{(DippForm)_2Sm\}_2(\mu\text{-}cyclo\text{-}As_4)]$ (DippForm ={(2,6-$^iPr_2C_6H_3$)NC(H)=N(2,6-$^iPr_2C_6H_3$)}$^-$) [11].

В случае последнего соединения была использована реакция комплекса самария(II) с желтым метастабильным мышьяком As_4, что привело к успеху, т.е. показало подобие реакций P_4 и As_4. Вместе с тем, стала ясна проблема вовлечения в эту химию сурьмы и висмута: аллотропы Sb_4 и Bi_4 не существуют, а активация этих почти металлических простых веществ механическим измельчением не дает возможности получить их в реакционноспособной форме. В случае сурьмы недавно эта проблема была решена следующим образом: активная сурьма была получена в виде наноразмерного порошка восстановлением в органической среде. Для этого были использованы два подхода (**A** и **B**, рис. 1):

A – восстановление $SbCl_3$ амальгамированным оловом в ТГФ – этот вариант приводит к образованию мелкодисперсной амальгамы сурьмы;

B – восстановление $SbCl_3$ реагентом Машимы – 2,3,5,6-тетраметил-1,4-бис(триметил-силил)-1,4-диаза-2,5-циклогексадиеном. В этом случае сурьма представляет собой порошок с размером частиц 6.6 ± 0.8 нм.

Как амальгама сурьмы, так и нанопорошок проявляют чрезвычайно высокую реакционную способность и реагируют с $[Cp^*_2Sm]$ в толуоле при температуре около 60 °C, приводя к финальному продукту – комплексу $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$, полностью аналогичному продукту реакции

декаметилсамароцена с P_4. Однако по пути к финальному продукту реакции проходят через образование ряда промежуточных комплексов, которые также удалось выделить и установить их строение. Промежуточные продукты оказались принципиально разными в случае амальгамы и нанопорошка [12].

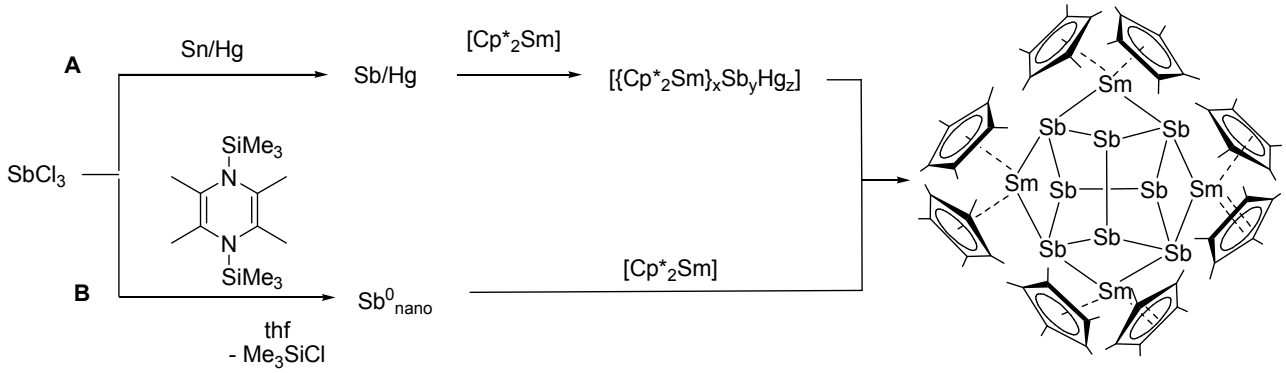


Рис. 1. Два способа активации сурьмы и результаты реакций Sb/Hg и нанопорошка сурьмы с декаметилсамароценом.

Таким образом, в результате совместной работы исследовательских групп профессоров С.Н. Конченко (Россия), М. Шеера и П.В. Роески (Германия) были разработаны подходы и оригинальные синтетические методы, позволившие создать новый класс координационных соединений *f*-элементов – молекулярные полипниктидные комплексы лантаноидов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и РНФ.

Список литературы

1. Evans W.J. Organosamarium-mediated synthesis of bismuth-bismuth bonds: x-ray crystal structure of the first dibismuth complex containing a planar $M_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}Bi_2)$ unit / W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113, N. 26. – P. 9880-9882.

2. Evans W.J. The utility of $(C_5Me_5)_2Sm$ in isolating crystallographically characterizable zintl ions. X-Ray crystal structure of a complex of $(Sb_3)^{3-}$ / W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller. // Chem. Commun. – 1992. – N. 16. – P. 1138-1139.

3. $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Sm\}_4P_8]$: A Molecular Polyphosphide of the Rare-Earth Elements / S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, M.T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P.W. Roesky. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131 – N. 16. – P. 5740-5741.

4. Mixed-Metal Lanthanide–Iron Triple-Decker Complexes with a cyclo-P_5 Building Block / T. Li, J. Wiecko, N.A. Pushkarevsky, M.T. Gamer, R. Koeppe, M. Scheer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011 – V. 50. – N. 40. – P. 9491–9495.

5. P–P bond formation *via* reductive dimerization of $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]$ by divalent samarocenes / T. Li, M.T. Gamer, M. Scheer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky. // Chem. Commun. – 2013. – N. 49. – P. 2183–2185.

6. Intramolecular Phosphorus–Phosphorus Bond Formation within a Co_2P_4 Core / T. Li, N. Arleth, M.T. Gamer, R. Koeppe, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky. // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N. 24. – P. 14231–14236.

7. The approach to 4d/4f-polyphosphides / N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, P.W. Roesky. // Chem. Sci. – 2015. – V. 6. – N. 12. – P. 7179–7184.

8. Molecular Polyarsenides of the Rare-Earth Elements / N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Scheer and P.W. Roesky. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016 – V. 55. – N. 4. – P. 1557-1560.

9. Sterically induced reductive linkage of iron polypnictides with bulky lanthanide complexes by ring-opening of THF / Ch. Schoo, S. Bestgen, M. Schmidt, S.N. Konchenko, M. Scheer, P.W. Roesky. // Chem. Comm. – 2016. –V. 52. – N. 90. – P. 13217–13220.

10. Reactivity of bulky Ln(II) amidinates towards P_4, As_4, and As_4S_4 / C. Schoo, S. Bestgen, R. Köppe, S.N. Konchenko, P.W. Roesky. // Chem. Commun. – 2018. – V. 54. – N. 38. – P. 4770-4773.

11. Open Chain Polyarsenides of the Lanthanides / C. Schoo, R. Köppe, M. Piesch, M.T. Gamer, S.N. Konchenko, M. Scheer, and P.W. Roesky. // Chem. Eur. J. – 2018. – V. 24. – N. 31. – P. 7890-7895.

12. Samarium Polystibides Derived from Highly Activated Nanoscale Antimony / C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, S. Klementyeva, C. Feldmann, S.N. Konchenko, P.W. Roesky. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – V. 57. – N. 20. – P. 5912-5916.

УДК 546.75; 546.88

ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ: КАК ЗАСТАВИТЬ НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ СОПЕРНИЧАТЬ С ОРГАНИЧЕСКОЙ

М.Н. Соколов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, Проспект Лаврентьева, 3
e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы, основой которых являются атомы ряда переходных металлов (прежде всего - Mo, W, V, Nb, Ta) в высшей степени окисления и атомы кислорода. Данный класс соединений отличается необычайным разнообразием структурных типов и свойств. Доклад посвящен целенаправленной модификации ПОМ для создания сложных иерархически организованных структур.

Polyoxometalates are polynuclear oxo complexes of early transition metals in high oxidation states (Mo, W, V, Nb, Ta). This is one of the largest single families of inorganic compounds with astonishing structural diversity, versatile reactivity and valuable properties. This contribution deals with designed synthetic modification of POM I order to create hierarchically organized structures.

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы, основой которых являются атомы ряда переходных металлов (прежде всего - Mo, W, V, Nb, Ta) в высшей степени окисления и атомы кислорода. Данный класс соединений отличается необычайным разнообразием структурных типов и свойств. Зародившись во второй четверти XIX века и оформившись в начале века двадцатого, химия полиоксометаллатов продолжала свое стабильное развитие вплоть до 1980-х годов, которые можно считать началом ее современного этапа. Этот период, продолжающийся и поныне, часто оценивается как период ренессанса: получив в свое распоряжение современные физико-химические методы исследования, исследователям удалось, изучая химию ПОМ на качественно новом уровне, найти массу необычных и многообещающих свойств. Каталитическая активность, противоопухолевая и противовирусная активность, молекулярный магнетизм – все это предопределило интерес к полиоксометаллатам как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Помимо этого, химия ПОМ послужила базой для развития многих фундаментально важных концепций, в частности, представлений о самосборке (self-assembly) полиядерных соединений, в т.ч. наноразмерных, обладающих сложной структурой, что является одним из трендов развития современной химии и материаловедения. Значительное развитие получила также методология неорганического синтеза, постепенно стирающая условные грани со смежными областями: все чаще используются подходы, связанные с концепцией «строительных блоков» и синтонов, что ранее было прерогативой органической химии. Одним из общих свойств многих полиоксометаллатов является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя гетероатомы, в роли которых могут выступать практически все элементы периодической системы – s-, p-, d- и f-элементы. Можно с уверенностью утверждать, что эта область исследования, являясь еще во многом *terra incognita*, таит множество открытий, способных заинтересовать широкие круги химиков и материаловедов. Настоящий доклад будет посвящен как раз синтетическим аспектам химии полиоксометаллатов – использованию как самосборки, так и постадийной, целенаправленной модификации для создания сложных иерархически организованных структур. В докладе будут даны общие представления об условиях образования и специфике химического поведения полиоксометаллатов с особым упором на их использование в качестве неорганических лигандов. Параллельно будут рассмотрены современные методы характеризации полиоксометаллатов в растворах, в том числе разрабатываем в ИНХ СО РАН.

Список литературы

1. Абрамов П.А. Координационная химия полиниобатов и танталатов. / П.А. Абрамов, М.Н. Соколов // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43. – №7. – С. 387-398.

2. Nanoscale hydrophilic colloids with high relaxivity and low cytotoxicity based on Gd(III) complexes with Keplerate polyanions. / J. Elistratova, B. Akhmadeev, A. Gubaidullin, V. Korenev, M. Sokolov, I. Nizameev, A. Stepanov, I. Ismaev, M. Kadirov, A. Voloshina, A. Mustafina // New J. Chem. – 2017. – V. 41. – P. 5271-5275.

3. Nonconventional Three-Component Hierarchical Host-Guest Assembly Based on Mo-Blue Ring-Shaped Giant Anion, γ-Cyclodextrin, and Dawson-type Polyoxometalate / M.A. Moussawi, M. Haouas, S. Floquet, W.E. Shepard, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, V.P. Fedin, S. Cordier, A. Ponchel, E. Monflier, J. Marrot, E. Cadot // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 12793-12803.

УДК 543.054.2/9

OXIDATION MECHANISM OF THE COPPER CONCENTRATE

D. Erdenechimeg*, B. Maralmaa, G. Gereltuya
School of Engineering and Applied Sciences,
National University of Mongolia, Ikh surguuli St. 1, Ulaanbaatar 14201, Mongolia
*e-mail: Erdenechimeg@seas.num.edu.mn**

In this study, mechanism and effect of oxidation process was studied in order to find cause of mass difference and decreasing of copper content in copper concentrate. Chalcopyrite and pyrite contained as most amount of copper concentrate. In order to study oxidation process and their mechanism, those components should be considered. Fe(III) that is one of the strong oxidizers forms during the oxidation of pyrite. Furthermore, Fe(III) promotes oxidation process as following reactions:

$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$

$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O$ Acidic condition

$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$

$FeS_2 + 7/2O_2 + 8H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 7H_2O + H_2SO_4$

$Fe(SO_4) \cdot 7H_2O + 1/4O_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + H_2SO_4 + 4.5H_2O$ Alkaline condition

By oxidation of chalcopyrite, secondary sulfide components such as chalcocite forms as following reaction paths. Furthermore, chalcocite oxidizes and it forms copper sulfate components as final products of copper concentrate:

$2CuFeS_2 + O_2\,(x) \rightarrow Cu_2S + 2FeS + SO_2\,(x)$

$Cu_2S + SO_2\,(x) + 3O_2\,(x) \rightarrow 2CuSO_4$

$3CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3(x)$

$4CuFeS_2 + 15.5\,O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 + 4CuSO_4 + S^0$

Main components of copper concentrate were determined by chemical analysis using Mongolian National Standard methods MNS2078:1984 and MNS2071:1981 and main phase components were determined based on differential solubility in thiourea according to MNS4594:1998 and MNS4594:1998 standard methodologies by phase analysis and XRD analysis. According to comparison of wet concentrates (sample 1) are sampled from the concentrates that are kept at the copper flotation mining open site for few months, dry concentrates (sample 2) are sampled from concentrates that is exported to China by chemical analysis, the amounts of total copper and iron were decreased by about 1%. According to phase analysis, primary sulfide components was decreased and secondary sulfide components was increased. Furthermore, copper sulfate components were formed due to oxidation. The main factors that can be affects for oxidation are O_2, Fe^{3+}, humidity and temperature. The oxidation of sulfide minerals is straight-forward, non-return process which means O_2 adsorption is very important to control oxidation process.

УДК 544.4 + 544.47 + 544.42

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ПРИНСА С УЧАСТИЕМ 2-МЕТИЛПРОПЕНА ИЛИ *ТРЕТ*-БУТАНОЛА

Р.И. Валиев, Г.А. Овчинников, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов
ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет,
Россия, 450076, Уфа, ул. З. Валиди, д. 32
e-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

В статье рассмотрена кинетика конденсации 2-метилпропена или трет-бутанола с водным формальдегидом в присутствии фосфорной кислоты и углеродных нанотрубок или синтетических цеолитов. Рассчитаны значения констант скоростей расходования формальдегида и накопления 4,4-диметил-1,3-диоксана и определены значения энергии активации. Была проведена линейная оптимизация параметров конденсации формальдегида с 2-метилпропеном или трет-бутанолом.

The kinetics of the condensation of 2-methylpropene or t-butanol with aqueous formaldehyde in the presence of phosphoric acid and carbon nanotubes or synthetic zeolites is considered in the article. The values of the rate constants of formaldehyde consumption and the accumulation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane are calculated and the activation energy values are determined. A linear optimization of the condensation parameters of formaldehyde with 2-methylpropene or t-butanol was carried out.

Изопрен является мономером стереорегулярного 1,4-*цис*-изопренового каучука, широко используемого во многих отраслях промышленности - автомобильной, авиационной и т. д. [1].

Одним из основных способов получения изопрена является «диоксановый» метод, включающий каталитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Последний, в свою очередь, получают взаимодействием 2-метилпропена или *трет*-бутанола и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1]. Однако указанный метод синтеза изопрена имеет существенный недостаток: на первой стадии, наряду с ДМД, наблюдается образование побочных продуктов - гидрированных пиранов, диолов и ненасыщенных спиртов (до 30% мас.).

В связи с этим целью данной работы являлось выявление эффективности использования синтетических цеолитов и углеродных нанотрубок для увеличения селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) при взаимодействии 2-метилпропена или *трет*-бутанола с формальдегидом по реакции Принса.

На первом этапе исследования были определены кинетические параметры конденсации 2-метилпропена или *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии синтетических цеолитов или углеродных нанотрубок Реакции проводили в присутствии 5% мас. фосфорной кислоты и 5% мас. синтетических цеолитов или углеродных нанотрубок при 75 ºС (в случае 2-метилпропена) или 120 ºС (в случае *трет*-бутанола).

Рассчитаны значения констант скоростей расходования формальдегида (табл. 1) и накопления ДМД (табл. 2).

Представленные данные свидетельствуют о том, что наибольшая скорость расходования формальдегида и накопления ДМД наблюдаются при использовании синтетических цеолитов NaA и CaA с диаметрами пор 4 и 5 Å, соответственно, и углеродных нанотрубок с диаметром пор 7-11 Å.

Также определены значения энергии активации реакций взаимодействия *трет*-бутанола или 2-метилпропена с формальдегидом с добавлением углеродных нанотрубок (92 кДж/моль) и синтетического цеолита NaA (89 кДж/моль). Для реакции, проводимой только в присутствии ортофосфорной кислоты значения энергии активации выше (в случае *трет*-бутанола – 102 кДж/моль, а в случае 2-метилпропена – 110 кДж/моль). Уменьшение энергии активации реакции при добавлении пористых материалов свидетельствует о том, что последние оказывают каталитический эффект на рассматриваемую реакцию.

На следующем этапе исследования была проведена линейная оптимизация параметров конденсации формальдегида с *трет*-бутанолом или 2-метилпропеном (время реакции, температура, содержание фосфорной кислоты и пористого материала, соотношение реагентов). Так, по каждому из параметров проведения реакции были построены графики «выход ДМД (мас.

%) - оптимизируемый параметр» (все остальные параметры при этом оставались фиксированными). Затем на каждом из графиков определялся экстремум.

Таблица 1. Значения констант скоростей расходования формальдегида.

		d, Å	Константа скорости реакции расходования CH_2O	
			в случае 2-метилпропена	в случае *трет*-бутанола
			$k \cdot 10^5$ моль·л/с	$k \cdot 10^4$ $с^{-1}$
1.	H_3PO_4	−	0.88 ± 0.03	3.16 ± 0.16
2.	KA	3	1.61 ± 0.07	4.66 ± 0.29
3.	NaA	4	7.47 ± 0.44	8.50 ± 0.38
4.	CaA	5	5.11 ± 0.28	16.90 ± 0.86
5.	CaX	8	2.54 ± 0.12	5.93 ± 0.38
6.	NaX	9	2.23 ± 0.10	5.26 ± 0.31
7.	Углеродные нанотрубки	7-11	7.20 ± 0.04	8.32 ± 0.58

Таблица 2. Значения констант скоростей накопления ДМД.

		d, Å	Константа скорости реакции накопления ДМД	
			в случае 2-метилпропена	в случае *трет*-бутанола
			$k \cdot 10^4$ $с^{-1}$	$k \cdot 10^3$ $с^{-1}$
1.	H_3PO_4	−	4.23 ± 0.22	0.78 ± 0.004
2.	KA	3	4.92 ± 0.25	1.38 ± 0.007
3.	NaA	4	10.51 ± 0.63	3.87 ± 0.21
4.	CaA	5	11.12 ± 0.73	4.04 ± 0.28
5.	CaX	8	11.12 ± 0.73	2.33 ± 0.17
6.	NaX	9	6.27 ± 0.38	1.58 ± 0.008
7.	Углеродные нанотрубки	7-11	7.50 ± 0.48	4.10 ± 0.20

Так, наиболее эффективными параметрами проведения реакции в случае *трет*-бутанола являются - время проведения реакции (180 мин), температура реакции (120 ºС), содержание фосфорной кислоты (5% мас.) и пористого материала (7% мас.), соотношение реагентов (*t*-BuOH/CH_2O = 1/2); в случае 2-метилпропена - время проведения реакции (120 мин), температура реакции (75 ºС), содержание фосфорной кислоты (5% мас.) и пористого материала (5% мас.), соотношение реагентов (*t*-BuOH/CH_2O = 1/2). При проведении конденсации *трет*-бутанола или 2-метилпропена с формальдегидом в указанных условиях селективность образования ДМД увеличивается с 35 до 96%.

Экспериментальная часть

Методика проведения кинетических экспериментов

а. В колбу, снабженную термометром, обратным холодильником, пробоотборником и механической мешалкой, добавляли расчетное количество водного раствора формальдегида, 2.65 г пористого материала (5% мас.), 3.3 мл 1,4-диоксана как гомогенизатора. Затем в реакционную смесь барботировали 2-метилпропен (2 л/ч) при заданной температуре. Затем добавляли 2 мл 81%-ной ортофосфорной кислоты (5% мас.). Этот момент принимался за начало отчета времени реакции. Пробы объемом по 0.7 мл для анализа формальдегида и ДМД отбирались раздельно.

б. В реактор, оборудованный загрузочным отверстием, помещают 5.2 г раствора формалина с концентрацией формальдегида 16.1 мас.% (0.028 моль), 0.018 моль *трет*-бутанола, 0,29 г 81%-ной фосфорной кислоты и 5% мас. пористого материала. Мольное соотношение формальдегид/*трет*-бутанол, равно 1.8/1. Реактор закрепляют на перемешивающем устройстве и

помещают в теплоноситель с заранее установленной температурой. Далее включают перемешивание. В реакторе выдерживают температуру 120 °С. Реакционную массу выдерживают при постоянном перемешивании в течение 10, 20, 40, 60, 120, 180 и 240 минут. По окончании опытов реактор, охлаждают до 25-30 °С, выгружают реакционную массу из реактора, отделяют фильтрованием углеродные нанотрубки от реакционной массы, далее масляный и водный слои отдельно подвергают дальнейшей переработке. Из масляного слоя ДМД выделяют экстракцией метил-*трет*-бутиловым эфиром (5 мл). Все эксперименты проводили в кинетической области.

Методы анализа

В работе использовались синтетические цеолиты марок КА, NaA, CaA, CaX, NaX (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», г. Ишимбай) и углеродные нанотрубки с диаметром пор 7-11 Å (ООО «Томский завод катализаторов», г. Томск). ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Кристалл-5000» с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной колонке, длина колонки 3.0 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%), рабочая температура колонки 50-220 °С. В качестве газа-носителя использовали азот (30 мл/мин). Анализ проводили при температуре испарителя 160 °С, температуре детектора 220 °С и температуре колонки 120 °С. Растворители сушили по стандартным методикам [2].

Определение концентрации формальдегида

Пробу взвешивали, нейтрализовывали расчетным количеством 0.1Н NaOH, разбавляли 2-3 мл дистиллированной воды и проводили определение формальдегида сульфитным методом [3].

Определение концентрации ДМД

Пробу взвешивали, нейтрализовывали 2-3 мл концентрированного аммиака, добавляли точно взвешенное количество 4,4,5-триметил-1,3-диоксана (внутренний стандарт) и проводили хроматографическое определение ДМД [4].

Список литературы

1. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров. / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – Москва: Наука, 2002. – 696 с.
2. Титце Л. Препаративная органическая химия. / Л. Титце, Т. Айхер. – Москва: Мир, 2012. – 704 с.
3. Фадеева В. Основы аналитической химии. Практическое руководство. / В. Фадеева, Т. Шеховцова, В. Иванов. – Москва: Высшая школа, 2003. – 463 с.
4. Айвазов Б. Основы газовой хроматографии. / Б. Айвазов. – Москва: Высшая школа, 1977. – 182 с.

УДК 547.538.141 +661.729

БИСПЕРОКСИДИРОВАНИЕ СТИРОЛОВ

О.В. Василькова, М.Ю. Шарипов, И.Д. Карпов, М.Л. Бурдейный,
В.В. Колмогорцева, М.Д. Мышакин, А.О. Терентьев
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Россия, 119991, Москва Ленинский проспект, дом 47
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9
e-mail: vasilkovaov@yandex.ru

Рассмотрены методы бисперокисидирования стиролов с использованием трет-бутилгидропероксида и предложен механизм процесса в случае катализа солями металлов.

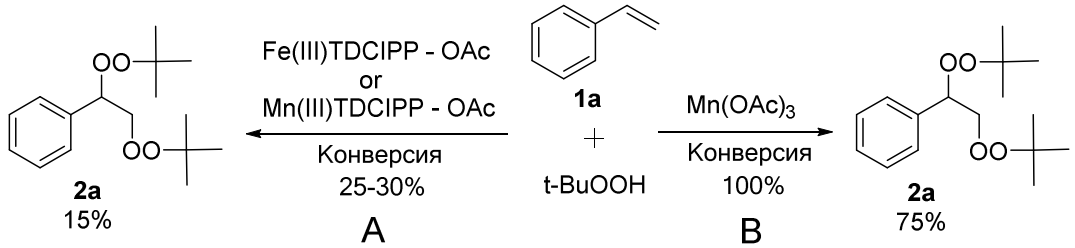
Methods for bisperoxidation of styrenes with tert-butyl hydroperoxide are discussed. The mechanism of bisperoxidation of styrenes is also reported.

Уже более полувека, благодаря доступности и высокой эффективности, органические пероксиды широко используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации в промышленном синтезе, например, таких полимеров, как полистирол, поливинилхлорид, полиакрилаты, полиэтилен высокого давления; с их помощью ведут сшивку силиконовых, акрилонитрил-бутадиеновых и фторированных каучуков. Большая номенклатура промышленных мономеров и их композиций потребовала широкого ассортимента пероксидных инициаторов, среди которых наиболее известны органические гидропероксиды, диалкилпероксиды, диацилпероксиды, пероксиэфиры, пероксидикарбонаты, пероксикарбонаты, перацетали, циклические триперокисды и геминальные бисгидропероксиды [1,2]. В последние десятилетия к органическим пероксидам привлечено внимание специалистов по медицинской химии и фармакологии вследствие обнаружения у этих соединений, в особенности у озонидов и тетраоксанов, выраженной антималярийной [3], антигельминтной [4] и противоопухолевой активности [5]. Пероксиды продолжают вызывать интерес и как энергетически ёмкие вещества, особенно производные низших альдегидов и кетонов, например, взрывная мощность триперокисда ацетона сравнима с таковой у тринитротолуола [6].

Вследствие склонности пероксидов к распаду, их высокой чувствительности по отношению к восстановителям и ионам металлов переменной валентности, лёгкости протекания большого ряда превращений с разрывом O-O связи, поиск общих подходов к получению пероксидов и селективный синтез пероксидов заданного строения являются сложной задачей.

Известные способы получения вицинальных бисперокисдов из стиролов и TBHP основаны на применении ацетата палладия [7], рутений(II)-бипиридина на монтмориллоните [8], биядерного комплекса никеля [9] и порфиринов Mn(III) [10]. В двух первых способах, несмотря на хорошие выходы (65-85% и 30-69%, соответственно) недостатком является высокая стоимость катализаторов. В третьем способе применяется труднодоступный катализатор; кроме того, выход целевого продукта бисперокисда невысок, 26%. Использование порфиринов марганца или железа(III) (Fe(III)TDCIPP-OAc или Mn(III)TDCIPP-OAc) позволяет получить целевой продукт с выходом лишь 15% (Схема 1, направление **A**). В настоящей работе обнаружено, что стиролы с высокой степенью конверсии селективно пероксидируются под действием TBHP и ацетата марганца(III) с образованием вицинальных бисперокисдов ([1,2-бис(*трет*-бутил-перокси)этил]бензолов) (Схема 1, направление **B**).

Схема 1.



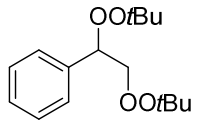
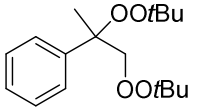
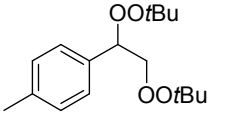
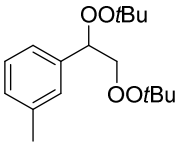
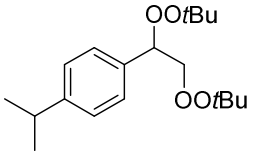
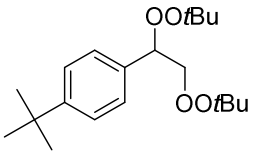
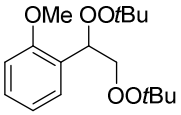
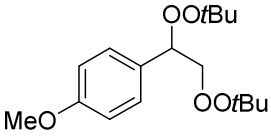
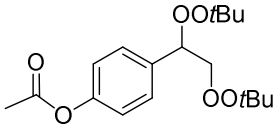
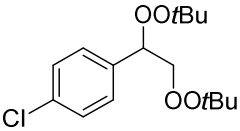
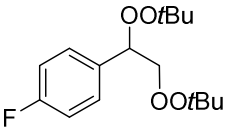
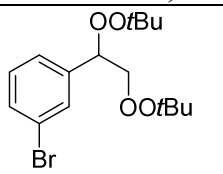
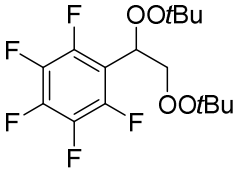
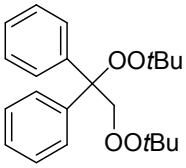
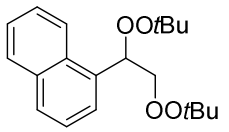
Сочетание двух окислителей $Mn(OAc)_3$ и TBHP придаёт системе новые свойства, что было использовано для окисления алкенов в аллильное положение с получением енонов [11]. В этом

окислительном процессе образуются две близкие по строению марганецсодержащие пероксидированные молекулы, $Mn^{III}(OAc)_2OO$-*t*-Bu и $BuOOMn_3O(OAc)_8$, реакционные свойства которых обуславливают окислительные свойства системы.

На следующем этапе работы с применением условий реакции одного из наиболее оптимальных опытов был выполнен синтез ряда бисперoксидированных стиролов **2b-p** (табл. 1).

Введение заместителя в стирол **1a**, в ароматическое кольцо или в винильную группу (в альфа-положение), мало влияет на процесс образования бисперoксидов. Из стиролов **1b-p** получен ряд бисперoксидов **2b-p** с умеренным или хорошим выходом, но несколько меньшим, чем для **1a** (табл. 1).

Таблица 1. Структуры и выходы вицинальных бисперoксидов **2a-r**

 **a, 75%**	 **b, 56%**	 **c, 63%**
 **d, 58%**	 **e, 79%**	 **f, 61%**
 **j, 50%**	 **k, 46%**	 **l, 60%**
 **m, 51%**	 **n, 48%**	 **o, 47%**
 **p, 46%**	 **q, 52%**	 **r, 55%**

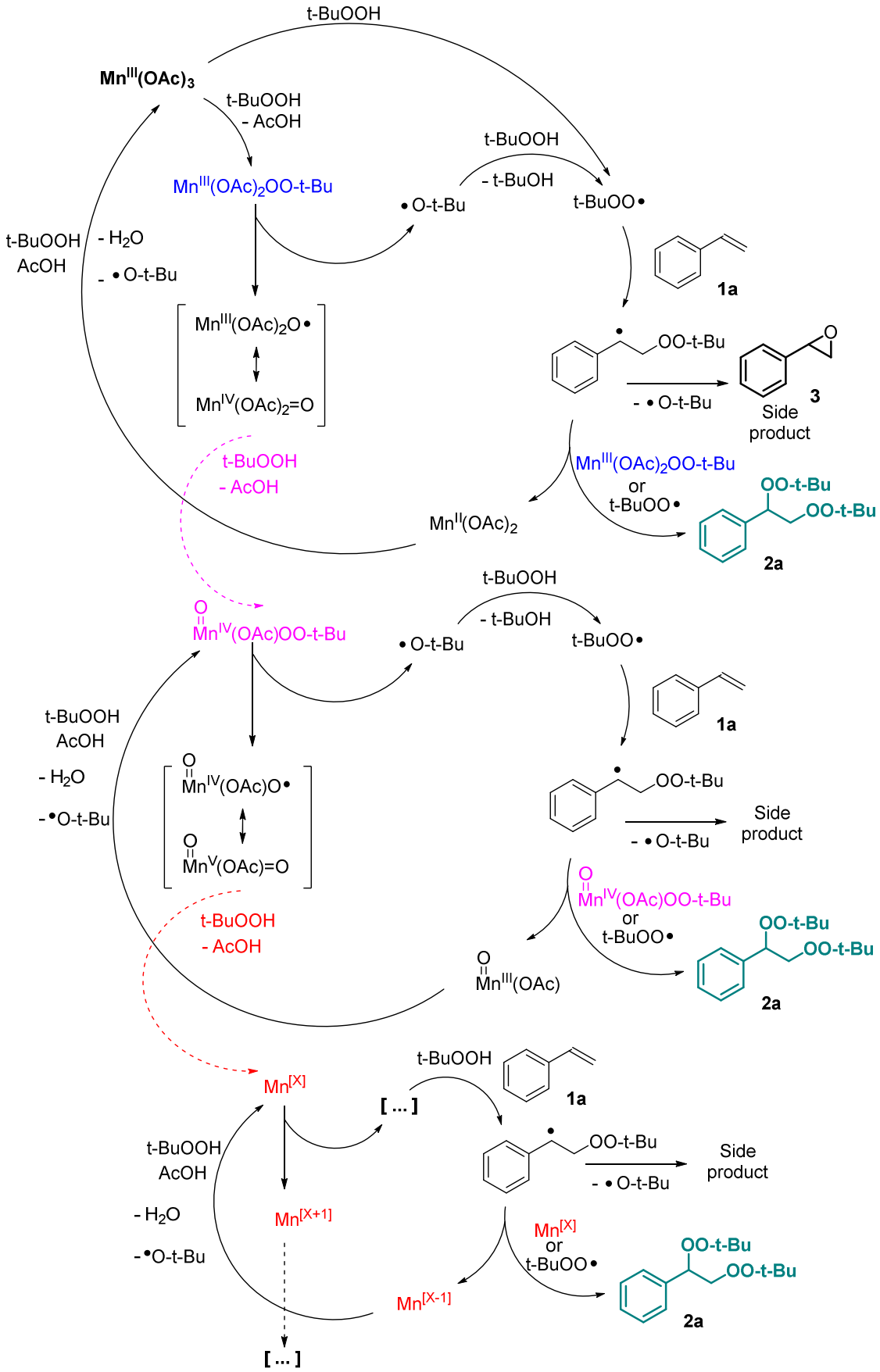
На основании полученных результатов пероксидирования с использованием соединений марганца в различных степенях окисления, а также известных литературных данных по окислительным процессам с участием солей марганца [10-12], был предложен механизм пероксидирования (Схема 2).

На первой стадии взаимодействие *t*-BuOOH с $Mn(OAc)_3$ может происходить по двум вариантам (**a** and **b**). По маршруту **a** $Mn(OAc)_3$ непосредственно окисляет *t*-BuOOH с образованием пероксильного радикала *t*-BuOO•, по маршруту **b** происходит замещение остатка уксусной кислоты *трет*-бутилгидропероксидом с образованием $Mn^{III}(OAc)_2OO$-*t*-Bu, который распадается двумя путями (**c** and **e**) [11,12]. По маршруту **c** генерируется радикал *t*-BuO•, который быстро отрывает водород (стадия **d**) от *t*-BuOOH с получением *t*-BuOO•, по другому направлению **f** из $Mn^{III}(OAc)_2OO$-*t*-Bu получается $Mn^{IV}(OAc)_2$=O, который в реакции с *t*-BuOOH (аналогично $Mn(OAc)_3$) превращается в O=Mn^{IV}(OAc)OO-*t*-Bu [10]. Согласно эксперименту с MnO_2, в котором **2** получается с хорошим выходом, можно предположить, что O=Mn^{IV}(OAc)OO-*t*-Bu дает старт новому циклу пероксидирования.

Полученные радикалы *t*-BuOO• взаимодействуют со стиролом **1** (стадия **g**), с образованием стабилизированного бензильного радикала, который либо рекомбинирует с *t*-BuOO•, либо

окисляется $Mn^{III}(OAc)_2OO$-*t*-Bu с переносом лиганда OO-*t*-Bu (стадия **i**), в результате получается целевой бисперокси**д 2** [10-12]. Также наблюдается образование эпоксида **3** (стадия **h**), продукта внутримолекулярного радикального замещения [13].

Схема 2



Образовавшийся на стадиях **a** и **j** $Mn(OAc)_2$ окисляется *t*-BuOOH с получением $Mn(OAc)_3$, таким образом, осуществляется стадийная трансформация $Mn(OAc)_3$ в каталитическом цикле пероксидирования C=C связи.

Таким образом, несмотря на большое количество элементарных стадий в этой реакции, весь процесс бисперокисидирования катализом солями марганца проходит с хорошим выходом до 75%. Полученные соединения и способ их получения могут найти применение для производства инициаторов радикальной полимеризации непредельных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 039-2018.

Список литературы

1. Andō W. Organic peroxides. – John Wiley & Sons Inc, 1992.
2. Bunge A. A simple, efficient and versatile synthesis of primary gem-dihydroperoxides from aldehydes and hydrogen peroxide / A. Bunge, H.J. Hamann, J. Liebscher // Tetrahedron Lett. – 2009. – T. 50, № 5. – P. 524-526.
3. Slack R.D. Antimalarial peroxides: advances in drug discovery and design / R.D. Slack, A.M. Jacobine, G.H. Posner // Med. Chem. Commun. – 2012. – V. 3. – P. 281-297.
4. In Vivo Activity of Aryl Ozonides against Schistosoma Species / J. Keiser, K. Ingram, M. Vargas, J. Chollet, X. Wang, Y. Dong, J.L. Vennerstrom // Antimicrob. Agents Chemother. – 2012. – V. 56. – P. 1090-1092.
5. Kumar N. Medicinal chemistry perspectives of trioxanes and tetraoxanes / N. Kumar, M. Sharma, S.D. Rawat, // Current Med. Chem. – 2011. – V. 18. – P. 3889-3928.
6. Decomposition of triacetone triperoxide is an entropic explosion / F. Dubnikova, R. Kosloff, J. Almog, Y. Zeiri, R. Boese, H. Itzhaky, A. Alt, E. Keinan// J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127, № 4. – P. 1146-1159.
7. Yu J.Q. Diverse pathways for the palladium (II)-mediated oxidation of olefins by tert-butylhydroperoxide / J.Q. Yu, E.J. Corey // Org. Lett. – 2002. – V. 4, № 16. – P. 2727-2730.
8. Ruthenium (II)-bipyridine anchored montmorillonite-catalyzed oxidation of aromatic alkenes with tert-butyl hydroperoxide / T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, J. Tateiwa, S. Uemura // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39, № 24. – P. 4359-4362.
9. Catalytic epoxidation of unfunctionalized alkenes by dinuclear nickel (II) complexes / M.T. Rispens, O.J. Gelling, A.H.M. de Vries, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B.L. Feringa // Tetrahedron. – 1996. – V. 52, № 10. – P. 3521-3546.
10. Kharasch and metalloporphyrin catalysis in the functionalization of alkanes, alkenes, and alkylbenzenes by t-BuOOH. Free radical mechanisms, solvent effect, and relationship with the Gif reaction. / F. Minisci, F. Fontana, S. Araneo, F. Recupero, S. Banfi, S. Quici. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 226-232.
11. Shing T.K.M. Mild Manganese(III) Acetate Catalyzed Allylic Oxidation: Application to Simple and Complex Alkenes / T.K.M. Shing, Y.-Y. Yeung, P.L. Su // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74, № 2. – P. 730-738.
12. Kharasch M.S. Metal Salt-Induced Homolytic Reactions. I. A New Method of Introducing Peroxy Groups into Organic Molecules / M.S. Kharasch, G. Sosnovsky // Tetrahedron. – 1958. – V. 3, № 97. – P. 105-112.
13. Bloodworth A.J. Oxymetallation. Part III. Competitive epoxidation during the hydridodemercuration of β-mercurated dialkyl peroxides with sodium borohydride / A.J. Bloodworth, G.S. Bylina // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1972. – P. 2433-2438.

УДК 547.82:544.6

КАТОДНАЯ АКТИВАЦИЯ СИСТЕМЫ H_2S-S_8 В SH–ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ N-ОКСИДА ПИРИДИНА

Н.А. Вахромова, Е.В. Шинкарь, М.А. Сенкевич, Н.Т. Берберова
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»,
Россия, 414056, Астрахань, ул. Татищева, д.16
e-mail: natasha-100997@mail.ru

В работе рассмотрены электрохимические превращения N-оксида пиридина в присутствии системы H_2S – S_8 в хлористом метилене при комнатной температуре. Метод электросинтеза тиопроизводных N-содержащего гетероцикла основан на катодной активации системы H_2S – S_8 при различных значениях потенциала. В результате электролиза получена смесь продуктов тиолирования пиридина, образующегося путем дезоксигенирования N-оксида пиридина в рассматриваемых условиях.

The electrochemical transformations of N-oxide pyridine in the presence of the H_2S - S_8 system in methylene chloride at room temperature are considered. The method of electrosynthesis of thioderivatives of the N-containing heterocycle is based on cathodic activation of the H_2S - S_8 system at different potentials. As a result of electrolysis, a mixture of products of thiolation pyridine formed by deoxygenation of pyridine N-oxide is obtained under present reaction conditions.

На сегодняшний день серосодержащие органические соединения находят широкое применение в производстве красителей, антикоррозионных добавок, защитных покрытий, отбеливающих веществ, пищевых ароматизаторов и т.д. В связи с тем, что введение другого гетероатома (серы) в структуру азотсодержащих гетероциклов способствует существенному возрастанию их биологической активности, данные соединения рассматривают как перспективную основу для создания лекарственных препаратов [1].

Вовлечение системы H_2S – S_8 в синтез органических соединений является достаточно актуальным направлением современной химии и процессов химической технологии [2]. Как правило, данную систему активируют в условиях термолиза, что способствует SH–функционализации органических соединений по радикальному механизму. Известны примеры реакций системы H_2S – S_8 с ароматическими, ненасыщенными соединениями и производными тиофена [3,4]. Эффективность применения элементной серы заключается в увеличении скорости генерирования тиильных радикалов и концентрации их в реакционной смеси.

В настоящий момент имеются примеры взаимодействия N-оксида пиридина с элементной серой [5], приводящие к образованию пиридина и продукту S-функционализации субстрата (схема1):

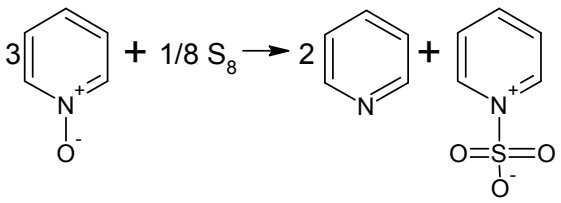


Схема 1.

Например, RS-функционализация N-оксида пиридина проводится с участием арен- и алкантиолов в присутствии уксусного ангидрида (схема 2):

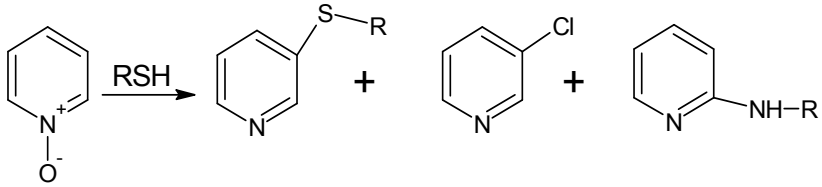


Схема 2.

Ранее нами были проведены двухкомпонентные реакции пиридина (N-оксида пиридина) с H_2S в условиях анодной активации реагента в CH_2Cl_2 при комнатной температуре [6,7]. Способы SH-функционализации пиридина или его N-оксида с участием H_2S и S_8 в электрохимических условиях отсутствуют. В связи с этим, целью настоящего исследования явилось изучение различных способов катодной активации системы H_2S – S_8 в реакции с N-оксидом пиридина при t = 25 °C и оценка эффективности их использования. Для проведения электрохимического эксперимента и контроля за ходом реакции использовали метод циклической вольтамперометрии

(ЦВА) в неводных средах. Анализ методом ЦВА осуществляли в трехэлектродной бездиафрагменной ячейке (V = 2 мл), на платиновых электродах (рабочий и вспомогательный), с применением Ag/AgCl в качестве электрода сравнения.

Трехкомпонентный электросинтез с участием N-оксида пиридина и системы H_2S – S_8 проводили в CH_2Cl_2 в течение 90 мин, при концентрации серы C = 0.02M. Рассматривались три подхода к катодной активации системы H_2S – S_8, отличающиеся значением потенциала электролиза: **I** – (-1.2 В); **II**–(-1.5 В); **III** – (-1.9 В). В способе **I** происходит одноэлектронное восстановление S_8 в одну стадию, при этом H_2S находится в молекулярной форме. В способе **II** восстановление элементной серы протекает в две одноэлектронные стадии до дианиона, при этом H_2S не подвергается электрохимической активации. При исследовании способа **III** одновременно восстанавливаются S_8 и H_2S, причем катодная активация сероводорода ведет к образованию тиолат–аниона (схема 3):

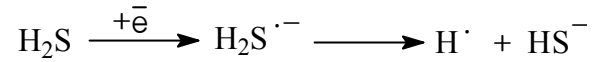


Схема 3.

В результате реакции N-оксида пиридина с системой H_2S – S_8 были получены изомерные продукты тиоприсоединения к пиридину (2-меркапто-1,2-дигидро- (0.93 В); 4-меркапто-1,4-дигидропиридины (1.10 В)) и продукты замещения в пиридине (2-меркапто- (1.32 В); 4-меркаптопиридины (1.62 В)) (схема 4):

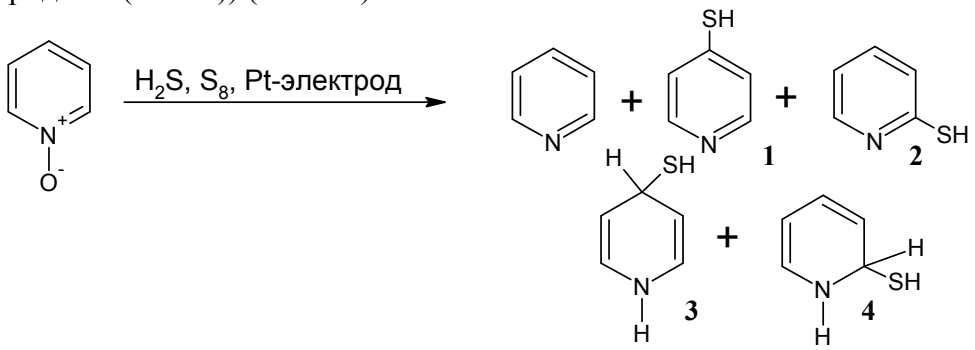


Схема 4.

В смеси продуктов реакции фиксировали также пиридин, образующийся в результате дезоксигенирования его N-оксида. Это возможно за счет окисления продукта фрагментации нестабильного анион-радикала сероводорода (атомарного водорода) на аноде до соответствующего катиона. Данные электрохимического эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Применение различных способов редокс-активации системы H_2S – S_8 в реакции с N-оксидом пиридина (τ = 90 мин, t = 25 °C, C(S_8) = 0.02M, метод ЦВА, CH_2Cl_2, Pt-электроды, Ag/AgCl, 0.1M *n*-Bu_4NClO_4)

Способы катодной активации системы H_2S – S_8	Выход полученных соединений, η%				Σ, %
	1	2	3	4	
I	27.3	10.9	11.0	7.6	56.8
II	7.0	8.6	6.9	5.5	28.0
III	15.9	19.6	17.2	13.6	66.3

Как следует из табл. 1, варьирование потенциалов восстановительной активации системы H_2S – S_8 заметно влияет на выход продуктов реакции. Наибольший суммарный выход серосодержащих соединений был получен при проведении реакции при потенциале -1.9 В (способ **III**), что объясняется одновременной активацией двух реагентов (H_2S, S_8) до более реакционноспособных частиц. При использовании способов **II**, **III** соотношение всех четырех продуктов реакции было примерно одинаковым. В случае способа **I** доминировало содержание 4-меркаптопиридина.

С помощью программы PASS произведена оценка потенциальной биологической активности полученных N-, S-содержащих соединений. Для 2-меркапто- и 4-меркаптопиридинов характерна

ингибирующая активность по отношению к следующим ферментам: НАДФ-пероксидазе, супероксид-дисмутазе, эстеразе, 1-моноксигеназе. 2-Меркапто-1,2-дигидропиридин проявляет противовирусную и ВИЧ-активности, а также является РНК-направленным ингибитором ДНК-полимеразы. 4-Меркапто-1,4-дигидопиридин обладает свойствами мукономембранного протектора, может выступать ингибитором, хлоридной пероксидазы.

Таким образом, катодная активация системы H_2S – S_8 в реакции с N-оксидом пиридина позволила получить продукты тиозамещения и тиоприсоединения к пиридину, который выступает промежуточным соединением электросинтеза. Следовательно, в рассматриваемых условиях первоначальной стадией является дезоксигенирование N-оксида пиридина. Из трех изученных подходов к катодной активации системы H_2S – S_8 наиболее эффективным оказалось восстановление обоих реагентов, так как суммарный выход серосодержащих соединений был максимальным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-00730).

Список литературы

1. Берберова Н.Т. Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических соединений серы. / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, А.В. Охлобыстина. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – 260 с.
2. Берберова Н.Т. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. / Н.Т. Берберова, Е.В.Шинкарь, И.В.Смолянинов, А.О.Охлобыстин. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.
3. Дерягина Э.Н. Термическое взаимодействие фенилацетилена и 2,5-дихлортиофена с системой сера - сероводород / Э.Н. Дерягина, Л.К. Паперная. // ЖОрХ. – 1997. –Т. 33, Вып 8. – С. 1189-1191.
4. Паперная Л.К. Реакции бромфенолов с сероводородом в присутствии серы / Л.К Паперная, Л.В. Клыба, Э.Н. Дерягина, М.Г. Воронков // ЖОрХ. – 1988. – Т. 24, Вып. 12. – С. 2628-2629.
5. Abramovitch R.A. Pyridine and its derivatives. Part II. Supplement: Publication John Wiley and Sons. / R.A. Abramovitch. – NewYork. London. Sydney. Toronto. – 1974. – P. 177-178.
6. Берберова Н.Т. Электрохимическое инициирование реакций пиридина и его бензаннелированных аналогов с сероводородом / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, Ю.Ю Колдаева. // Вестник АГТУ, Астрахань. − 2008. − № 6(47). − С. 31-36.
7. Краморенко А.О. Разработка технологии получения тиопроизводных N-оксида пиридина в условиях активации сероводорода / А.О. Краморенко, И.В. Савенкова, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова. – Сборник материалов VI Международной НПК «Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа», Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2015. – С. 165-169.

УДК 661.715.4/.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОЦЕССЕ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

Г.К. Гаеткулова
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, Космонавтов, 1.
e-mail: gulshat.gaetkulova@gmail.com

Приведены результаты исследования процесса диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) между пипериленом и этиленом в сверхкритических условиях. В ходе работы проведены серии опытов при различных параметрах процесса с целью достижения максимального выхода метилциклогексена, который, в свою очередь, используется для синтеза изопрена

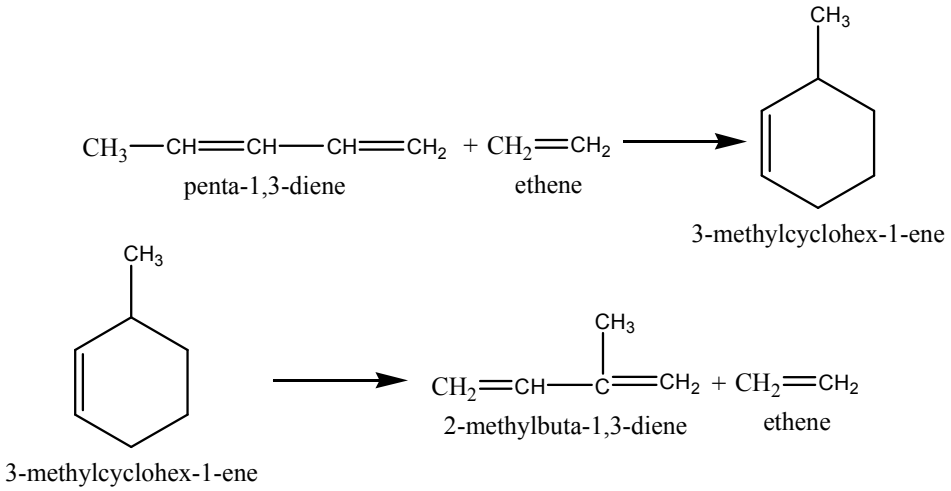
The results of a study of the process of diene synthesis (Diels-Alder reaction) between piperylene and ethylene in supercritical conditions are presented. In the course of the work, a series of experiments were carried out at various parameters of the process to achieve the maximum yield of methylcyclohexene, which, in turn, is used for the synthesis of isoprene.

Востребованность технологий получения продуктов на основе принципов зеленой химии послужила основанием для разработки новой технологии получения изопрена с использованием сверхкритических флюидных технологий.

Сверхкритические флюиды (СКФ) обладают уникальными физическими и диффузионными свойствами для разработки ресурсоэффективных технологий, характеризующихся интенсивностью процесса, высокой селективностью и этапами разделения фаз. В течение последних трех десятилетий были разработаны несколько новых технологий на основе использования СКФ лабораторного или экспериментального масштабов для производства топлива и многочисленных химических соединений [1,2].

Достоинством сверхкритических флюидных технологий являются: возможность получения изопрена без образования побочных продуктов, минимизация энергозатрат [3,4], а также возможность проведения процесса без использования катализатора.

Реакция диенового синтеза между пипериленом и этиленом направлена на получение метилциклогексена с последующим его распадом с образованием изопрена и этилена.



Первая серия экспериментов направлена на изучение влияния температуры на выход целевого продукта (рис. 1). Установлено, что при температуре 250 ºС содержание 3-метилциклогексена в продуктах составило 66.48% масс. Полученная зависимость свидетельствует о том, что увеличение температуры приводит к повышению выхода 3-метилциклогексена. Так, при 300 ºС выход целевого продукта равен 70.81% масс. Конверсия пиперилена при этом составляет 98.4% масс. В качестве побочных продуктов реакции диенового синтеза выступают углеводороды терпенового ряда. Следует отметить, что повышение температуры ведет к увеличению доли побочных реакций.

При дальнейшем повышении температуры наблюдалось резкое снижение давления и десятикратное увеличение жидких продуктов. При температуре 350 ºС в смеси продуктов реакции присутствуют в большом количестве парафины, порядка 93% масс., что связано с преобладанием побочной реакции полимеризации этилена при высокой температуре.

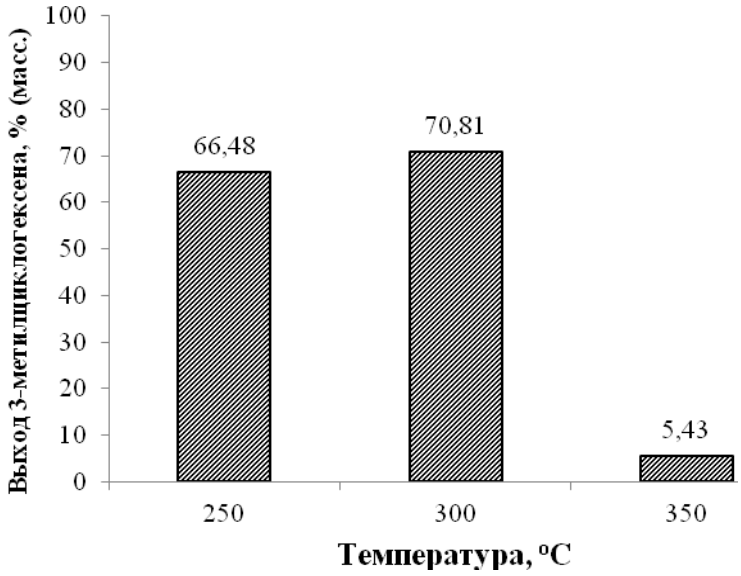


Рис. 1. Зависимость выхода 3-метилциклогексена от температуры процесса

Реакция Дильса-Альдера между пипериленом и этиленом протекает в широком интервале давлений от 3 до 30 МПа. При этом выход аддукта составляет не менее 60% масс. (рис. 2). Наиболее заметное снижение выхода 3-метилциклогексена наблюдается только при давлении ниже 5 МПа. Стоит отметить, что данное значение давления не удовлетворяет критическому параметру смеси компонентов реакции; процесс протекает в газовой фазе.

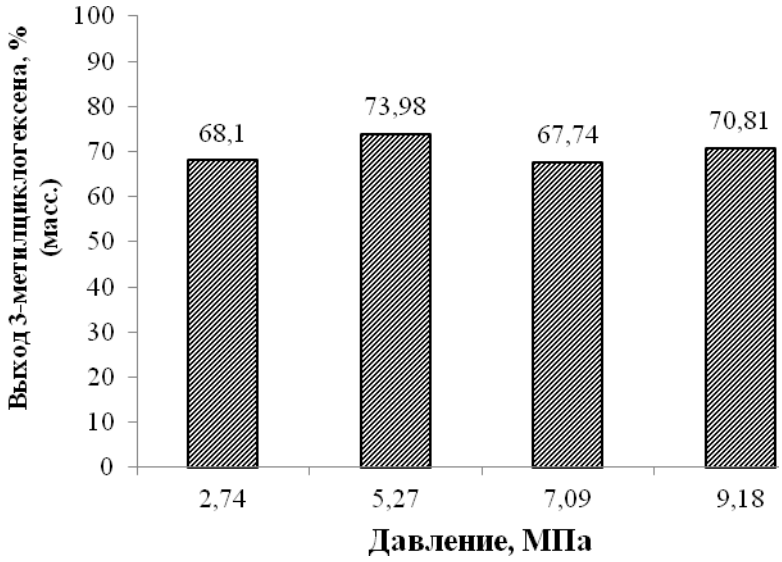


Рис. 2. Зависимость выхода 3-метилциклогексена от давления процесса

Увеличение давления благоприятно влияет на селективность образования 3-метилциклогексена. Проведение процесса при давлении 5.27 МПа позволяет достичь максимального выхода 3-метилциклогексена, в количестве 73.98% масс. При этом наблюдается снижение выхода терпенов $(C_5H_8)_n$. Конверсия пиперилена достигает 96.8% масс.

При дальнейшем повышении давления наблюдается небольшое снижение образования 3-метилциклогексена и увеличение доли побочных реакций. Отметим, что увеличение давления почти не сказывается на конверсии, однако влияет на образование тяжелых продуктов.

В третьей серии экспериментов была установлена зависимость выхода целевого продукта от соотношения компонентов реакции при температуре 300 ºС и давлении 5 МПа (рис. 3). Как видно из графика, при мольном соотношении пиперилена к этилену, равном 1/5 и 1/7, выход 3-метилциклогексена уменьшается и равен 56.55 и 59.81% масс., соответственно. Такая зависимость позволяет сделать вывод о том, что низкая реакционная способность этилена требует его десятикратного избытка. В противном случае выход целевого продукта снижается из-за образования аддуктов самого пиперилена.

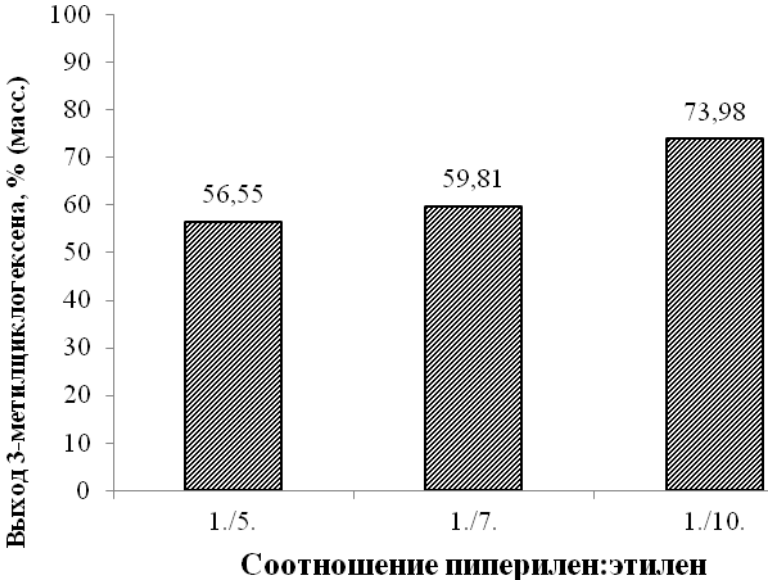


Рис. 3. Зависимость выхода 3-метилциклогексена от соотношения компонентов

На основании полученных результатов установлено, что оптимальными параметрами процесса, которые обеспечивают максимальное содержание 3-метилгексена в продуктах реакции (73.98% масс.), являются 300 ºС и 5.27 МПа при соотношении пиперилен : этилен, равном 1 : 10.

Список литературы

1. Subramaniam B. Sustainable Processes with Supercritical Fluids – Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences / B. Subramaniam // Encyclopedia of Sustainable Technologies. – 2017. – P. 653-662.

2. Применение сверхкритических флюидов в нефтепереработке и нефтехимии / Д.Г. Филенко, К.А. Щеколдин, М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров, З.М. Раджабов // Оборонный комплекс - научно-техническому прогрессу России, 2012. – № 2. – С. 34-40.

3. Oakes R.S. The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry / R.S. Oakes, A.A. Clifford, Ch.M. Rayner // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 2001. – № 9(1). – P. 917-941.

4. Rabinovich V.A. Transport properties of fluids near the critical point / V.A. Rabinovich, I.V. Abdulagatov. – N.Y.: Begeel House Inc., 1995. – 195 p.

УДК 547.517 : 542.971.2 : 546.82

[Ti]-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ [6π+2π]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,2-ДИЕНОВ И АЛКИНОВ К 7-ЗАМЕЩЕННЫМ 1,3,5-ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНАМ

Г.Н. Кадикова, В.А. Дьяконов, Р.Н. Насретдинов, У.М. Джемилев
Институт нефтехимии и катализа РАН,
РФ, 450075, Уфа, пр. Октября, 141
e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

Реакция [6π+2π]-циклоприсоединения 1,2-диенов и алкинов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2$-Et_2AlCl, приводит к образованию практически важных замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с выходами > 80%.

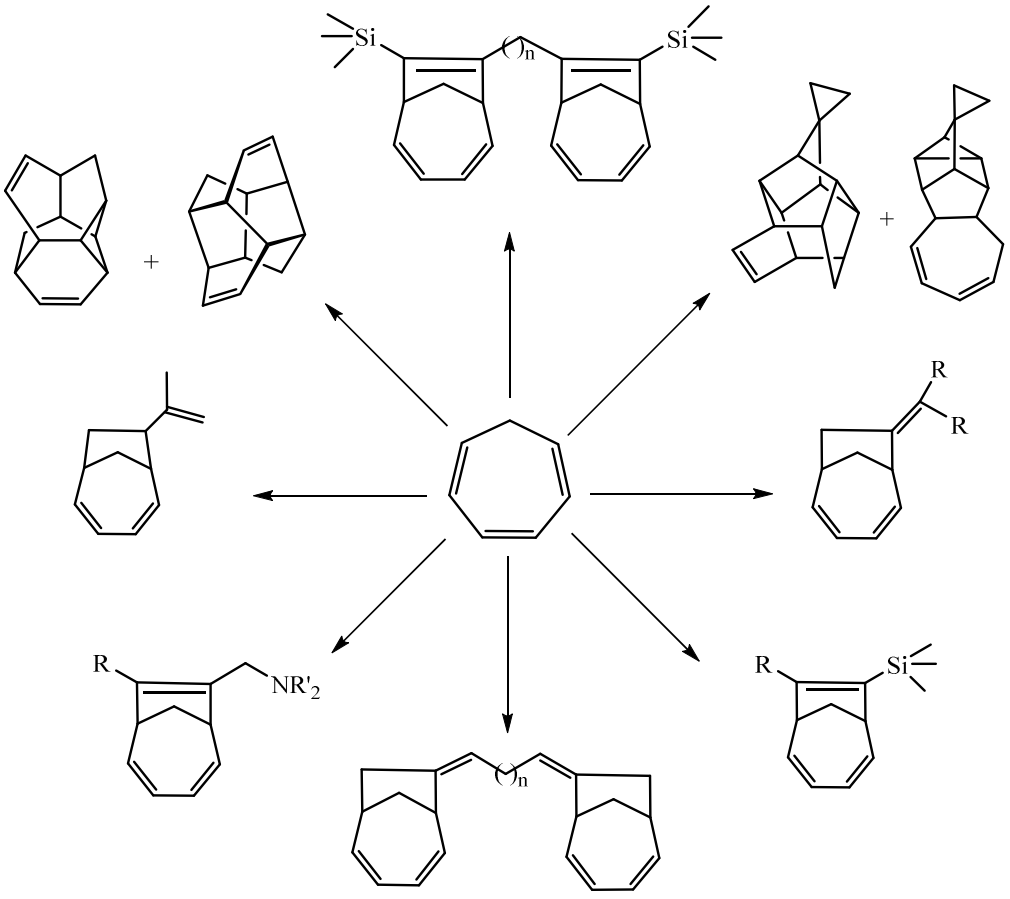
Reaction of [6π+2π]-cycloaddition of 1,2-dienes and alkynes to 7-alkyl(allyl,phenyl)-1,3,5-cycloheptatrienes in the presence of the two-component catalytic system of $Ti(acac)_2Cl_2$-Et_2AlCl leads to the formation of practically important substituted bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes and bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes with yields > 80%.

Повышенный интерес исследователей к напряженным полициклическим, а также каркасным углеводородам со стороны химиков-органиков обусловлен, прежде всего, возрастающим их прикладным значением. Указанные классы углеводородов находят широкое применение в качестве компонентов высокоэнергетических горючих для воздушно-реактивных ракетных систем и полупродуктов в синтезе современных медицинских препаратов [1-3].

Особое место в области синтеза полициклических углеводородов занимают реакции, основанные на гомо- и содимеризации 1,3,5-циклогептатриена и его производных в присутствии соединений переходных металлов. Анализ литературных данных показывает, что 1,3,5-циклогептатриены являются перспективными мономерами в синтезе важных би-, три- и полициклических соединений [3-5].

Ранее [6-9] нами был получен широкий спектр карбоциклов с использованием реакции [Ti]-катализируемого циклоприсоединения 1,2-, 1,3-диенов, алкинов, 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диенов, α,ω-диалленов и α,ω-диацетиленов к 1,3,5-циклогептатриену (Схема 1).

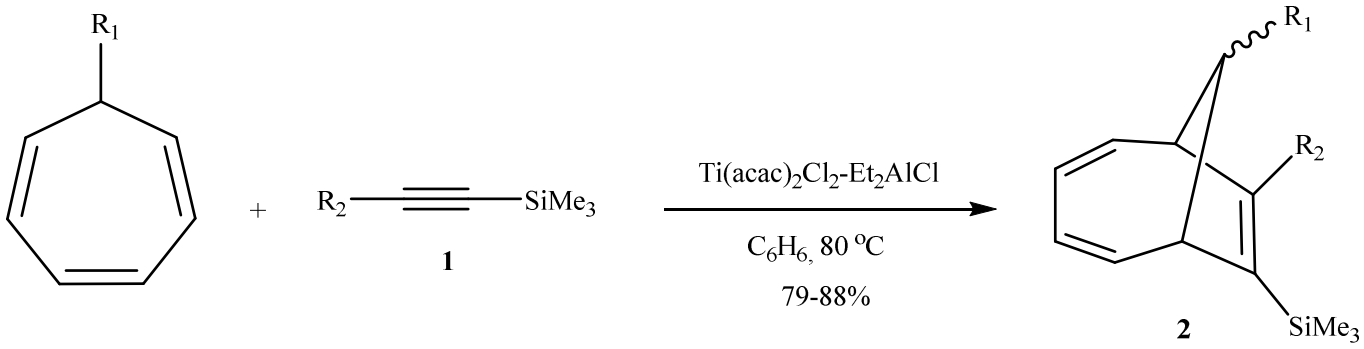
Схема 1



В развитие исследований по синтезу каркасных би-, три- и полициклических соединений на основе 1,3,5-циклогептатриенов впервые осуществлены реакции [6π+2π]-циклоприсоединения Si-содержащих алкинов и 1,2-диенов к 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенам под действием разработанной нами двухкомпонентной каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2$-Et_2AlCl.

Обнаружено, что циклоприсоединение Si-содержащих алкинов **1** к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам под действием каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2$-Et_2AlCl дает замещенные бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **2** с высокими выходами (79-88%) (Схема 2).

Схема 2

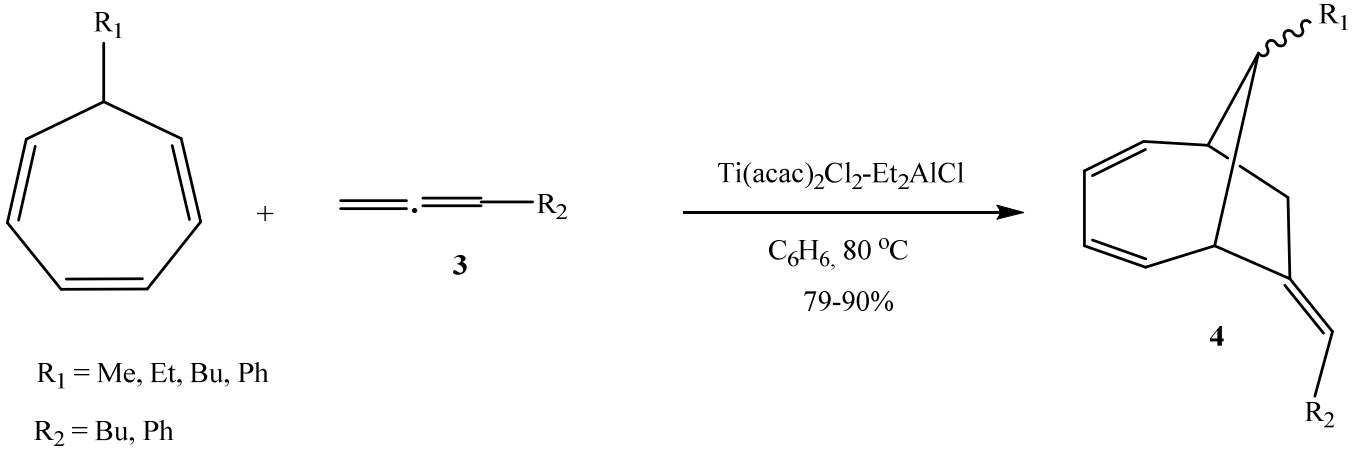


R_1 = Me, Et, Allyl, Ph

R_2 = Bu, Ph

Кроме того, нами было обнаружено, что реакция циклосодимеризации 7-алкил(фенил)-1,3,5-циклогептатриенов с 1,2-диенами **3** в присутствии $Ti(acac)_2Cl_2$-Et_2AlCl приводит к замещенным бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенам **4** с выходами 79-90% (Схема 3).

Схема 3



R_1 = Me, Et, Bu, Ph

R_2 = Bu, Ph

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10096), а также Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (СП-1183.2018.4). Структурные исследования проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

Список литературы

1. Джемилев У.М. Норборнадиены в синтезе полициклических напряженных углеводородов с участием металлокомплексных катализаторов / У.М. Джемилев, Р.И. Хуснутдинов, А.Г. Толстиков. // Усп. хим. – 1987. – Т. 56, №1. – С. 65-94.

2. Burdette G.W. High-energy fuels for cruise missiles / G.W. Burdette, H.R. Lander, J.R. McCoy. // J. Energy. – 1978. – V. 2, №5. – P. 289-292.
3. Yu Z.-X. Transition-metal-catalyzed cycloadditions for the synthesis of eight-membered carbocycles / Z.-X. Yu, Y. Wang, Y. Wang. // Chem. Asian J. – 2010. – V. 5. – P. 1072-1088.
4. Lautens M. Transition metal-mediated cycloaddition reactions / M. Lautens, W. Klute, W. Tam. // Chem. Rev. – 1996. – V. 96. – P. 49-92.
5. Fruhauf H. Metal-assisted cycloaddition reactions in organotransition metal chemistry / H. Fruhauf. // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – P. 523-596.
6. Дьяконов В.А. Циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриена и 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена, катализируемая комплексами Ti / В.А. Дьяконов, Г.Н. Кадикова, Л.М. Халилов, У.М Джемилев. // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – №1. – С. 174-176.
7. Дьяконов В.А. Каталитическое циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриену под действием $TiCl_4$-Et_2AlCl / В.А. Дьяконов, Г.Н. Кадикова, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев. // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – №3. – С. 489-492.
8. Dyakonov V.A. Ti-catalyzed [6π+2π] cycloadditions of allenes with 1,3,5-cycloheptatriene / V.A. Dyakonov, G.N. Kadikova, U.M. Dzhemilev. // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52. – P. 2780-2782.
9. Дьяконов В.А. [6п+2п]-циклоприсоединение a,w-диалленов и a,w-диацетиленов к 1,3,5-циклогептатриену в присутствии $TiCl_4$-Et_2AlCl / В.А. Дьяконов, Г.Н. Кадикова, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев // Журн. Орг. Хим. – 2013. – Т. 49, № 8. – С. 1157-1160.

УДК 547.87

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА *ТРАНС*-2,9-*БИС*-(ЦИКЛО)АЛКИЛ-2,3a,7b,9,10a,14b-ГЕКСААЗАПЕРГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ

В.Ю. Кирсанов, И.В. Озден, Р.А. Исмагилов, Е.Б. Рахимова, А.Г. Ибрагимов
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450075, Уфа, пр. Октября, 141
e-mail: zorge31-3@mail.ru

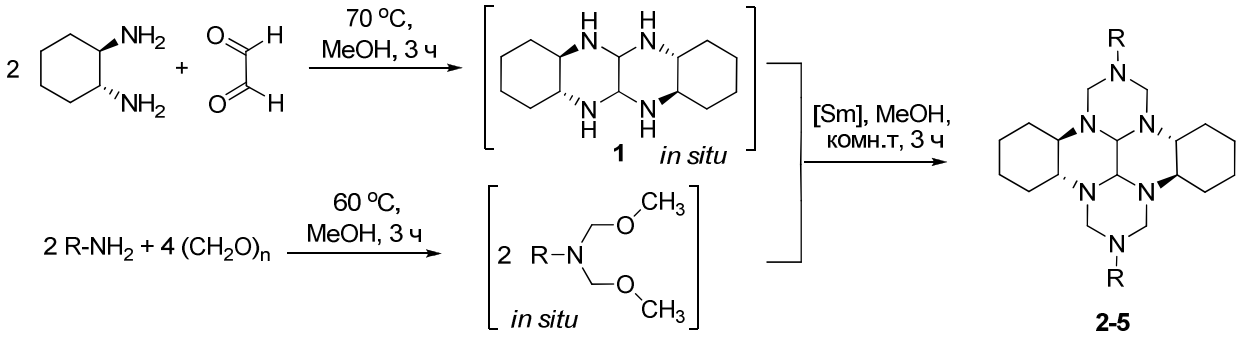
Впервые осуществлен синтез 2,9-бис-(цикло)алкилзамещенных транс-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов межмолекулярной гетероциклизацией N,N-бис-(метоксиметил)-N-алкиламинов с тетраазапергидротетраценом под действием катализатора $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ или рециклизацией 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинанов с тетраазапергидротетраценом в присутствии катализатора $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Структура новых полиазаполициклов установлена на основании двумерных экспериментов ЯМР и подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

The first synthesis of 2,9-bis-(cyclo)alkylsubstituted trans-2,3a,7b,9,10a,14b-hexaazaperhydrodibenzotetracenes has been accomplished via by intermolecular heterocyclization of N,N-bis(methoxymethyl)-N-alkylamines with tetraazaperhydrotetracene under the action of $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ catalyst or by recyclization of 1,3,5-tricycloalkyl-1,3,5-triazinanes with tetraazaperhydrotetracene in the presence of $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ catalyst. The structure was established on the basis of 2D NMR spectra and X-ray diffraction data.

Аннелированные полиазаполициклы представляют интерес в качестве соединений-кандидатов для разработки лекарственных препаратов с противомикробными, анальгетическими и цитостатическими свойствами. Недавно [1-3] нами продемонстрирована возможность однореакторного каталитического конструирования *N,N′*-дизамещенных 2,3a,5a,7,8a,10a-гексаазапергидропиренов циклоконденсацией тетраазабицикланов с аминометилирующими реагентами. На наш взгляд, указанная стратегия синтеза аннелированных полиазаполициклов открывает путь к широкому спектру биологически значимых и структурно интересных соединений со сложным молекулярным каркасом.

С целью разработки эффективного препаративного способа получения ранее неописанных и перспективных для практического применения *N,N′-бис*-замещенных 2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов мы изучили реакцию межмолекулярной циклизации 1,6,7,12-тетраазапергидротетрацена (**1**), полученного *in situ* из (±)-*транс*-1,2-диаминоциклогексана, с *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинами [1]. Установили, что межмолекулярная гетероциклизация 1,6,7,12-тетраазапергидротетрацена с *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинами в условиях [5 мол % $SmCl_3 \cdot 6H_2O$, MeOH, 20 °C, 3 ч] проходит с селективным образованием *транс*-2,9-*бис*-алкил-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов (**2–5**) с выходами 69-73% (схема 1).

Схема 1.

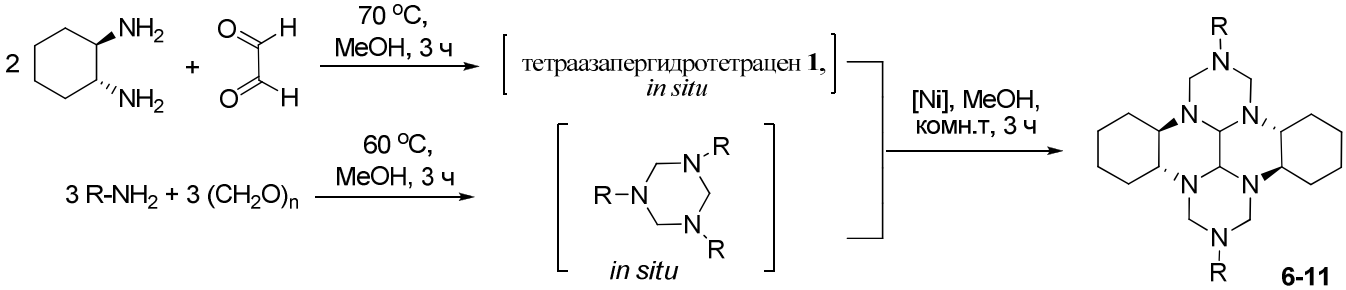


R = *н*-Pr (**2**), *изо*-Pr (**3**), *н*-Bu (**4**), *трет*-Bu (**5**)

В развитие проводимых нами исследований изучили взаимодействие 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинанов [2] с 1,6,7,12-тетраазапергидротетраценом (**1**) с целью синтеза ранее неописанных 2,9-*бис*-циклоалкил-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов. Установили, что в условиях (5 мол. % $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, MeOH, 20 °C, 3 ч) 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинаны взаимодействуют с 1,6,7,12-тетраазапергидротетраценом (**1**) с селективным

образованием *транс*-2,9-*бис*-циклоалкил-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов (**6–11**) с выходами 61-84% (схема 2).

Схема 2.



R = *цикло*-C_3H_5 (**6**), *цикло*-C_5H_9 (**7**), *цикло*-C_6H_{11} (**8**), *цикло*-C_7H_{13} (**9**), *цикло*-C_8H_{15} (**10**), *норборнил* (**11**)

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C для 2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов (**2–11**) проведено на основании двумерных гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. Предложенные структуры подтверждаются регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах MALDI TOF/TOF с матрично индуцированной лазерной десорбцией положительных ионов. Структура *транс*-2,9-*бис*-замещенных 2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетраценов также была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

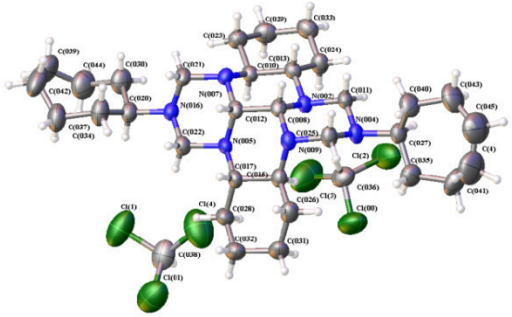


Рис. 1. Кристаллическая структура
транс-2,9-*бис*-циклогептил-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазапергидродибензотетрацена **9**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-00528-мол_а). Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при ИНК РАН.

Список литературы

1. An efficient catalytic method for the synthesis of 2,7-dialkyl-2,3a,5a,7,8a,10a-hexaazaperhydropyrenes / E.B. Rakhimova, R.A. Ismagilov, E.S. Meshcheryakova, L.M. Khalilov, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev // Tetrahedron Letters. – 2014. – Vol. 55, N 46. – P. 6367-6369. http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.09.122.

2. New catalytic method for the synthesis of 2,7-dicycloalkyl-hexaazaperhydropyrenes / E.B. Rakhimova, V.Yu. Kirsanov, R.A. Zainullin, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev // Hindawi Journal of Chemistry. – 2016. – Article ID 8406172. http://dx.doi.org/10.1155/2016/8406172.

3. One-pot catalytic synthesis of 2,7-bis-substituted 4,9(10)-dimethyl-2,3a,5a,7,8a,10a-hexaazaperhydropyrenes / E.B. Rakhimova, V.Yu. Kirsanov, E.S. Meshcheryakova, L.M. Khalilov, B.I. Kutepov, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev // Tetrahedron. – 2017. – Vol. 73, N 49. – P. 6880-6886. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.048.

УДК 547.458.2

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРОДУКТОВ КАРАМЕЛИЗАЦИИ *D*-МАЛЬТОЗЫ

О.С. Красноперова, И.С. Черепанов
ФБГОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,
Россия, 426034, Ижевск, ул. Университетская, 1

Исследованы процессы высокотемпературной деструкции продуктов реакций неферментативного окрашивания D-мальтозы. Показано, что основным процессом при пиролизе карамелизованной мальтозы является деградация связанных углеводных колец.

The high-temperature destruction processes of non-enzymatic browning products of D-maltose are studied. Bonded carbohydrate's rings degradation is shown to be the main process during caramelized maltose pyrolysis.

Углеводы как одни из наиболее ценных компонентов пищевых продуктов претерпевают большое число реакций в процессе обработки пищевого сырья, в связи с чем закономерности реакционной способности сахаров представляется актуальным. Высокотемпературные процессы во многом определяют качество приготовления пищи, при этом существенную роль играет природа углевода и внешние условия. Исследование процессов терморазложения углеводов традиционно реализуется для исследования их структурных особенностей [1,2], при этом аналогично может быть изучено строение производных углеводов, в связи с чем целью работы являлось получение и изучение структурных особенностей продуктов карамелизации *D*-мальтозы, поскольку последние представляют интерес как синтетические антиоксиданты [3].

Целевые продукты были получены термостатированием (90 ºС) водно-этанольных (62% EtOH) растворов мальтозы (0.002 моль) в присутствии $3 \cdot 10^{-4}$ моль щелочи, в процессе синтеза снимались электронные спектры разбавленных проб (спектрофотометр СФ-2000) для контроля за ходом реакции в течение 1.5 часа. По окончании процесса растворитель удалялся, продукт карамелизации высушивался и подвергался диализу в течение 24 часов. Дважды промытый эфиром и высушенный продукт карамелизации подвергался пиролизу (200 ºС) при атмосферном давлении в инертной атмосфере. Для всех типов продуктов регистрировались ИК-спектры (ИК-Фурье спектрометр ФСМ 2201) в таблетках KBr (1:200), обработка спектров проводилась в программе FSpec.

ИК-спектры продуктов описанных выше процессов представлены на рис. 1. Спектр продукта карамелизации полной реакционной системы (рис. 1, А, спектр 1) показывает наличие характерных для углеводных карамелей пиков, в частности в области колебаний углеводных колец, которая является плохоразрешенной. Тем не менее, вторые производные полос в области 950-1200 $см^{-1}$ (рис. 1, В) показывают четко разделенные сигналы совместных колебаний (1157, 1105, 1082, 1010, 987 $см^{-1}$ – $\delta_{CO} + \nu_{CO} + \nu_{CC} + \nu_{CCH} + \nu^{as}_{ring}$), что подтверждает наличие циклических углеводных фрагментов в структуре карамелей. В условиях пиролиза происходит постепенное снижение интенсивности и ширины полосы в указанной области (рис. 1, А, спектры 2 и 3). Трансформация углеводных колец может происходить по различным механизмам, в частности на начальных стадиях возможны процессы дегидратации, ароматизации и образования летучих соединений [1].

Интенсивность карбонильной полосы (1715 $см^{-1}$) при пиролизе в течение 30 минут возрастает в сравнении с продуктом карамелизации, кроме того, несколько увеличивается ширина полосы и появляется плечо в области 1720-1760 $см^{-1}$ (рис. 1, А, спектры 2 и 3), но при увеличении продолжительности пиролиза до 60 минут полоса валентных колебаний $\nu_{C=O}$ вновь уменьшается по интенсивности. Данный эффект может быть связан с первоначальным окислением непредельных фрагментов карамелей до карбонильных и карбоксильных производных с их последующей деструкцией с образованием газообразных продуктов [1,2]. Полосы колебаний алифатических протонов (ν_{CH}) в интервале 2950-2870 $см^{-1}$ в спектрах продуктов пиролиза также менее интенсивны в сравнении со спектрами карамелей, что также может свидетельствовать об ароматизации и карбонизации последних [4].

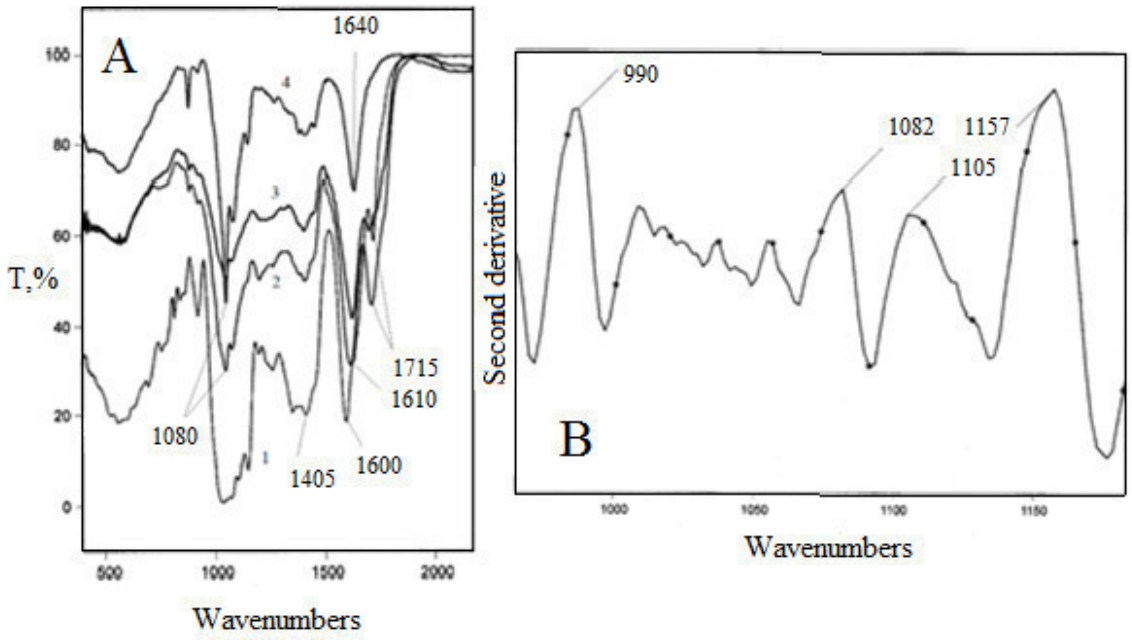


Рис. 1. ИК-спектры продукта карамелизации *D*-мальтозы (1), продукта пиролиза в течение 30 мин (2), продукта пиролиза в течение 60 мин (3), недиализуемого продукта карамелизации (4) (А); Дифференциальный ИК-спектр продукта карамелизации *D*-мальтозы в области 950-1200 $см^{-1}$(В)

Диализ карамелей показывает, что сопряженные карбонильные компоненты являются диализуемыми, что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах недиализуемых продуктов полос, отвечающих колебаниям кратных связей (рис. 1, А, спектр 4). Профиль ИК-спектра последних соответствует веществам достаточно высокой молекулярной массы, содержащих в структуре полигликозидные фрагменты. Формирование относительно низкомолекулярных окрашенных продуктов происходит как процесс конденсации низкомолекулярных веществ.

Список литературы

1. Urashima T. The formation of 1,6-anhydro-3,4-*O*-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]-β-*D*-galactopyranose from lactose during pyrolysis / T. Urashima, K. Suyama, S. Adachi // Carbohydr. Res. – 1985. – Vol. 135. – P. 324-329.
2. Pavlath A. Atmospheric pyrolysis of carbohydrates with thermogravimetric and mass spectrometric analysis / A. Pavlath, K. Gregorski // J. Anal. Appl. Pyrol. – 1985. – Vol. 8. – P. 41-48.
3. Antioxidative activity of caramelization products and their preventive effect on lipid oxidation in fish mince / S. Benjakul, W. Visessanguan, V. Phongkanpai, M. Tanaka // Food Chem. – 2005. – Vol. 90. – P. 231-239.
4. Influence of carbonization temperature on physicochemical properties of biochar derived from slow pyrolysis of Durian wood sawdust / Z. Chowdhury, M. Karim, M. Ashraf, K. Khalid // BioResources. – 2016. – Vol. 11. – P. 3356-3372.

УДК 547.771: 547.791

РЕАКЦИЯ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОМЕТАНА ИЛИ МЕТИЛ-2-АЗИДОАЦЕТАТА К АЛЛЕНОАТАМ С ДИТЕРПЕНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Р.Н. Маликова, И.М. Сахаутдинов
Уфимский Институт химии УфИЦ РАН,
Россия, 450054, г. Уфа, просп. Октября, 69.
e-mail: rolimalika@mail.ru

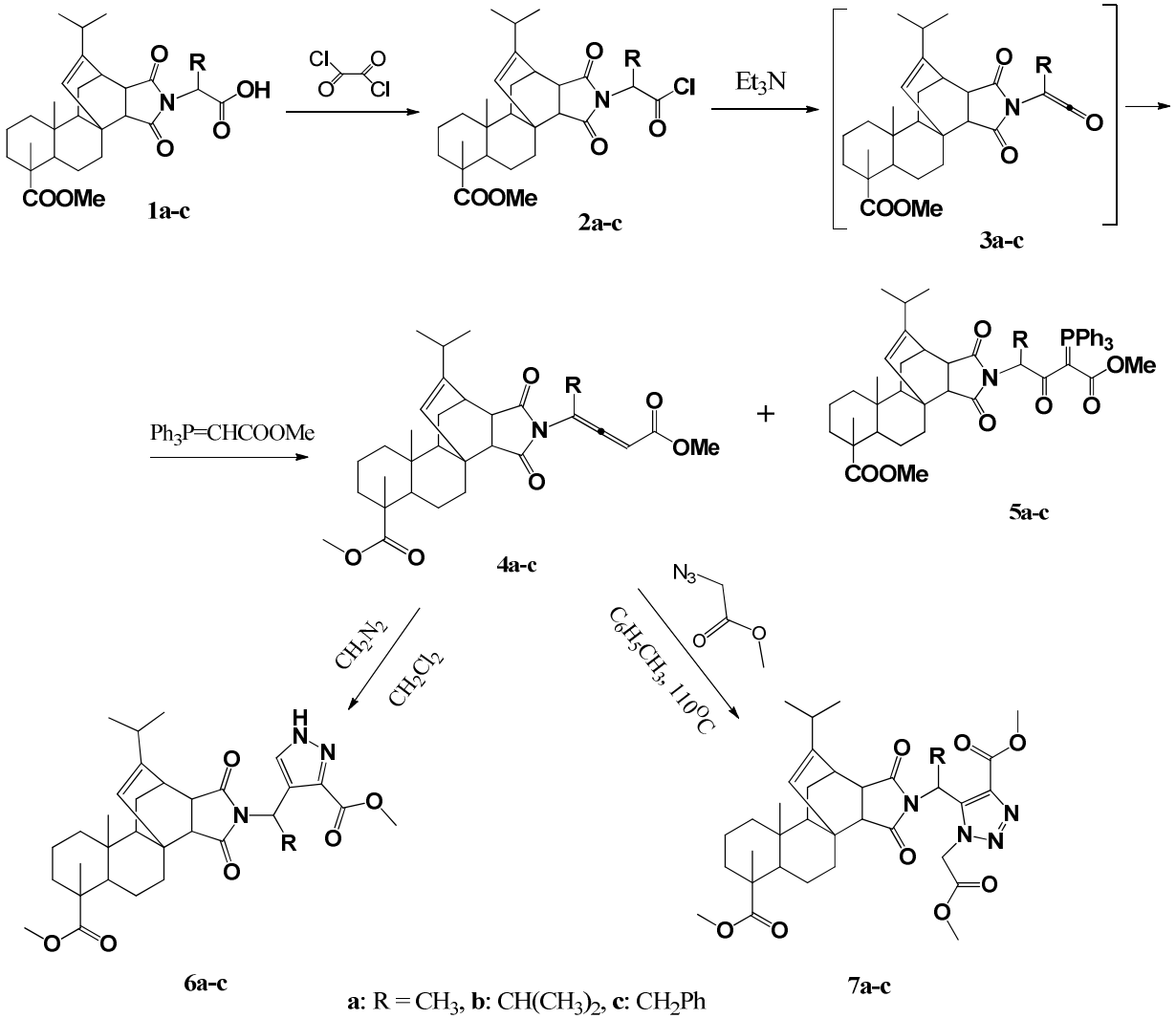
1,3-диполярное циклоприсоединение диазометана, либо метил-2-азидоацетата к алленоатам приводит к региоселективному образованию гибридных соединений, содержащих дитерпеноидный фрагмент и фармакофорные пиразольное или 1,2,3-триазольное кольца, соответственно.

1,3-dipolar cycloaddition of diazomethane or methyl-2-azidoacetate to allenoates results in the regioselective formation of hybrid compounds containing the diterpenoid moiety and pharmacophore pyrazole or 1,2,3-triazole rings, respectively.

Введение функциональных групп в молекулу с целью получения биологически активных соединений является важным направлением в органическом синтезе. В течение последних двух-трех десятилетий аллены стали объектом исследования химиков по всему миру. Высокая реакционная способность двух кумулированных двойных связей делала их универсальными строительными блоками в органической химии и привела к созданию эффективных синтетических процедур.

Известно, что малеопимаровая кислота легко получается при взаимодействии левопимаровой кислоты, входящей в состав природной живицы, с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера. Метиловый эфир данной кислоты проявляет противовоспалительную и противоязвенную активности.

Схема 1.



a: R = CH_3, **b**: $CH(CH_3)_2$, **c**: CH_2Ph

Продолжая работы по синтезу потенциальных биологически активных соединений, нами синтезированы новые алленоаты на основе различных N-малеопимаримидзамещенных протеиногенных аминокислот (α-аланина, валина и фенилаланина), которые впоследствии введены в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазометаном или с метил-2-азидоацетатом (схема 1).

Алленоаты **4a-c** получены через хлорангидриды N-малеопимаримидзамещенных аминокислот **2a-c** путем олефинирования кетенов **3a-c** метил(трифенилфосфоранилиден)-ацетатом по Виттигу. В результате реакции образуются также побочные продукты – дважды стабилизированные илиды **5a-c.**

При обработке алленоатов **4a-c** пятикратным избытком CH_2N_2 в присутствии эквимольного количества Et_3N происходит образование 3,4-дизамещенных 1H-пиразолов **6a-c**. Отмечено, что взаимодействие CH_2N_2 с 1,2-диеноатами **4a-c** протекает региоселективно с образованием C-N связи в α-положении к сложноэфирной группе [1,2]. Триазольные производные **7a-c** синтезированы путем кипячения алленоатов в толуоле в течение 10 ч с метил-2-азидоацетатом. При использовании двухкратного избытка метил-2-азидоацетата происходит увеличение выхода целевых продуктов более чем в два раза. Во всех случаях наблюдается неполная конверсия алленоатов **4a-c**.

Структуры полученных соединений доказаны физико-химическими методами анализа.

Таким образом, предложены удобные способы получения гибридных соединений, содержащих остаток метилового эфира малеопимаровой кислоты и фармакофорные пиразольное и триазольное кольца, путем 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана или метил-2-азидоацетата к алленоатам.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН Уфимского института химии РАН по теме «Синтез биологически активных гетероциклических и терпеноидных соединений» (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910025-6).

Список литературы

1. Synthesis of Pyrazoles Based on Functionalized Allenoates / I.M. Sakhautdinov, A.M. Gumerov, I.R. Batyrshin, A.A. Fatykhov, K.Yu. Suponitsky, M.S. Yunusov // Heterocycles. – 2014. – V. 89. – P. 641-651.

2. Molecular structures of methyl 4-[(1,3-dioxo-1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl)methyl]-1-methyl-1H-pyrazol-5-carboxylate and methyl 4-[(1,3-dioxo-1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl)methyl]-1-methyl-1H-pyrazol-3-carboxylate / I.M. Sakhautdinov, I.R. Batyrshin, A.A. Fatykhov, V.M. Yumabaeva, K.Yu. Suponitsky, M.Yu. Antipin, M.S. Yunusov // J. Struct. Chem. – 2013. – V. 54. – P. 383-387.

УДК 547.8

РЕАКЦИИ *α,β*-НЕНАСЫЩЕННЫХ CF_3-КЕТОНОВ С N,O- И С-НУКЛЕОФИЛАМИ

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

В докладе обсуждаются результаты изучения каскадных реакций фторированных броменонов с нуклеофилами. Систематически изучены нуклеофильные реакции CF_3-броменонов с аминоспиртами (как N,O-бинуклеофилами) и реактивами Гриньяра (как С-нуклеофилами). Определены условия селективной сборки различных азагетероциклов, а также бициклических систем. Сопоставление нуклеофильных реакций CF_3-броменонов и их нефторированных аналогов выявило роль трифторметильной группы в необычном протекании изученных превращений.

Herein the research results of the reactions of fluorinated α-bromoenones with various nucleophiles are discussed. The reactions of CF_3-bromoenones with β-amino alcohols (as N,O-binucleohiles) and Grignard reagents (as C-nucleophiles) were systematically studied. The conditions for the selective formation of various azaheterocycles including condensed bicyclic systems were determined. The comparison of CF_3-bromoenones to their non-fluorinated analogs in nucleophilic reactions showed that trifluoromethyl group plays an important role in the observed non-trivial domino-transformations.

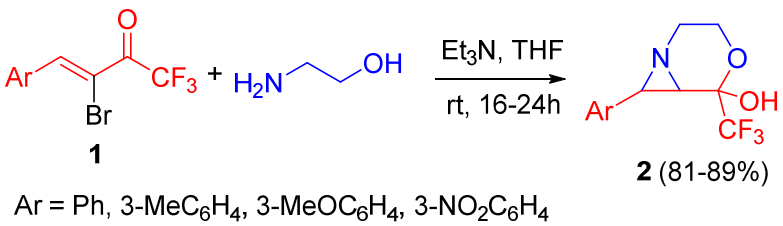
В последние годы всё большее внимание уделяется фторсодержащим соединениям, особенно гетероциклическим. Такой интерес вызван возрастающей потребностью в материалах, обладающих уникальными свойствами, а также в создании новых и усовершенствовании уже существующих лекарственных препаратов и методов их синтеза. Известно, что около 25% всех используемых продуктов фармацевтической промышленности содержат как минимум один атом фтора [1].

Один из наиболее эффективных подходов к фторорганическим производным предполагает использование уже готовых фторсодержащих строительных блоков. Среди последних ключевые позиции занимают фторированные галогенеононы, химия которых в последнее десятилетие находится в центре внимания. Будучи классическими 1,3-биэлектрофилами, они являются ценными исходными для однореакторного синтеза фторированных гетероциклов. Сборка гетероциклических соединений инициируется аза-реакцией Михаэля (методология aza-MIRC). Строение конечного продукта домино-превращений определяется условиями проведения реакции и строением исходных реагентов. Кроме того, *α*-атом галогена в образовавшемся аддукте Михаэля способен замещаться как меж-, так и внутримолекулярно, открывая тем самым возможности для дальнейшей функционализации продуктов реакции.

Ранее мы показали, что взаимодействие CF_3-броменонов с вторичными аминами приводит к образованию фторированных производных индена [2]. При введении в реакцию с броменонами симметрично замещённых этилендиаминов были получены пиперазиноны, при образовании которых наблюдалась необычная 1,2-миграция трифторметильной группы в мягких условиях [3]. Наконец, в случае диаминов с двумя первичными аминогруппами были выделены бициклические производные, в которых азиридиновый цикл конденсирован с пиперазиновым [4].

Продолжая исследования в этой области, мы изучили реакции трифторметил(*α*-бромалкенил)кетонов с *β*-аминоспиртами, содержащими как первичную, так и вторичную аминогруппу. Так, 2-аминоэтанол как простейший аминоспирт реагирует с броменонами **1**, давая азиридиноморфолины **2** с высокими выходами (Схема 1).

Схема 1.



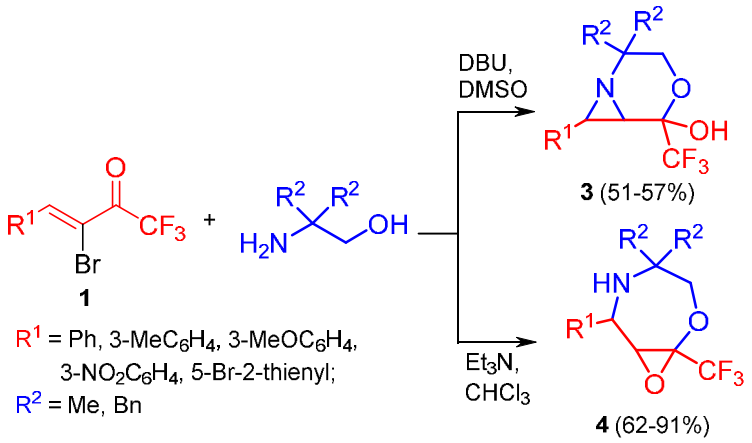
1 **2** (81-89%)

Ar = Ph, 3-MeC_6H_4, 3-$MeOC_6H_4$, 3-$NO_2C_6H_4$

При введении в эту реакцию аминоспиртов, содержащих у *β*-углерода два дополнительных алкильных заместителя, нам удалось получить, помимо ожидаемых морфолинов **3**, новую

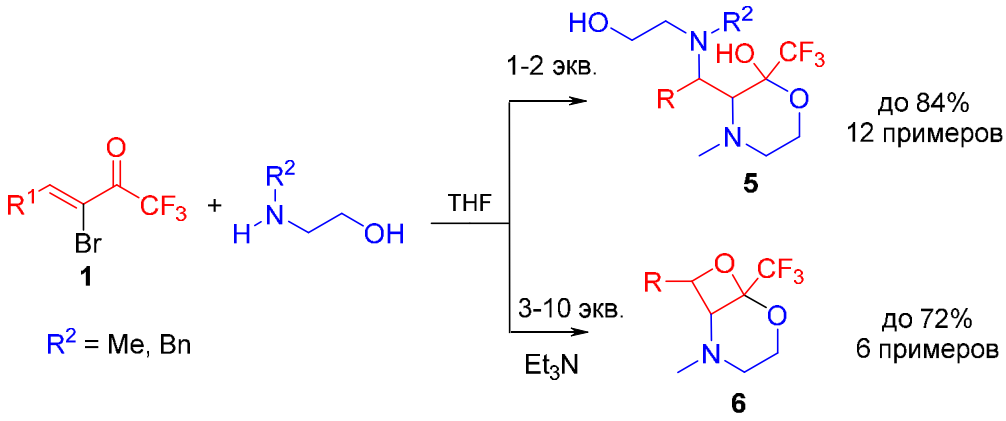
гетероциклическую систему **4**, представляющую собой 1,4-оксазепан, конденсированный с оксирановым циклом (Схема 2). Были подобраны оптимальные условия для селективного образования каждого из продуктов реакции [5].

Схема 2.



Результат взаимодействия CF_3-броменонов с аминоспиртами, содержащими вторичную аминогруппу, зависит как от строения исходного енона, так и от количества взятого в реакцию бинуклеофила. Так, в присутствии избытка аминоспирта (3-10 мольн. экв.) образуются преимущественно CF_3-производные морфолина **5**, тогда как реакции тех же енонов с эквимолярным (или чуть бóльшим) количеством аминоспирта (1-2 экв.) в присутствии дополнительного основания завершаются образованием не встречающейся ранее бициклической системы **6** (Схема 3) [6].

Схема 3.

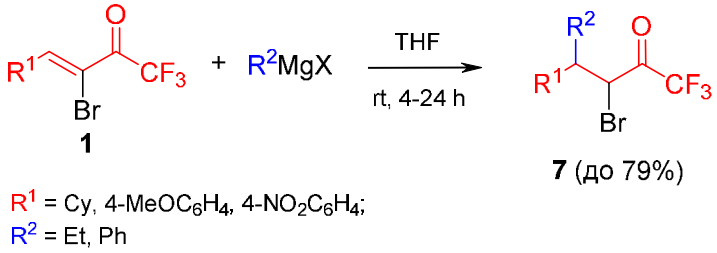


В результате нами был разработан простой однореакторный метод синтеза трифторметилированных производным морфолина и 1,4-оксазепана, основанный на взаимодействии трифторметил(*α*-бромалкенил)кетонов с *β*-аминоспиртами. Следует отметить, что эти реакции отличаются высокой стереоселективностью: во всех случаях наблюдалось образование только одной диастереомерной пары каждого из продуктов **3-6**.

Помимо N,O-бинуклеофилов в реакцию с CF_3-броменонами были введены *C*-центрированные нуклеофилы (реактивы Гриньяра) [7]. Последние могут реагировать с 1,3-биэлектрофилами по типу как 1,2-, так и 1,4-присоединения. Из литературных данных известно, что селективность реакции определяется главным образом строением исходных реагентов и наличием катализатора (как правило, солей переходных металлов) [8].

Нами было показано, что взаимодействие CF_3-*α*-броменонов **1** с алкил- и арилмагнийбромидами протекает селективно, приводя к аддуктам Михаэля (Схема 4). Полученные насыщенные *α*-бромкетоны **7** представляют интерес как перспективные строительные блоки для синтеза карбо- и гетероциклов.

Схема 4.



Таким образом, мы систематически изучили реакции CF_3-α-броменонов с N,O- и C-нуклеофилами. На основе реакций броменонов с β-аминоспиртами мы предложили простые однореакторные подходы к различным CF_3-производным морфолина и 1,4-оксазепана. Проведённые реакции отличаются высокой стереоселективностью.

Кроме того, было показано, что реактивы Гриньяра в реакции с броменонами селективно дают продукты 1,4-присоединения – насыщенные α-бромкетоны. Последние являются ценными синтонами для синтеза различных фторсодержащих соединений, в том числе гетероциклических.

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

Список литературы

1. Rulev A.Yu. Unsaturated polyfluoroalkyl ketones in the synthesis of nitrogen-bearing heterocycles / A.Yu. Rulev, A.R. Romanov // RSC Advances – 2016. – Vol. 6, № 3. – P. 1984-1998.

2. (a) Domino transformations of *gem*-trifluoroacetyl(bromo)alkenes under the action of secondary amines / A.Yu. Rulev, I.A. Ushakov, V.G. Nenajdenko, E.S. Balenkova, M.G. Voronkov // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – V. 2007, № 36. – P. 6039-6045; (b) Rulev A.Yu. One-pot synthesis of functionalized indenols from 2-bromoalkenyl trifluoromethyl ketones / A.Yu. Rulev, I.A. Ushakov, V.G. Nenajdenko // Tetrahedron – 2008. – Vol. 64, № 35. – P. 8073-8077.

3. (a) Reaction of α-bromoenones with 1,2-diamines. Cascade assembly of 3-CF_3-piperazine-2-ones *via* rearrangement / A.Yu. Rulev, M.V. Muzalevskiy, E.V. Kondrashov, I.A. Ushakov, A.R. Romanov, V.N. Khrustalev, V.G. Nenajdenko // Org. Lett. – 2013. – Vol. 15, № 11. – P. 2726-2729.; (b) Experimental and theoretical study of an intramolecularCF_3-group shift in the reactions of α-bromoenones with 1,2-diamines / V.M. Muzalevskiy, Yu.A. Ustynyuk, I.P. Gloriosov, V.A. Chertkov, A.Yu. Rulev, E.V. Kondrashov, I.A. Ushakov, A.R. Romanov, V.G. Nenajdenko // Chem. Eur. J. – 2015. – Vol. 21, № 47. – P. 16982-16989.

4. Multichannel reaction of α-bromoenones with 1,2-diamines. Total control of selectivity by the substituents / V.M. Muzalevskiy, A.Yu. Rulev, E.V. Kondrashov, I.A. Ushakov, A.R. Romanov, V.A. Chertkov, V.G. Nenajdenko // Eur. J. Org. Chem. – 2016. – V. 2016, № 8. – P. 1612-1618.

5. Domino assembly of trifluoromethylated N,O-heterocycles by the reaction of fluorinated α-bromoenones with amino alcohols / A.Yu. Rulev, A.R. Romanov, E.V. Kondrashov, I.A. Ushakov, A.V. Vaschenko, V.M. Muzalevskiy, V.G. Nenajdenko // J. Org. Chem. – 2016. – V. 81, № 20. – P. 10029-10034.

6. Assembly of trifluoromethylated morpholines *via* cascade reactions of bromoenones with secondary amino alcohols / A.Yu. Rulev, A.R. Romanov, E.V. Kondrashov, I.A. Ushakov, V.M. Muzalevskiy, V.G. Nenajdenko // Eur. J. Org. Chem. – 2018. – V. 2018, № 30. – P. 4202-4210.

7. Romanov A.R., Rulev A.Yu., Cahard D. *In preparation*.

8. (a) Enantioselective copper-catalyzed conjugate addition and allylic substitution reactions / A. Alexakis, J.E. Backvall, N. Krause, O. Pamies, M. Dieguez // Chem. Rev. – 2008. – V. 108, № 8. – P. 2796-2823. (b) Madduri A.V.R. Access to chiral α-bromo and α-H-substituted tertiary allylic alcohols *via* copper(I) catalyzed 1,2-addition of Grignard reagents to enones / A.V.R. Madduri, A.J. Minnaard, S.R. Harutyunyan // Org. Biomol. Chem. – 2012. – V. 10, № 14. – P. 2878-2884.

УДК 547.87+547.89

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ КАРБАМИДОВ С ПОМОЩЬЮ БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТАНА И СЕРОВОДОРОДА

Р.Р. Сахибгараева[1,2], Р.Р. Хайруллина[2], А.Г. Ибрагимов[2]

[1]*Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук*
450075, Уфа, пр. Октября, 141
e-mail: reginessa@mail.ru

[2]*Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет*
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: rozaliya.sakhibgaraeva@mail.ru

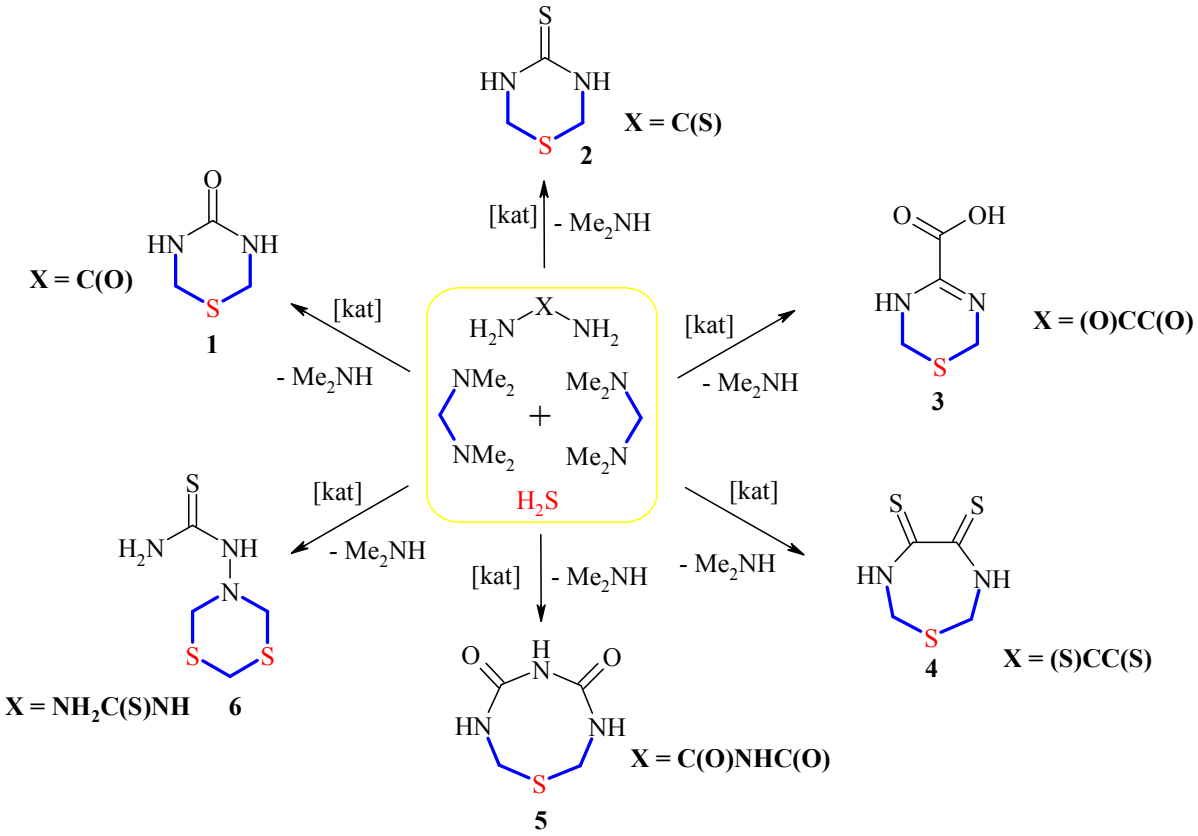
Впервые осуществлен синтез N,S-гетероциклов с различными карбамидными фрагментами реакцией тиометилирования карбамидов бис(N,N-диметиламино)метаном и сероводородом в присутствии солей Cs_2CO_3 или $RbNO_3$.

The first synthesis of N,S-heterocycles with various carbamide fragments via the thiomethylation reaction of carbamides with bis(N,N-dimethylamino)methane and hydrogen sulfide under the action of catalysts Cs_2CO_3 or $RbNO_3$ has been developed.

До настоящего времени одной из основных проблем нефтеперерабатывающей отрасли является содержание в сырье сернистых соединений, таких как элементная сера, меркаптаны и сероводород, которые необходимо утилизировать для улучшения качества сырья. С другой стороны, сероводород и меркаптаны являются перспективными синтонами в конструировании гетероциклических и ациклических органических соединений, используемых в качестве средств защиты растений, антиокислительных, противокоррозионных, противозадирных, противоизносных присадок к топливам и маслам.

В настоящей работе обсуждается новый подход к реакции тиометилирования карбамидов различного строения с помощью доступного (производится в промышленных масштабах) бис(диметиламино)метана и сероводорода в присутствии промоторов и катализаторов, проявивших активность в реакции тиометилирования мочевины и тиомочевины с помощью сероводорода и α,ω-алкандитиолов [1-3].

Схема 1

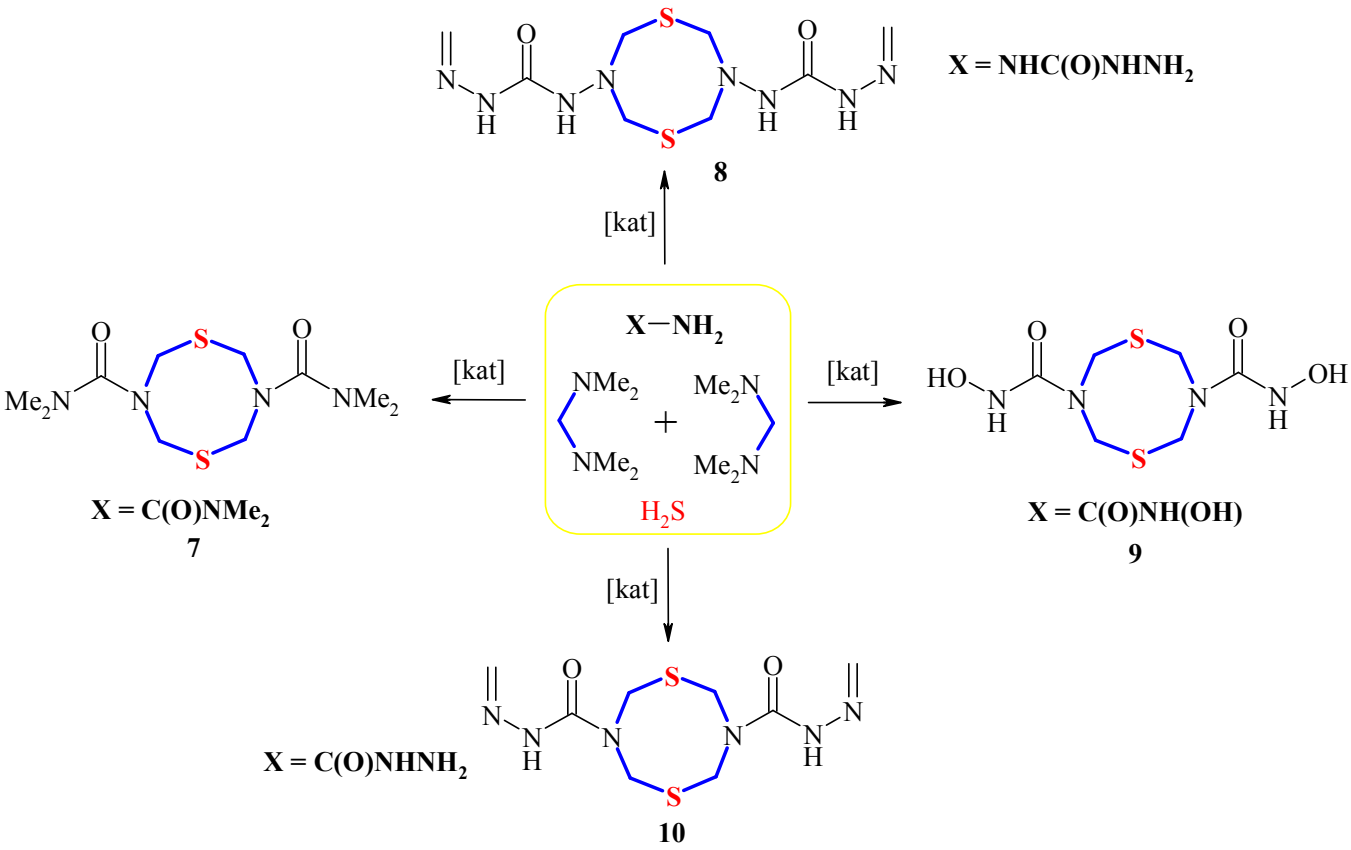


На примере реакции тиометилирования мочевины бис(*N,N*-диметиламино)метаном и H_2S установили, что из числа испытанных катализаторов на основе *s*-, *d*- и *f*- элементов [$SmCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $RbNO_3$, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3] и промоторов [*n*-BuONa, *t*-BuONa] наиболее эффективными являются $RbNO_3$ (70%) и Cs_2CO_3 (85%). В условиях (мочевина : бис(*N,N*-диметиламино)метан : H_2S : [Cs] = 10:20:20:2, 70 °C, EtOH : $CHCl_3$ = 2:1, 8 ч) данная реакция проходит с селективным образованием 1,3,5-тиадиазинан-4-она (**1**). В отсутствие катализатора целевой продукт **1** не образуется.

Реакция тиометилирования тиомочевины, оксамида, дитиоксамида и биурета с бис(*N,N*-диметиламино)метаном и H_2S в разработанных условиях (карбамид : бис(*N,N*-диметиламино)метан : H_2S : [Cs] = 10 : 20 : 20 : 2, 70 °C, EtOH : $CHCl_3$ = 2 : 1, 8 ч) приводит к построению N,S-гетероциклов **2-6** с выходами 48-75%.

В отличие от мочевины, тиометилирование N,N-диметилмочевины, N-гидроксимочевины, семикарбазида и карбогидразида с бис(*N,N*-диметиламино)метаном и H_2S в разработанных условиях (карбамид : бис(*N,N*-диметиламино)метан : H_2S : [Cs] = 10 : 20 : 20 : 2, 70 °C, EtOH : $CHCl_3$ = 2 : 1, 8 ч) проходит с образованием N-замещенных 1,5,3,7-дитиадиазоканов **7-10** с выходами 54-82%.

Схема 2



Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР- и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI TOF/TOF.

Таким образом, катализируемое Cs_2CO_3 и $RbNO_3$ тиометилирование карбамидов различного строения с помощью бис(*N,N*-диметиламино)метана и сероводорода является эффективным способом селективного синтеза N,S-гетероциклов с различными карбамидными фрагментами.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (ИНК РАН) по теме «Металлокомплексный катализ в синтезе гетеро- и металлогетероциклов» № Гос. регистрации АААА-А17-117012610060-7 (2017–2019).

Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при ИНК РАН.

Список литературы

1. Multicomponent reactions of urea and its derivatives with CH_2O and H_2S in the synthesis of 1,3,5-thiadiazinane-4-(thi)ones and macroheterocycles / V.R. Akhmetova, R.R. Khairullina, I.S. Bushmarinov, T.V. Tyumkina, V.M. Yanibin // Arkivoc. – 2011. – Vol. 8. – P. 149-162.

2. Каталитическое тиометилирование N-замещенных мочевин и тиомочевин с помощью N,N,N′,N′-тетраметилметандиамина и α,ω-алкандитиолов / Р.Р. Хайруллина, А.Р. Гениятова, Е.С. Мещерякова, Т.В. Тюмкина, Л.М. Халилов, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев // Журнал органической химии. – 2017. – Т. 53, №3. – С. 319-325.

3. Synthesis of a new class of heterocycles 1,7-dithia-3,5-diazacycloalkan(e)-4-(thi)ones using Cs- and Rb-containing catalysts / R.R. Khairullina, A.R. Geniyatova, T.V. Tyumkina, D.S. Karamzina, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev // Tetrahedron. – 2017. – Vol. 73, N 50. – P. 7079-7084.

УДК 547.596 + 547.596.4

НЕОЖИДАННАЯ КИСЛОТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕНТЕНОВЫХ СУЛЬФОКСИДОВ В МЕНТАНОВЫЕ СУЛЬФОНЫ

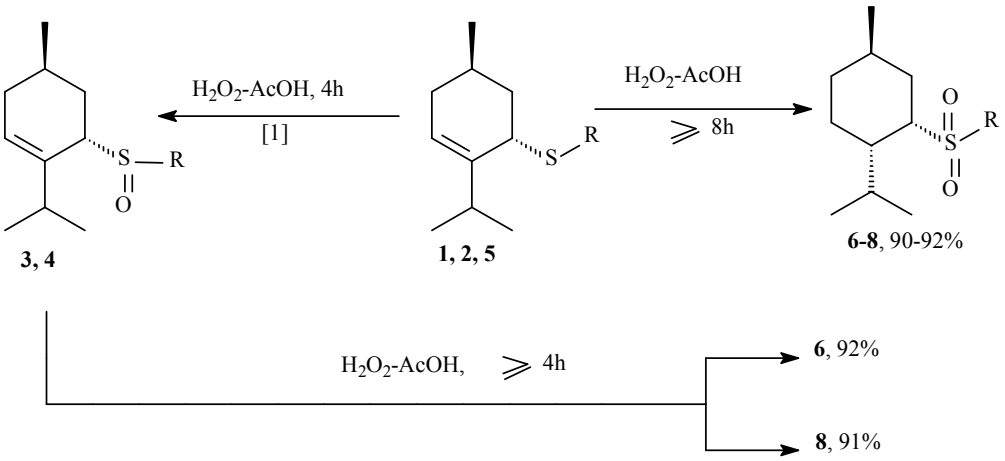
В.С. Тухватшин[1], И.В. Вакулин[1], М.П. Яковлева[2], Г.Ю. Ишмуратов[2], Р.И. Валиев[1], Р.Ф. Талипов[1]

[1]*ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет,*
Россия, 450076, Уфа, ул. З. Валиди, д. 32
[2]*ФГБУН Уфимский институт химии УФИЦ РАН,*
Россия, 450054, Уфа, пр. Октября, д. 71
e-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Обнаружена необычная трансформация ментановых сульфоксидов в ментановые сульфоны. Предложен механизм, объясняющий указанное превращение. Показано, что исследуемое превращение протекает без участия окислителя.

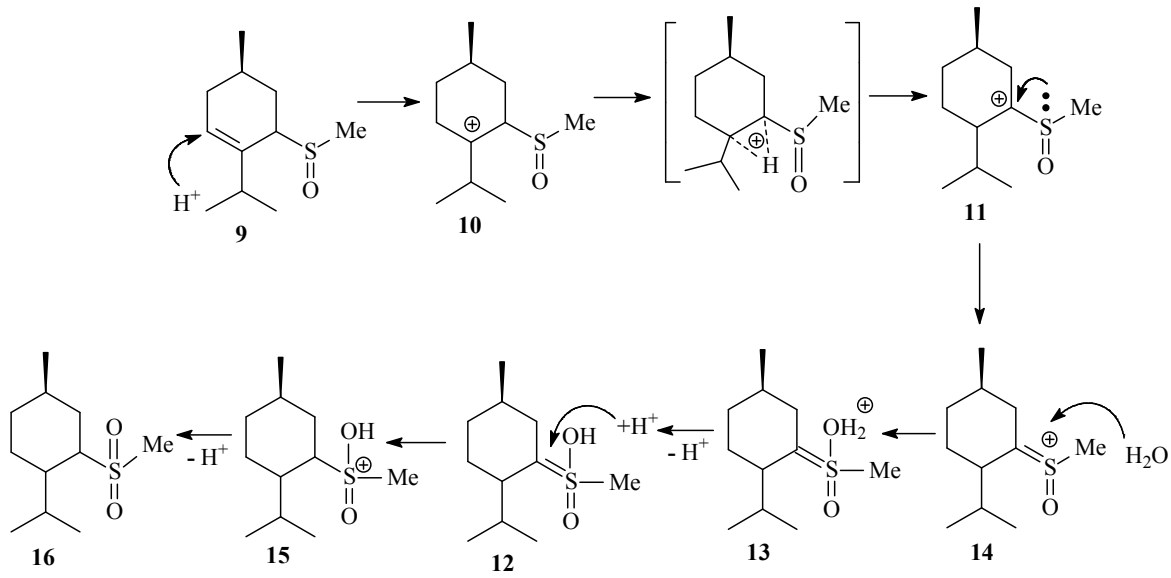
An unusual transformation of mentane sulfoxides into mentane sulfones has been discovered. A mechanism is proposed that explains this transformation. It is shown that the studied transformation proceeds without the participation of an oxidizing agent.

Известно [1], что сульфиды (**1**, **2**) окислением H_2O_2 в AcOH в течение 4 ч превращаются в сульфоксиды (**3**, **4**). Нами показано, что при увеличении продолжительности реакции окисления ментеновых сульфидов (**1**, **2**, **5**) тем же реагентом до 8 ч и более наблюдается образование ментановых сульфонов (**6-8**). Кроме того, сульфоны (**6-8**) получены при выдерживании в той же системе непредельных сульфоксидов (**3**, **4**) в течение 4 ч и более.



R = Ph (**1**, **3**, **6**) , *n*-C_6H_{13} (**2, 4, 8**), *n*-$C_{12}H_{25}$ (**5**, **7**)

Была предложена и квантово-химически [на примере превращений метил-3-(*R*)-4-ментенилсульфоксида (**9**), метод B3LYP/6-31G(d,p)] обоснована трансформации сульфоксидов (**3**, **4)** в сульфоны (**6**, **8**).



Ключевой стадией предлагаемого механизма является 1,2-гидридный сдвиг в первоначально образующемся интермедиате (**10**) с образованием карбокатиона (**11**). Последний может трансформироваться в таутомерную форму сульфона (**12**) через карбокатион (**14**), в котором положительный заряд стабилизирован атомом серы. Образующийся таутомер (**12**) в кислой среде должен претерпевать таутомерное превращение в сульфон (**16**).

Данная схема подтверждена серией экспериментов. Так, выдерживание сульфоксида (**3**) в системах H_2SO_4−H_2O−AcOH или H_2O−AcOH, действительно, ведет к образованию сульфона (**6**).

Следует отметить, что окисление циклогексенил- или вербенилфенилсульфидов H_2O_2 в AcOH в течение 8 ч, не приводит к образованию насыщенных сульфонов.

Важными следствиями из представленной схемы являются возможность протекания реакции без пероксида водорода и необходимость присутствия воды.

Таким образом, окисление ненасыщенных сульфоксидов (**3,4**) в сульфоны (**6,8**) объясняется легкостью миграции положительного заряда в шестичленном цикле и связана с особенностями строения молекулы (*R*)-4-ментен-3-она.

Список литературы

1. Тиилирование (*R*)-4-ментен-3-она и его производных / Г.Ю. Ишмуратов, В.С. Тухватшин, Р.Р. Муслюхов, М.П. Яковлева, В. Аллагулова, Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Химия природных соединений. – 2013. – Т. 5. – С. 743-748.

УДК 547.567.3

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОНАФТОХИНОНОВ С НИНГИДРИНОМ

О.И. Фоминых[1], Ю.Г. Халявина[1], Т.А. Руковец[1,2], Т.И. Лаврикова[1], Л.М. Горностаев[1,2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева», Российская Федерация, 660049, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой, д.89*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого" Министерства здравоохранения Российской Федерации, Российская Федерация, 660022, г. Красноярск, ул. Партизана Железняка, 1*

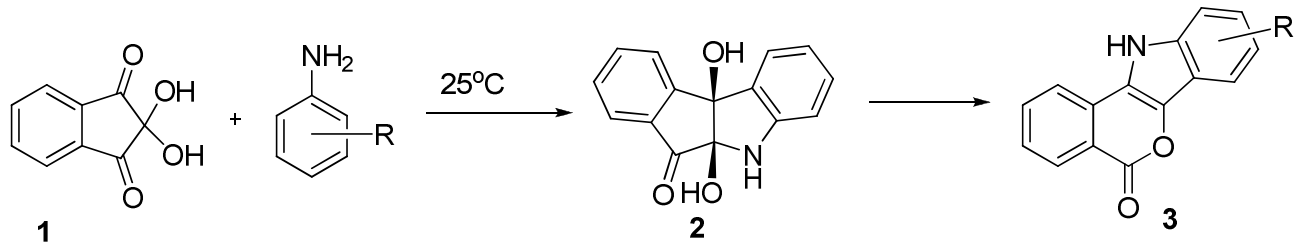
e-mail: kripan88@gmail.com

Некоторые полициклические хиноидные соединения, содержащие в своей структуре пиррольный фрагмент, проявляют различные виды биологической активности. Поэтому поиск синтетических подходов к подобным соединениям является актуальным. В работе представлены схемы получения продуктов реакций аминонафтохинонов с нингидрином.

Some polycyclic quinones compounds containing a pyrrole fragment in their structure exhibit different types of biological activity. Therefore, the search for synthetic approaches to such compounds is topical. In this paper, schemes for the preparation of reaction products of aminonaphthoquinones with ninhydrin.

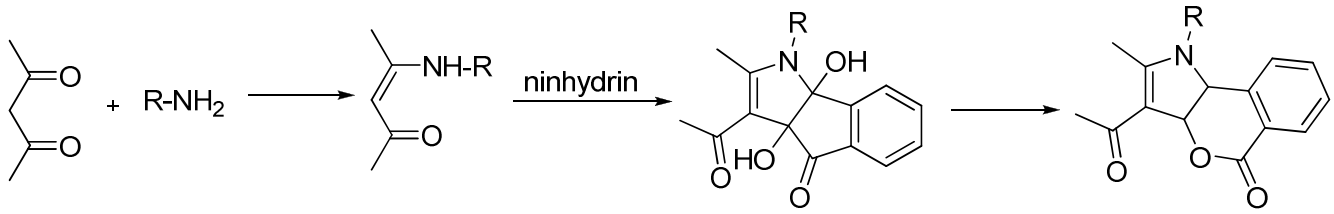
В последнее время широко исследуются реакции, в ходе которых 2,2-дигидрокси-1H-инден-1,3(2H)-дион (нингидрин) участвует в качестве одного из исходных продуктов, приводящих к образованию веществ, молекулы которых содержат конденсированные пиррольный и изохроменовый циклы [1,2]. Подобные соединения, как известно, могут проявлять различные виды биологической активности [3] (схема 1).

Схема 1



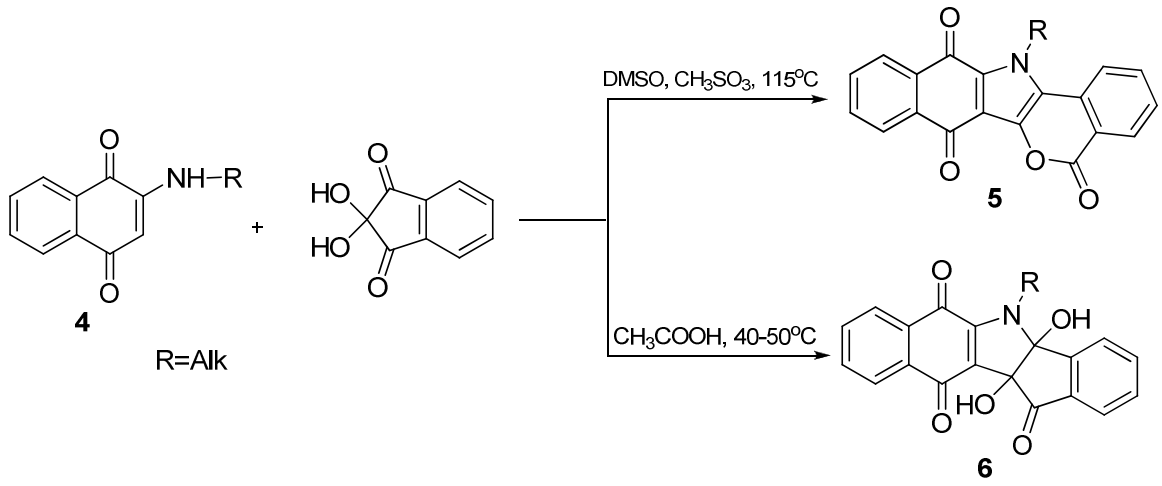
В работах [4-5] для получения веществ, подобных соединениям 2-3, были использованы 1,3-дикетоны (схема 2).

Схема 2



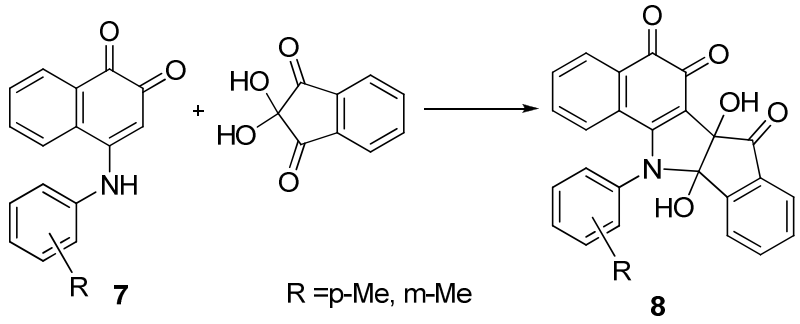
Ранее нами было установлено [6], что 2-R-амино-1,4-нафтохиноны **4** реагируют с нингидрином в ДМСО в присутствии метансульфокислоты при 115 °С, образуя 13-алкилбензо[f]изохромено[4,3-b]индол-5,7,12(13H)-трионы (**5**) (схема 3). Установлено [7], что в более мягких условиях продуктами реакции хинонов **4** с нингдрином являются 4b,11b-дигидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)трионы (**6**) (схема 3).

Схема 3



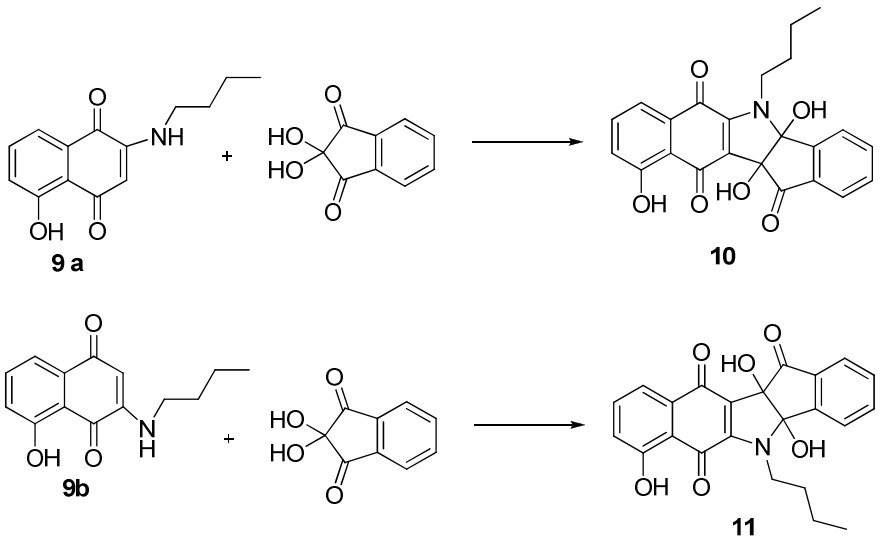
Нами установлено, что с нингидрином подобным образом реагируют 4-ариламино-1,2-нафтохиноны (**7**) с образованием 6b,11b-дигидрокси-12-арил-11b,12-дигидробензо[g]индено[1,2-b]индол-5,6,7(6bH)-трионов (**8**) (схема 4).

Схема 4



Учитывая разнообразие видов биологической активности юглона и его гетероциклических производных [8], мы изучили реакции алкиламинопроизводных с юглоном и нингидрином. Найдено, что 2- и 3-бутиламиноюглон (**9 a-b**) реагируют с нингидрином, что приводит к 5-бутил-4b,10,11b-тригидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)триону (**10**) и 5-бутил-4b,7,11b-тригидрокси-4b,5-дигидробензо[f]индено[1,2-b]индол-6,11,12(11bH)триону (**11**) (схема 5).

Схема 5



Заметим, что в этих реакциях нингидрин атакует не фенольный фрагмент, а хиноидную часть, активированную к электрофильной атаке алкиламиногруппой.

Исследование выполнено при поддержке краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках участия в мероприятии: «II Всероссийская "Байкальская школа-конференция по химии", приуроченная к 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ.

Список литературы

1. McCaldinl D.J. The chemistry of ninhydrin / D.J. McCaldinl // Chem. Rev. – 1960. – 60 (1). – P. 39-51.
2. Synthesis of novel spirooxindole derivatives by one pot multicomponent reaction and their antimicrobial activity / G. Bhaskar, Yu. Arun, Ch. Balachandran, Ch. Saikumar, P.T. Perumal // Eur. J. Med. Chem. – 2012. – Vol. 51. – P. 79-91.
3. Bullington J.L. Synthesis of Tetrahydroindeno[1,2-b]indol-10-ones and Treir Rearragement to [2]Benzopyrano[3,4-b]indol-5-ones / J.L. Bullington, J.H. Dodd // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – P. 4833-4836.
4. Fluorescent and antioxidant studies of effectively synthesized isochromenopyrrolone analogues / H.R. Reddy, C.V.S. Reddy, R. Subashini, S.M. Roopan // RSC Adv. – 2014. – №4. – P. 29999-30003.
5. Pathak S. Mechanism proposed to explain the synthesis of dialkyl tetrahydro-3a,8b-dihydroxy-4-oxoindeno[1,2-b]pyrrole-2,3-dicarboxylates / S. Pathak, A. Kundu, A. Pramanik // Tetrahedron Lett. – 2011. – 52. – P. 5180.
6. Синтез 13-алкилбензо[f]изохромено[4,3-b]индол-5,7,12(13 h)-трионов реакцией 2-алкиламино-1,4-нафтохинонов с нингидрином / Л.М. Горностаев, Ю.Г. Халявина, А.С. Кузнецова, О.И. Фоминых, Д.А. Тропина, Е.В. Мурашова, И.А. Замилацков, В.В. Чернышев // Журн. орг. химии. – 2016. – Т. 52. – С. 87-93.
7. Современные проблемы органической химии: материалы всероссийской науч. конф. с междунар. участием, Новосибирск, 4-9 июня 2017 г. / отв. за выпуск сборника: Д.А. Морозов и др. Новосибирск: Изд-во ФГБУН НИОХ СО РАН, 2017.
8. Семенов А.А. Биологическая активность природных соединений / А.А. Семенов, В.Г. Карцев. – М., 2012. – 520 с.

УДК 547-31/-39

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-БИС(4-ПИРИДИНИЛ)ЭТИЛЕНА В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К СТАБИЛЬНЫМ НИТРИЛОКСИДАМ

К.А. Чудов[1], К.С. Левченко[1], А.В. Щегольков[2], П.С. Шмелин[1], Е.П. Гребенников[1]

[1]*«Центральный научно – исследовательский технологический институт «Техномаш» (АО «ЦНИТИ «Техномаш»)*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»)*

Изучена сравнительная реакционная способность 1,2-бис(пиридин-4-ил)этилена и 1,2-бис(1-бутилпиридин-4-ил)этилена в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к стабильным нитрилоксидам на примере мезитонитрилоксида.

Comparative reactivity of 1,2-bis(pyridine-4-yl)ethylene and 1,2-bis(1-butylpyridin-4-yl)ethylene was investigated towards stable nitrile oxides using mesitonitrile oxide as an example.

Реакции алкенов и алкинов с нитрилоксидами представляют собой удобный метод создания ядер изоксазолинов [1] и изоксазолов [2] ввиду простоты синтеза и доступности исходных реагентов, их стабильности, а также сравнительно высокой реакционной способности. Со времён работ Р. Хьюсгена [3] был изучен широкий спектр различных диполярофилов, реагирующих с нитрилоксидами, в числе которых ведущее место занимают диполярофилы с ненасыщенными С-С связями. Однако изучение реакционной способности производных 1,2-бис(4-пиридинил)ацетилена в реакциях циклоприсоединения к настоящему времени освещено лишь в нескольких работах [4,5], реакции циклоприсоединения производных 1,2-бис(4-пиридинил)этилена не описаны вовсе. При этом алкилированные по атому азота производные 4,5-бипиридилизоксазолов представляют интерес для изучения их электрохромизма. Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение реакционной способности производных 1,2-бис(4-пиридинил)этилена по отношению к стабильным нитрилоксидам на примере мезитонитрилоксида.

1,2-Бис(4-пиридинил)этилен был получен согласно описанному методу [6] взаимодействием 4-пиколина и 4-пиридинкарбальдегида при нагревании в уксусном ангидириде (рис. 1).

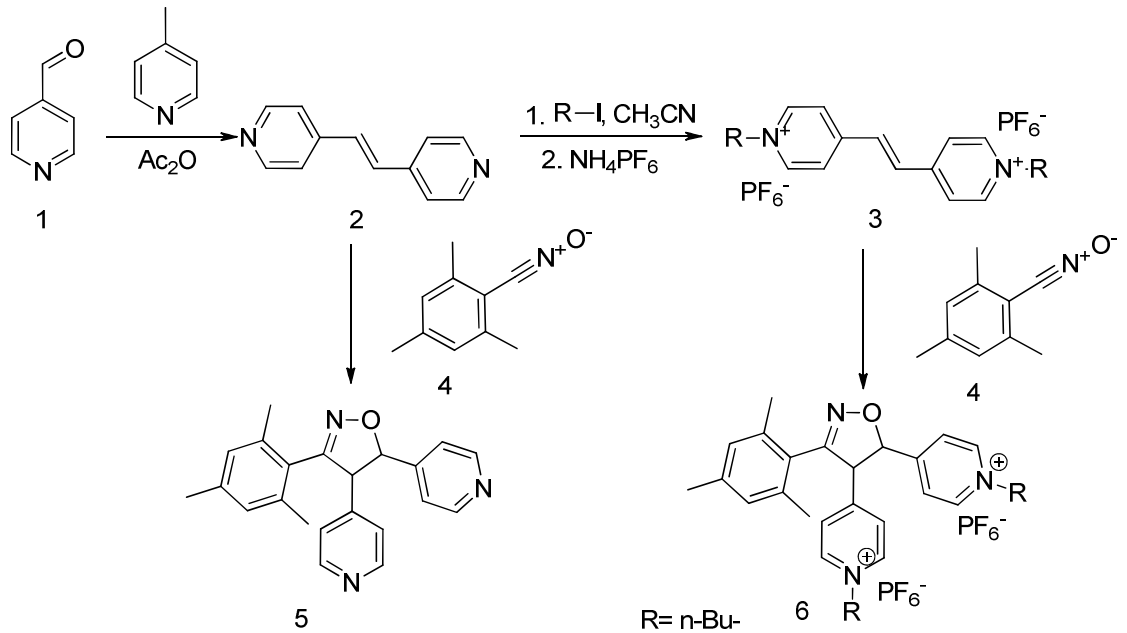


Рис. 1. Схема превращений.

Продукт диалкилирования алкена **2** йодистым бутилом был выделен после 12 ч кипячения. Для повышения растворимости в органических растворителях продукт диалкилирования вводили в обменную реакцию с гексафторфосфатом аммония с выпадением осадка дигексафторфосфата **3**. Мезитонитрилоксид был получен из мезитилена по стандартным методикам, включавшим

формилирование мезитилена метилдихлорметиловым эфиром в присутствии $TiCl_4$ [7], оксимирование мезитальдегида [8] и взаимодействие полученного продукта последовательно с бромсукцинимидом и триэтиламином [9].

Реакцию циклоприсоединения производного **3** и мезитонитрилоксида (**4**) проводили при кипячении в безводном ацетонитриле в течение 4 часов. В ^{1}H ЯМР полученного продукта **5** обнаруживаются два дублета в областях 6.71 и 5.34 м.д. с малым значением константы спин-спинового взаимодействия (3.9 Гц), соответствующие протонам в 4-м и 5-м положениях изоксазолинового ядра. При кипячении 1,2-бис(4-пиридинил)этилена (**2**) с диполем **4** в течение 10 часов с помощью ПМР реакционной смеси была выявлена лишь 35%-ная конверсия исходного мезитонитрилоксида, при этом возникали характерные для изоксазолинов дублеты при 6.17 и 4.83 м.д. (КССВ = 5.9 Гц). Полученные результаты свидетельствуют о большей реакционной способности алкилированных по азоту производных **3** в соответствии с большим электроноакцепторным характером пиридиниевых заместителей по сравнению с алкеном **2**, что также согласуется с литературными данными по реакции Дильса-Альдера производных дипиридилацетиленов [4].

Таким образом, в результате работы была изучена реакционная способность производных 1,2-бис(4-пиридинил)этилена по отношению к мезитонитрилоксиду, показана возможность синтеза 3,4-бипиридилизоксазолиновых производных реакциями циклоприсоединения производных **3** к стабильным нитрилоксидам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01253.

Список литературы

1. Generation of nitrile oxides from oximes using t-buoi and their cycloaddition // S. Minakata, S. Okumura, T. Nagamachi, Y. Takeda. // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – P. 2966-2969.
2. Xu J. Efficient access to isoxazoles from alkenes / J. Xu, A.T. Hamme II. // Synlett. – 2008. –V. 2008. – P. 919-923.
3. Huisgen R. 1,3-Dipolar cycloadditions. Past and future / R. Huisgen. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1963. – V. 2. – I. 10. – P. 565-598.
4. Synthesis and properties of dipyridylnorbornadienes / Y. Yamashita, T. Hanaoka, Y. Takeda, T. Mukai, T. Miyashi. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – V. 61. – P. 2451-2458.
5. Cooperative reactivity in an extended-viologen-based cyclophane / E. Dale, D. Ferris, N. Vermeulen, J. Henkelis, I. Popovs, J. Barnes, S. Schneebeli, J. Stoddart. // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V.138. – P. 3667-3670.
6. JP2016037448 (A) Method for producing 1,2-di(4-pyridyl)ethylene / K. Kishida, Y. Watanabe, Y. Okumura – 2016-03-22 (A) Japanese
7. Formylation of electron-rich aromatic rings mediated by dichloromethyl methyl ether and ticl4: scope and limitations / I. Ramos-Tomillero, M. Paradís-Bas, I. De Pinho Ribeiro Moreira, J. M. Bofill, E. Nicolás, F. Albericio // Molecules. – 2015. – V. 20, N 4. – P. 5409-5422.
8. Barybin V. Coordination Chemistry of a chelating amidoximato ligand / V. Barybin, P. Diaconescu, C. Cummins. // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – P. 2892-2897.
9. Macromolecular surface design: photopatterning of functional stable nitrile oxides / O. Altintas, M. Glassner, C. Rodriguez-Emmenegger, A. Welle, V. Trouillet, C. Barner-Kowollik. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54. – P. 1-8.

УДК 547-318

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ФОРМАТ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ – КУШМАНА

Е.Г. Чупахин[1], Д.В. Дарьин[2*], М.Ю. Красавин[2**]

[1]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», 236016, г. Калининград, ул. А.Невского, д.14*

e-mail: chupakhinevgen@gmail.com

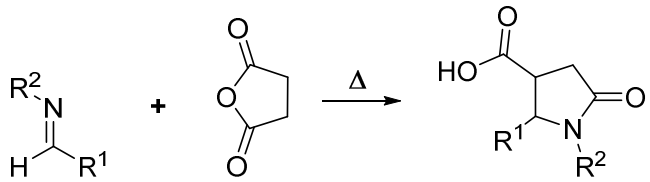
[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ*

e-mail: d.dariin@spbu.ru[*], *krasavintm@gmail.com*[**]

Реакция формального циклоприсоединения между циклическими ангидридами дикарбоновых кислот и иминами представляет интерес с точки зрения инструмента для медицинско-химических приложений. Продуктом реакции Кастаньоли-Кушмана являются гамма- и дельта-лактамы. Варьирование структуры вступающих в реакцию циклического ангидрида и имина позволяет получать соединения, обладающие различным скафолдом и периферией заместителей. Цель нашего исследования заключалась в подборе условий для перевода реакции Кастаньоли-Кушмана в многокомпонентный формат, при котором реакция протекает непосредственно между дикарбоновой кислотой, амином и альдегидом, с образованием соответствующего лактама.

The formal cycloaddition reaction between cyclic dicarboxylic anhydrides and imines is of interest as a tool for medical and chemical applications. The product of the Castagnoli-Cushman reaction is γ- and δ- lactams. Varying the structure of the cyclic anhydride and imine reacting allows the preparation of compounds having different scafold and periphery of substituents. The purpose of our study was to select the conditions for the transition of the Castagnoli-Cushman reaction into a multicomponent format, in which the reaction proceeds directly between dicarboxylic acid, amine and aldehyde, to form the corresponding lactam.

В 1969 году в группе Кастаньоли наблюдали реакцию между циклическим ангидридом и имином при нагревании (Схема 1.) с образованием продукта формального циклоприсоединения [1].



(1) **(2)** **(3)**

Схема 1. Формальное циклоприсоединение иминов к циклическим ангидридам.

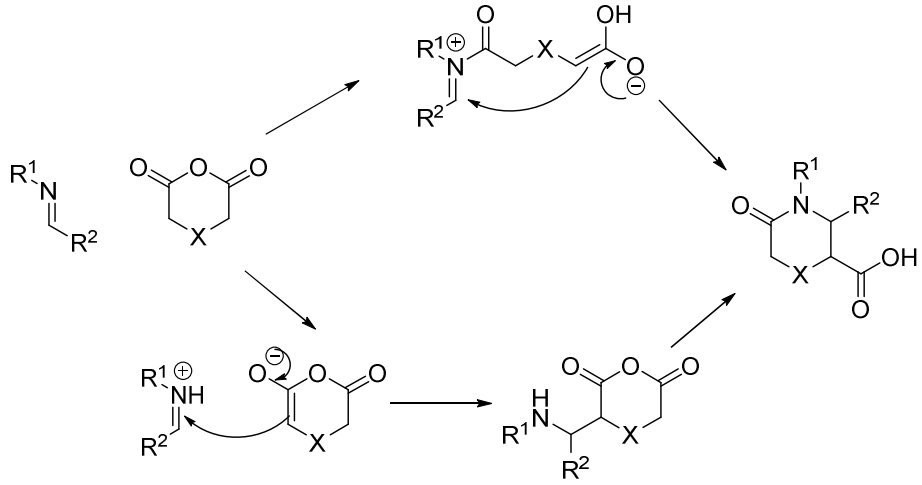


Схема 2. Предполагаемый механизм реакции Кастаньоли – Кушмана

В 1977 подобную реакцию с участием гомофталевого ангидрида при комнатной температуре независимо друг от друга наблюдали Кушман [2] и Гаимова [3], такой тип реакции получил наименование – реакции Кастаньоли – Кушмана [4]. Реакция позволяет получать новые соединения, с разнообразными заместителями, что имеет значение при поиске новых биологически активных соединений и оптимизации их физико-химических свойств. Круг

вовлекаемых субстратов в данную реакцию достаточно широк, могут быть использованы ароматические и алифатические дикарбоновые кислоты, а также содержащие гетероатомы (дигликолевая, тиодигликолевая); алифатические и ароматические амины.

Предполагаемый механизм реакции приведен на схеме 2.

С целью проверки гипотезы возможного перевода реакции ККР в многокомпонентный формат, нами предварительно была проведена следующая модельная реакция (Схема 3).

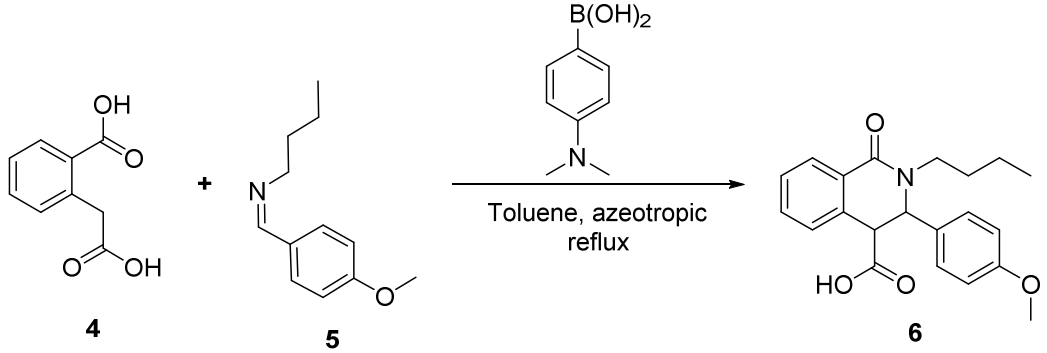


Схема 3. Модельная реакция ККР в условиях азеотропной отгонки воды из реакционной смеси с участием аминоарилбороновой кислоты в качестве катализатора.

Данная реакция была проведена исходя из сведений, о том, что аминоарилбороновые кислоты в условиях азеотропного кипячения способны катализировать превращение дикрабоновых кислот в циклические ангидриды [5]. По нашему мнению, в условиях азеотропного кипячения ограничение протекания реакции могло быть вызвано тем, что гомофталевая кислота не превращалась в ангидрид, который и вступает в реакцию ККР с основанием Шиффа, для снятия этого ограничения необходим катализ. Мониторинг реакции с помощью ВЭЖХ показал, что реакция в таких условиях проходит за 8 часов. Нами был поставлен эксперимент отрицательного контроля без использования аминоарилбороновой кислоты в качестве катализатора. В такой модельной системе мы обнаружили образование продукта реакции Кастаньоли–Кушмана, что вдохновило нас провести реакцию в многокомпонентном формате (Схема 4).

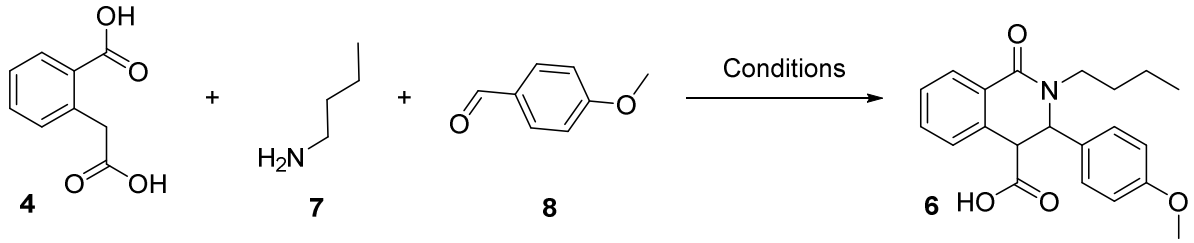


Схема 4. Многокомпонентный формат реакции Кастаньоли – Кушмана

Нами проведена оптимизация условий реакции в многокомпонентном формате (табл. 1). Выход оценивали с помощью ВЭЖХ, внешними стандартами служили гомофталевая кислота и лактам **6**. Протекание реакции оценивали по конверсии гомофталевой кислоты и накоплению продукта ККР.

Таблица 1. Подбор условий многокомпонентной реакции ККР.

Растворитель	Условия	HPLC выход, %			
		2 ч	4 ч	6 ч	8 ч
Ксилол	Азеотропное кипячение	10%	20%	20%	20%
Толуол	Азеотропное кипячение	25%	50%	90%	90%
Бензол	Азеотропное кипячение	25%	30%	50%	60%

Нами было обнаружено, что наиболее эффективно реакция протекает в условиях азеотропного кипячения в толуоле, для протекания реакции требуется 6 часов (в случае стерически незатрудненных субстратов достаточно 4 часов). В ходе синтеза целевых продуктов с использованием выбранных субстратов все реакции мы проводили в течение 6 часов.

В многокомпонентном формате реакции Кастаньоли – Кушмана удалось получить 21 пример соединений, которые полностью охарактеризованы методами ЯМР, HRMS спектроскопии. На рис. 1 приведены некоторые из полученных соединений [6].

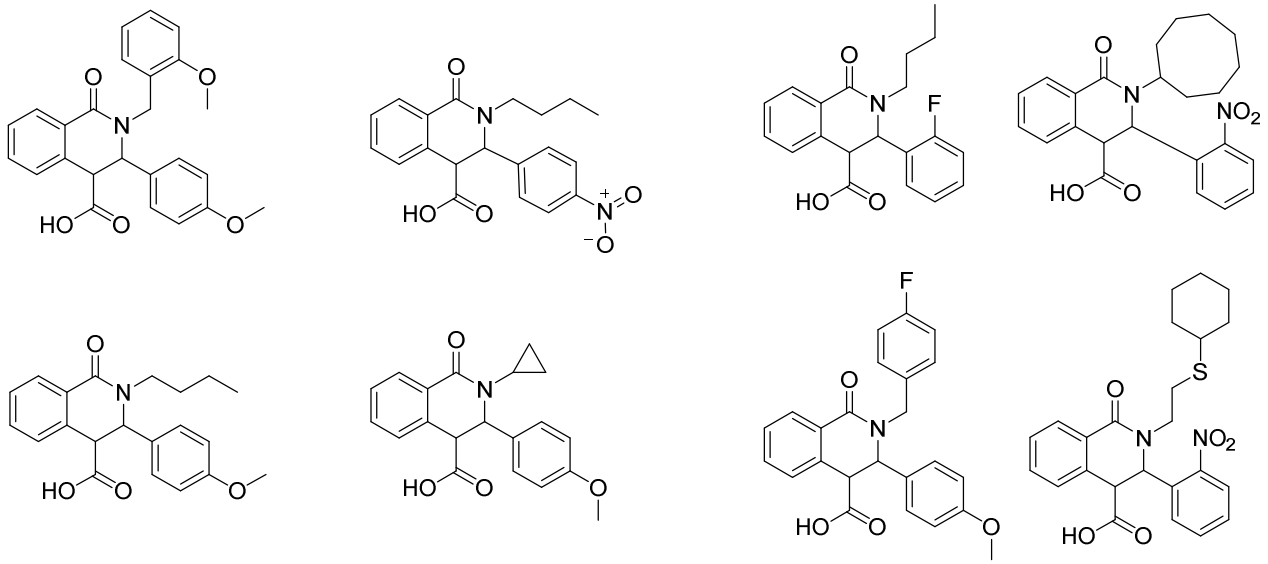


Рис. 1. Примеры полученных соединений
с использованием многокомпонентного формата реакции Кастаньоли – Кушмана

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-33-50091

Список литературы

1. Castagnoli, N.Jr. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3187.
2. Cushman M., Gentry J., Dekow F.W. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1111.
3. Haimova M.A., Mollov N.M., Ivanova S.C., Dimitrova A.I., Ognyanov V.I. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 331.
4. Krasavin M., Dar'in D. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1635
5. Sakakura A., Yamashita R., Ohkubo T., Akakura M., Ishihara K. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64* (11), 1458
6. Chupakhin E., Dar'in D., Krasavin M. *Tetrahedron Letters* **2018**, *59*, 2595

УДК 547.491.4 +661.664.5

ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Ю. Шарипов[1,2], М.Л. Бурдейный[1], И.Д. Карпов[1], О.В. Василькова[1], А.-М.В. Алексеенко[1], А.О. Терентьев[1,2]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

[2] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47*

e-mail: sharipov@muctr.ru

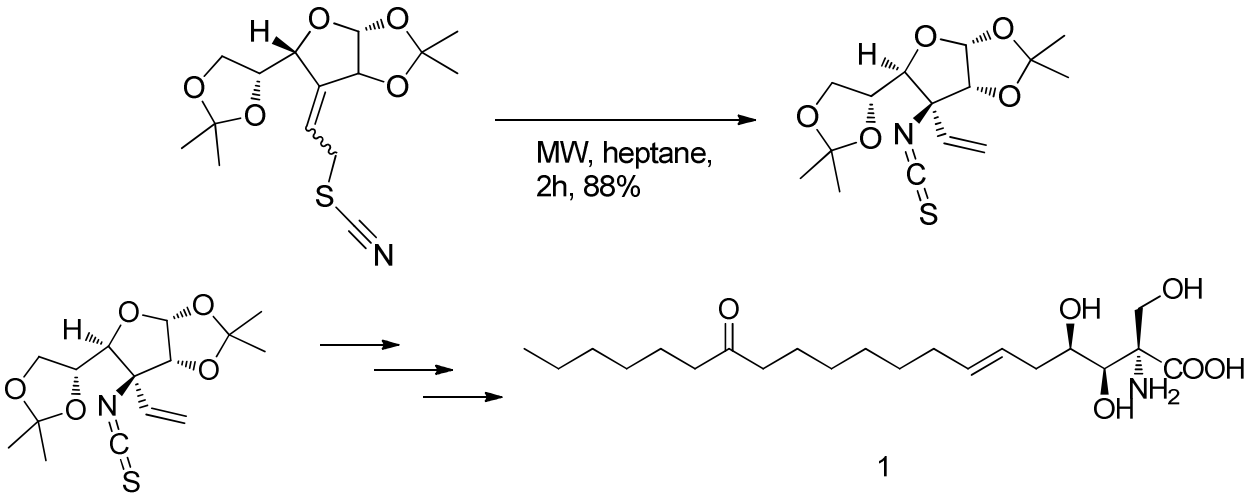
Разработан эффективный способ тиоцианирования органических соединений. β-дикетоны и β-кетоэфиры успешно тиоцианируются под действием системы NaSCN/CAN при одновременном взаимодействии трех реагентов, а также под действием дирodана, заранее генерированного в этой системе.

An efficient method of thiocyanation of organic compounds has been developed. β-Diketones and β-oxo esters were thiocyanated with the NaSCN/CAN system using a mixture of all three reactants as the starting reaction system and also employing pre-generated dirhodane.

История применения органических тиоцианатов началась с 60-х годов прошлого века, когда была замечена биологическая активность ряда алифатических тиоцианатов по отношению к ряду бактерий. С недавнего времени интерес к тиоцианатам возник вновь, в связи с открытием более эффективных схем синтеза и новых возможностей применения роданистых соединений [1].

В современном мире органические тиоцианаты используются как прекурсоры для получения множества серосодержащих веществ: под воздействием восстановителей тиоцианаты дают тиолы и синильную кислоту, под воздействием сильных окислителей тиоцианаты превращаются в сульфо-соединения [2]. Органические тиоцианаты являются прекурсорами таких соединений как: тиолы, диалкил и диарил сульфиды, дисульфиды, изотиоцианаты. Бензилизотиоцианаты и аллилизотиоцианаты используются в химиотерапии и проявляют антимикробное действие [3]. Большой интерес вызывает реакция, также известная как Billeter-Gerlich перегруппировка. Gonda и колл. в своем исследовании сообщали об интересной особенности перестройки тиоцианатов, которая имеет место в диастереоселективном синтезе 3-(S)-изотиоцианато-3-дезокси-3-С-винил глюкозы, молекула которого может служить прекурсором для мириоцина **1** (Схема 1) [4].

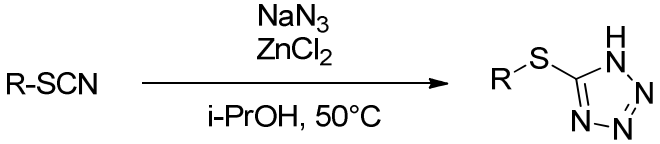
Схема 1.



1

Также значительный интерес вызывает применение тиоцианатов в синтезе гетероциклических структур, например, сульфенилтетразолов **2**, получаемых по реакции (3+2) циклоприсоединения (схема 2):

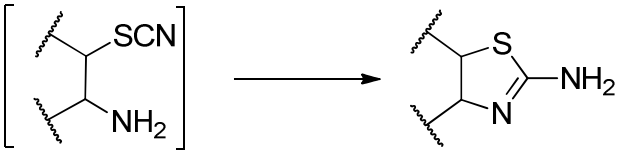
Схема 2.



2

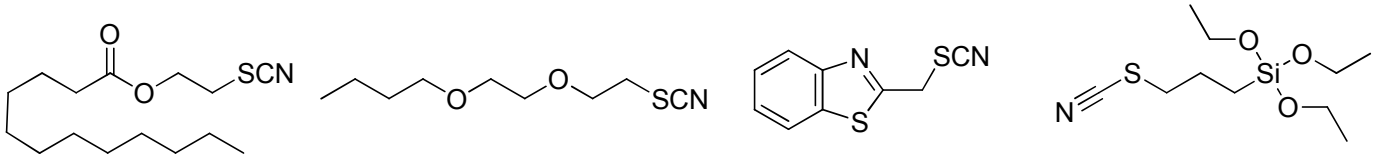
и перегруппировки альфа-аминотиоцианатов, которая приводит к получению аминотиазолов **3** (схема 3) [1].

Схема 3.



3

Кроме значительного использования в препаративной химии, тиоцианаты, как алифатические, так и ароматические, нашли свое применение в качестве биологически активных веществ, многие из тиоцианатов показали высокую инсектицидную активность, часть применяется в качестве стерилизаторов почвы [5]. Среди тиоцианатов можно выделить ряд наиболее активно используемых соединений, таких как: метилтиоцианат, являющийся прекурсором для получения метилизотиоцианата, который, в свою очередь, используется в сельском хозяйстве как фумигант для контроля популяций нематод [2]. Также широкое применение нашли такие препараты как, Летан-60 (2-тиоцианаэтилдодеканоат) **4,** Летан-384 **5,** используемые как контактные инсекто-акарициды [4]. 2-Тиоцианатометилтиобензотиазол, также известный как препарат Busan **6**: он достаточно долгое время применялся в качестве гербицида. 3-Тиоцианатопропил этоксисилан (Si264) **7** используется как упрочняющая добавка при формовке пластиков (рис. 1) [6].

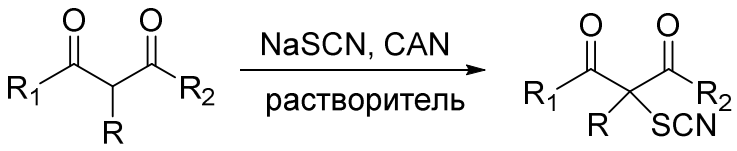


4 5 6 7

Рис. 1.

В нашей лаборатории ведутся работы по исследованию методов прямого тиоцианирования органических соединений. Ранее нами был предложен способ прямого тиоцианирования β-дикарбонильных соединений **8** системой тиоцианат натрия/церий(IV)аммоний нитрат (CAN); данная система применима для широкого круга исходных субстратов, выходы продуктов **9** составляют 80-98% (схема 4) [7]. Необычной находкой в предложенном методе тиоцианирования является то, что ключевым условием тиоцианирования малоновых эфиров является одновременное наличие в начале реакции трех реагентов, что, по всей видимости, обусловлено механизмом реакции, согласно которому тиоцианатный фрагмент переносится на эфир из координационной сферы церия. В случае дикетонов и кетоэфиров тиоцианирование успешно происходит под действием системы NaSCN/CAN при одновременном взаимодействии трех реагентов, а также под действием дирodана, заранее генерированного в этой системе.

Схема 4.



8 **9**

Кроме тиоцианирования β-дикарбонильных соединений, представленный нами метод может быть использован для широкого круга органических соединений. В данном контексте перспективными исходными соединениями для функционализации являются азотсодержащие углеводороды, которые широко используются в органическом синтезе. Целесообразным является поиск новых методов прямой функционализации, что сделает их еще более привлекательными для сборки биологически активных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 039-2018.

Список литературы

1. Recent advances in the chemistry of organic thiocyanates / T. Castanheiro, J. Suffert, M. Donnard, M. Gulea // R. S. Chem.– 2016. – Vol. 45, №1. – P. 494-505.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. / Н.Н. Мельников. –М.: Химия, 1987. – С. 347-352.
3. Melnikov N.N. Chemistry of pesticides. 1-st edition. / N.N. Melnikov, F.A. Gunther, G.D. Gunther. – N.Y.: Springer-Verlag, 1971. – 480 p.
4. Gonda M.J. Rearrangements of cyclopentadienyl cyanates, isocyanates and their thio-, seleno-, and telluro- analogs / M.J. Gonda, J.J. Martinkova, E. Raschmanova // Tetrahedron Asymmetry. – 2006. – Vol. 17, №1. – p. 1875.
5. Romanovsky F. Thiocyanates and Isothiocyanates Organic / F. Romanovsky, H. Klenk // Ullmann's En. Ind. Chem.– 2000. – Vol. 36. – P. 2000.
6. Egli T. Insecticides. Bactericides. Oomycete. Fungicides. Biochemical and Biological Methods. Natural Products / T. Egli, E. Stur, R. Wegler // Springer- Verlag Berlin Heidelberg, – 1981. – Vol. 1, №4. – P. 514.
7. Difference in α-thiocyanation of malonates, β-oxo esters and β-diketones with sodium thiocyanate and cerium (IV) ammonium nitrate / A.O. Terent'ev, M.Yu. Sharipov, A.P. Glinuskin, I.B. Krylov, D.V. Gaidarenko, G.I. Nikishin // Mendeleev Comm. – 2016. – Vol. 26, № 3. – P. 226-227.

УДК 54.057:547.305:547.53

УЧАСТИЕ ДИ(*ТРЕТ*-БУТИЛ)ДИСУЛЬФИДА И H_2S В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ МОНО-, ДИСУЛЬФИДОВ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.В. Швецова, Д.Б. Седики, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова
ВГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»,
Россия, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева 16

В работе предложен электрохимический метод получения органических моно- и дисульфидов асимметричного строения на основе трехкомпонентных реакций циклоаклканов C_6, C_7 и ароматических соединений с ди(трет-бутил)дисульфидом в присутствии H_2S. Электросинтез реализуется в хлористом метилене при атмосферном давлении и комнатной температуре за счет анодной активации H_2S до тиильного радикала.

An electrochemical method for the preparation of organic mono- and disulfides of an asymmetric structure based on three-component reactions of cycloalkanes C_6, C_7 and aromatic compounds with di(tert-butyl)disulphide in the presence of H_2S is proposed. Electrosynthesis is realized in methylene chloride at atmospheric pressure and room temperature due to the anodic activation of H_2S to the thiyl radical.

Изучение методов синтеза производных серы является одной из наиболее актуальных задач современной органической химии ввиду высокой практической значимости данных соединений. В связи с тем, что органические производные серы могут служить химиопревентивными и/или химиотерапевтическими агентами, они вызывают интерес как перспективные компоненты для создания новых противораковых агентов [1].

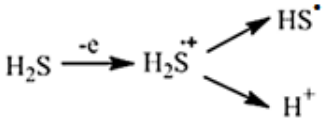
Известные методы получения моно- и дисульфидов алициклического и ароматического рядов реализуются при повышенной температуре и требуют применения катализаторов, которые необходимо извлекать из смеси продуктов реакции для регенерации. Так, диарилсульфиды получают взаимодействием арилгалогенидов с тиолами в присутствии Cu/Fe при 100 ºС [2]. Синтез дибензилсульфида на основе бензилхлорида с участием H_2S и моноэтаноламина проводят в условиях жидкофазного катализа [3].

Ранее нами был предложен метод электросинтеза тиолов, симметричных моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C_5-C_8 и ароматических соединений при 25 ºС и 1 атм. благодаря окислительной активации H_2S до нестабильного катион-радикала и тиильного радикала [4,5].

В настоящей работе нами изучена возможность получения органических асимметричных моно- и дисульфидов в трехкомпонентных реакциях циклоаклканов C_6, C_7 (или ароматических углеводородов) с ди(*трет*-бутил)дисульфидом в присутствии H_2S. В качестве субстратов были исследованы циклогексан, метилциклогексан, бензол и толуол. Выбор такого ряда соединений обусловлен их различным строением (степень насыщенности цикла и наличие метильного заместителя), что влияет на их реакционную способность в рассматриваемых превращениях.

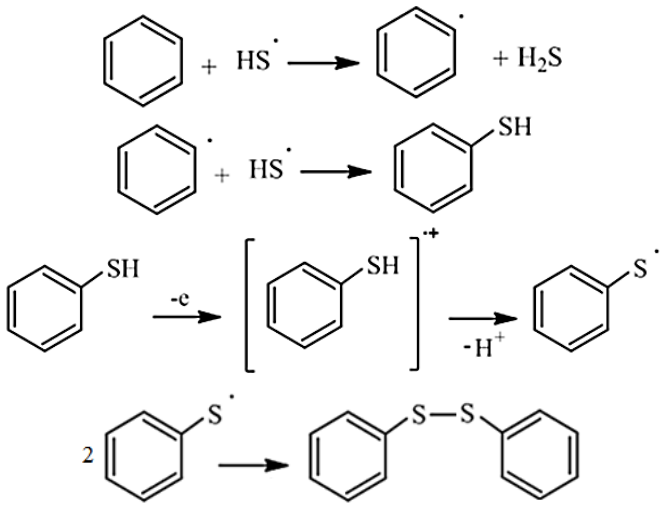
Электролиз смеси (органическое соединение + H_2S + (t-$C_4H_9)_2S_2$) проводили в CH_2Cl_2 (180 мин) при потенциале окисления сероводорода (1.9 В) при 25 ºС. В ходе реакции поддерживались следующие мольные соотношения участников – субстрат : H_2S : (t-$C_4H_9)_2S_2$ = 10 : 2 : 1.

Предложена схема электрохимических превращений, протекающих аналогично и независимо от природы субстрата по радикальному механизму (на примере бензола):

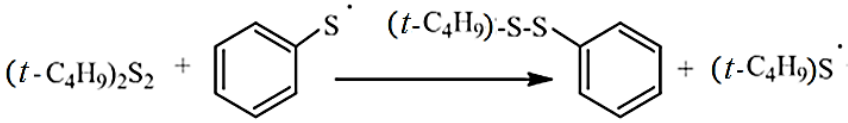


Стадия инициировании трехкомпонентной реакции аналогична изученным ранее реакциям циклоалканов (ароматических углеводородов) с H_2S в условиях электрохимической окислительной активации реагента в органических растворителях [4,5].

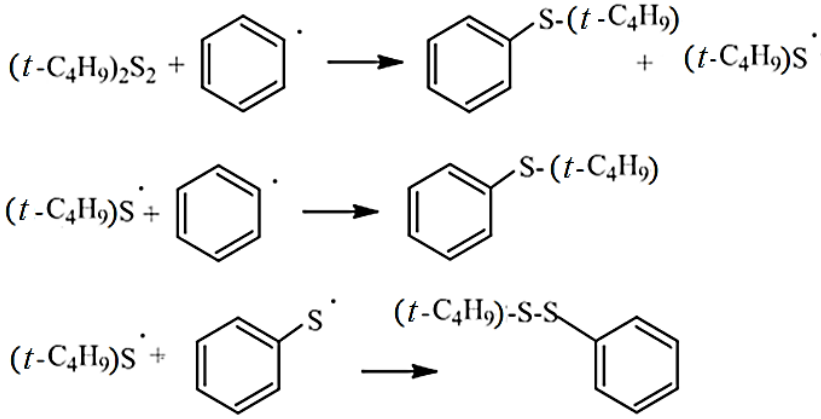
На первой стадии реакции тиильный радикал атакует субстрат, что приводит к образованию тиофенола, который при потенциале электролиза способен к окислению до катион-радикала. Последний является нестабильным интермедиатом и фрагментируется с выбросом протона. Димеризация радикалов приводит к образованию симметричного дисульфида.



Взаимодействие арилтиильного радикала с $(t\text{-}C_4H_9)_2S_2$ ведет к генерированию *трет*-бутилтиильного радикала.



Взаимодействие бензильного радикала с $(t\text{-}C_4H_9)_2S_2$ приводит к получению сульфида асимметричного строения, а рекомбинация алкильного и арильного радикалов дает дисульфид.



В результате проведенных трехкомпонентных реакций получены серосодержащие продукты электросинтеза: R'SR", R'SH, R'_2S_2 $R'S_2R$" (табл. 1).

Таблица 1. Выход (η) продуктов реакции H_2S, $(t\text{-}C_4H_9)_2S_2$ с циклоалканами и ароматическими соединениями и конверсия (К) (t = 25 ºС, CH_2Cl_2, τ = 180 мин, $E_{эл}$ = 1.9 В, метод ЦВА*, Pt-анод, Ag/AgCl, 0.1М *n*-Bu_4NClO_4)

Соединения	**η, %**					**К, %**
	R'S₂R"	**R'₂S₂**	**R'SH**	**R'SR"**	**Σ**	
C_6H_{12}	11.2	8.8	16.2	17.9	**54.1**	**67.7**
$(CH_3)C_6H_{11}$	11.7	5.3	20.6	10.7	**48.3**	**54.0**
C_6H_6	8.5	7.3	14.6	14.4	**44.8**	**61.1**
$(CH_3)C_6H_5$	11.1	12.2	7.9	23.8	**54.9**	**64.9**

Примечание: Σ - суммарный выход серосодержащих продуктов реакции
R' = -C_6H_{11}, -$C_6H_{10}(CH_3)$, -C_6H_5, -$C_6H_4(CH_3)$; R"= -$(t\text{-}C_4H_9)$
*Циклическая вольтамперометрия

Как следует из табл. 1, для рассмотренного ряда субстратов наибольший суммарный выход продуктов реакции соизмерим для пар соединений «циклогексан-толуол» и «метилциклогексан-

бензол». Для моно- и дисульфидов асимметричного строения наблюдается аналогичная закономерность. Значения конверсии ди(*трет*-бутил)дисульфида равноценны и не зависят от природы субстрата.

Для уточнения полученных электрохимических данных были проведены квантово-химические расчеты с использованием программы WinGAMESS 07 методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)). Влияние растворителя (CH_2Cl_2) учитывали с помощью модели поляризуемого континуума (PCM). Энергетические эффекты реакций (ΔH) рассчитывали как разность полных энергий конечных и исходных структур. Значения ΔH реакций тиильного радикала с органическими соединениями равны: C_6H_{12} – ΔH = 43.91 кДж/моль; C_6H_6 – ΔH = 102.11 кДж/моль; $(CH_3)C_6H_{11}$ – ΔH = 44.68 кДж/моль; $(CH_3)C_6H_5$ – ΔH = 101.68 кДж/моль. В соответствии с полученными значениями ΔH, наибольшей реакционной способностью на стадии образования тиола обладают алициклические соединения по сравнению с ароматическими углеводородами. Однако, в дальнейших стадиях реакции термодинамические параметры несколько изменяются.

В случае наличия метильного заместителя в циклоалкане выход образующегося сульфида снижался, в то время как для толуола это значение было выше по сравнению с незамещенным ароматическим кольцом. Для всех изученных соединений выход дисульфидов симметричного строения оказался ниже, чем содержание R'SR" и R'S_2R". Причем, преимущественно получен R'SR", а не дисульфид аналогичного строения. В качестве побочного продукта в ходе электролиза образуется элементная сера.

Таким образом, электрохимическая активация H_2S до тиильного радикала благоприятствует протеканию рассмотренных трехкомпонентных реакций с ди(*трет*-бутил)дисульфидом и циклоалканами (ароматическими соединениями) по цепному радикальному механизму. Это позволило получить в мягких условиях (атмосферное давление и комнатная температура) соответствующие моно- и дисульфиды с алициклическими (ароматическими заместителями). Основным преимуществом разработанного метода синтеза является также экологическая безопасность процесса, который позволяет исключить использование химических инициаторов реакции путем замены их на электрохимическую активацию реагентов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №17-13-01168).

Список литературы

1. Dirchromones: Cytotoxic Organic Sulfur Compounds Isolated from Dirca palustris / A. St-Gelais, J. Legault, V. Mshvildadze, A. Pichette //J. Nat. Prod. – 2015. – V. 78(8). – P. 1904-1909.

2. Kovácsa S. Oxidoreductive coupling of thiols with aryl halides catalyzed by copper on iron / S. Kovácsa, S. Novák // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2011. – V. 9. – P. 711-716.

3. Sen S. Kinetic investigation on liquid–liquid–solid phase transfer catalyzed synthesis of dibenzyl disulfide with H2S-laden monoethanolamine / S. Sen, U. Mondal, G. Singh // Organic Process Research and Development. – 2016. – V. 20. – I. 10. – P. 1765-1773.

4. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, А.О. Охлобыстин. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.

5. Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических соединений серы. / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, А.В. Охлобыстина. – Ростов н/Д : Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – 260 с.

УДК 547.639.5

СИНТЕЗ БРОМПРОИЗВОДНЫХ *П-ТРЕТ*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ АМИДНЫМИ ГРУППАМИ, – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ОСТЕОПОРОЗА

К.С. Шибаева, И.Э. Шиабиев, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М.Бутлерова,
Российская Федерация, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.
e-mail: alleoks@mail.ru

По реакции Аппеля были синтезированы новые бромпроизводные п-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие на нижнем ободе амидные функции. Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов: ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, а состав – элементным анализом.

Novel p-tert-butylthiacalix[4]arene bromide derivatives, containing amide functions on the narrow rim of macrocycle, were synthesized according to Appel reaction. The structures of the compounds obtained were characterized by a complex of physical methods: ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy, IR spectroscopy, mass spectrometry, and composition - by elemental analysis.

При увеличении старения населения остеопороз за последнее время во многих странах становится серьезной проблемой общественного здравоохранения [1,2]. На данный момент лечение остеопороза ограничено использованием анти-резорбтивных препаратов, и анаболических агентов [3]. Однако, переменная биодоступность, а также побочные эффекты при длительном применении ограничивают их использование.

В связи с этим для увеличения безопасности и эффективности лечения остеопороза необходимо создание систем доставки лекарственных препаратов непосредственно к пораженным участкам костной ткани [4]. При разработке к таким системам предъявляются различные требования. Они должны быть нетоксичными, иметь фрагменты, нацеливающие их непосредственно на костную ткань, а также способны к связыванию терапевтического агента и высвобождению его в пораженном участке.

Для создания новых систем доставки лекарственных средств тиакаликсарены привлекательны тем, что они нетоксичны, могут быть функционализированы различными фрагментами и зафиксированы в различных конформациях, образуют комплексы включения «гость-хозяин» с различными катионами, анионами и нейтральными молекулами. Все это, а также способность производных тиакаликсаренов к самоассоциации и агрегации с различными субстратами предоставляет возможность создания на их основе наноразмерных «контейнеров» для лекарственных препаратов [5,6].

Для создания на основе тиакаликсаренов систем для доставки лекарств, направленных на лечение остеопороза, в качестве нацеливающих на костную ткань фрагментов могут выступать фосфонатные группы $–P(O)(OR)_2$. Фосфонаты известны своими хелатирующими свойствами по отношению к металлам [7], также они могут связываться с гидроксиапапитом – основной минеральной составляющей костей [8]. Введение в молекулу помимо фосфонатных амидных функций обеспечит дополнительные сайты связывания, способствующие созданию супрамолекулярных ассоциатов на основе тиакаликсаренов.

Наиболее распространенный и удобный метод для введения фосфонатных групп заключается во взаимодействии галогенпроизводных с триалкилфосфитом по реакции Арбузова. Для его осуществления первоначально необходимо получить соответствующие прекурсоры – галогенпроизводные тиакаликсарена. Таким образом, с этой статье мы описываем синтез новых бромпроизводных *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих амидные группы на нижнем ободе макроцикла, в двух конфигурациях: *конус* и *1,3-альтернат*.

Введение атома галогена наиболее легко протекает в реакциях замещения гидроксильной группы в спиртах. В связи с этим, первоначально по литературным методикам [9] аминолизом тетраэфиров тиакаликс[4]арена **1** и **2** мы синтезировали производные *п-трет-*

бутилтиакаликс[4]арена **3** и **4**, содержащие амидные и гидроксильные группы на нижнем ободе макроциклов, в различных конфигурациях (схема 1).

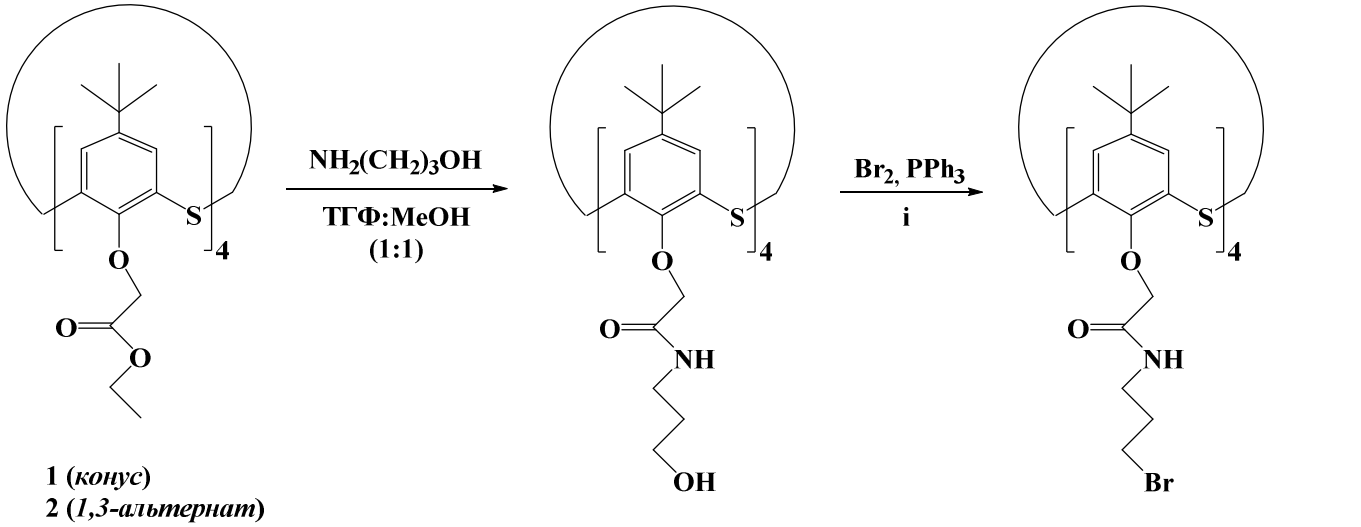


Схема 1. Синтез соединений **5** и **6**. i: ТГФ (**5**) или ацетонитрил (**6**).

Одним из удобных способов получения галогенпроизводных из спиртов является введение их в реакцию Аппеля [10]. Реакция Аппеля с соединениями **3** и **4** первоначально была исследована с использованием в качестве источника брома бромсукцинимида. Оказалось, что в этих условиях реакция протекает с образованием продукта только в случае стереоизомера *1,3-альтернат* (с низким выходом). В случае стереоизомера *конус* реакция шла с образованием смеси продуктов, из которой не удалось выделить целевое соединение. В связи с этим, было решено заменить бромсукцинимид на бром [11].

Так, для получения целевых бромпроизводных тиакаликс[4]арена пропаноламиды **3** и **4** были введены в реакцию с бромом в присутствии трифенилфосфина в тетрагидрофуране (**3**) или ацетонитриле (**4**). Целевые соединения **5** и **6** были выделены с хорошими выходами – 80 и 72% соответственно (схема 1).

Структуры полученных соединений были подтверждены комплексом физических методов: ^{1}H, ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, а состав – элементным анализом.

Таким образом, в результате проведенного исследования были синтезированы тетразамещенные по нижнему ободу бромпроизводные *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие одновременно амидные группы на нижнем ободе, в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат*. Полученные соединения являются прекурсорами для синтеза фосфонатных производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, перспективных для создания систем доставки лекарственных препаратов для лечения остеопороза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-01095 мол_а).

Список литературы

1. Riggs B.L. The worldwide problem of osteoporosis: insights afforded by epidemiology. / B.L. Riggs, L.J. Melton. // Bone. – 2015. – V. 17. – P. 505-511.

2. Mackey P.A. Osteoporosis: a therapeutic update. / P.A. Mackey, M.D. Whitaker. // J. Nurse Pract. – 2015 – V. 11. – P. 1011-1017.

3. Khajuria D.K. Drugs for the management of osteoporosis: a review. / D.K. Khajuria, R. Razdan, D.R. Mahapatra. // Rev. Bras Reumatol. – 2011. – V. 51. – P. 365-382.

4. Peptide-based delivery to bone. / K. Aoki, N. Alles, N. Soysa, K. Ohya. // Adv. Drug Deliver Rev. – 2012. – V. 64. – P. 1220-1238.

5. Glycoligand-targeted core–shell nanospheres with tunable drug release profiles from calixarene–cyclodextrin heterodimers. / L. Callego-Yerga, M. Lomazzi, F. Sansone, C.O. Mellet, A. Casnati, J.M.G. Fernández. // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – P. 7440-7443.

6. Zhou Y. Controlled drug delivery systems based on calixarenes. / Y. Zhou, H. Li, Y. W. Yang // Chinese Chemical Letters. – 2015. – V. 26. – №7. – P. 825-828.
7. Aminoalkylbis(phosphonates): their complexation properties in solution and in the solid state / V. Kubíček, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukeš // European journal of inorganic chemistry. – 2007. – V. 2007. – №2. – P. 333-344.
8. Phosphonate-hydroxyapatite hybrid compounds prepared by hydrothermal method // H. Agougui, A. Aissa, S. Maggi, M. Debbabi. // Applied Surface Science. – 2010. – V. 257. – №5. – P. 1377-1382.
9. Effect of the alkylidene spacer and the *p-tert*-butylthiacalix[4]arene macrocyclic platform on the reactivity of the hydroxyl groups in the acylation reaction. / P.L. Padnya, E.E. Bayarashov, O.S. Potrekeeva, I.I. Stoikov. // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – T. 87. – №9. – P. 2111-2114.
10. Appel R. Tertiary Phosphane/tetrachloromethane, a versatile reagent for chlorination, dehydration, and P-N linkage. / R. Appel. // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1975. – V. 14. – №12. – P. 801-811.
11. Синтез тетразамещенного по нижнему ободу *п-трет*-бутилтиакаликсарена, содержащего оксазолиновые фрагменты, в конфигурации *1,3-альтернат*: влияние макроциклической платформы. / П.Л. Падня, Е.А. Юшкова, А.З. Харисова, О.А. Мостовая, Ю.Ф. Зуев, И.И. Стойков // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31, №9. – С. 36-42.

УДК 547-38

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЕНТИЛОВЫХ ЭФИРОВ [4-(ω-ГИДРОКСИАЛКИЛСУЛЬФАМОИЛ)]ФЕНИЛКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.В. Дуйкова, В.И. Крутиков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химии и технологии синтетических биологически активных веществ
Российская Федерация, 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26
e-mail: kruerk@yandex.ru

Осуществлен синтез ряда пентиловых эфиров [4-(ω-гидроксиалкилсульфамоил)]фенил карбаминовых кислот и их натриевых солей. Оценена биологическая активность по отношению к штаммам Mycobacterium tuberculosis и Staphylococcus aureus.

The synthesis of some [4-(ω-hydroxyalkylsulfamoyl)]phenylcarbamic acid pentyl esters and their sodium salts was carried out. Biological screening showed that the target compounds have shown high antimycobacterial activity against strains of Mycobacterium tuberculosis и Staphylococcus aureus.

Модификация сульфаниламидных препаратов по аминогруппе, находящейся в *napa*-положении по отношению к сульфамоильному фрагменту, позволила существенно расширить область их применения. Введение пентоксикарбаниламида в структуру сульфаниламида приводит к исчезновению способности соединения к ионизации, что повышает его липофильность и облегчает транспорт через биологические мембраны [1].

В настоящей работе с целью повышения водорастворимости исследуемых соединений мы синтезировали пентиловые эфиры [4-(ω-гидроксиалкилсульфамоил)]фенилкарбаминовой кислоты и их натриевые соли по схеме, представленной ниже (рис. 1).

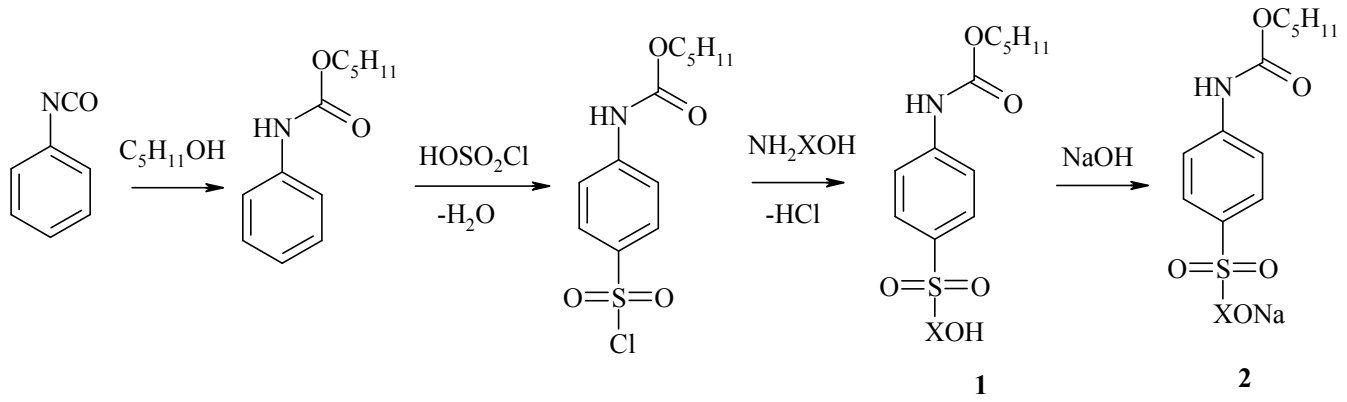


Рис. 1. Схема синтеза пентиловых эфиров [4-(ω-гидроксиалкилсульфамоил)]фенилкарбаминовых кислот (1) и их натриевых солей (2)

Появление в алкиламидных радикалах гидроксильной группы позволит добиться оптимального соотношения «гидрофильность-липофильность» в соединениях общей формулы (2).

Тестирование препаратов (1) и (2) по отношению к штаммам *St. aureus* и *M. tuberculosis*, проведенное в Санкт-Петербургском государственном медицинском университете, показало их значительную антибактериальную активность (табл. 1).

Биоскрининг соединений формул (1) и (2) показал, что натриевые соли пентиловых эфиров [4-(ω-гидроксиалкилсульфамоил)]фенилкарбаминовых кислот в некоторых случаях проявляют более высокую антибактериальную активность по сравнению с соединениями общей формулы (1). В частности, минимальная ингибирующая концентрация соединения *1г* – 50 мкг/мл, а в состоянии соли *2г* – 10 мкг/мл.

Таблица 1. Минимальная ингибирующая концентрация соединений 1 и 2

№ соединения	X	Уровень биологической активности, MIC_{100}, *мкг/мл*	
		S. aureus	*M.tuberculosis*
1*а*	-$NHCH_2CH_2$-	100	100
1*б*	-$NHC(CH_3)_2CH_2$-	100	**50**
1*в*	-$NHCH(CH_3)CH_2$-	**6.2**	**50**
1*г*	-$NH(CH_2)_3$-	100	**50**
1*д*	-$N(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2$-	100	100
2*а*	-$NHCH_2CH_2$-	**12.5**	100
2*б*	-$NHC(CH_3)_2CH_2$-	100	100
2*в*	-$NHCH(CH_3)CH_2$-	**12.5**	100
2*г*	-$NH(CH_2)_3$-	100	**10**
2*д*	-$N(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2$-	100	100

Настоящее исследование выполнено в рамках госбюджетной НИР по заданию Минобрнауки № 4.9747.2017/БЧ «Разработка научных основ дизайна физиологически активных и диагностических средств».

Список литературы

1. Крутиков В.И. Алкиловые эфиры 4-азолилсульфамоилфенилкарбаминовой кислоты и их антимикобактериальная активность / В.И. Крутиков, А.В. Еркин. // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. – № 34. – С. 58-64.

УДК 547-32

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ХОЛЕСТЕРИНА И nZ,(n+4)Z-НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.Р. Ишмухаметова, Р.А. Туктарова, В.А. Дьяконов, У.М. Джемилев
Институт нефтехимии и катализа РАН,
Российская Федерация, 450075, г. Уфа, пр. Октября, 141
e-mail: ink@anrb.ru

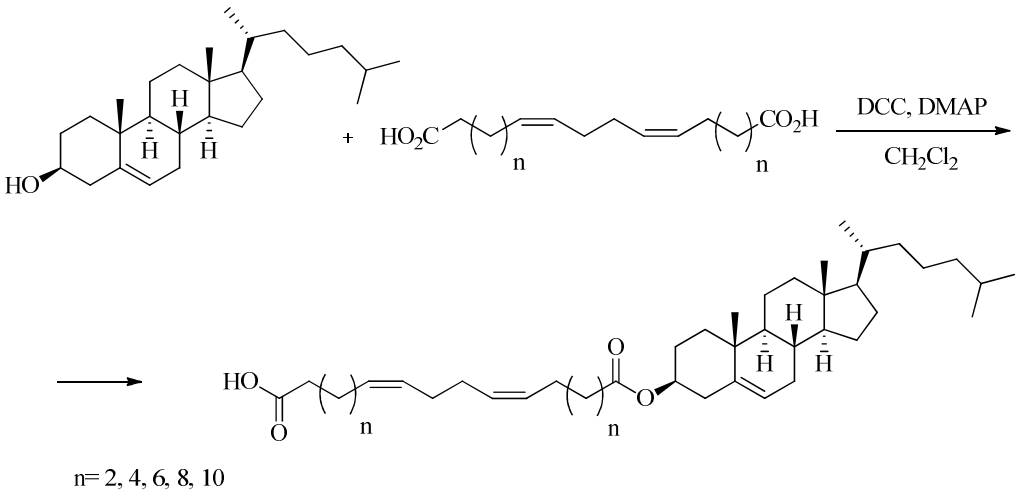
Разработан оригинальный метод синтеза гибридных молекул на основе холестерина и Z,Z-ненасыщенных дикарбоновых кислот, основанный на применении новой реакции каталитического гомо-цикломагнирования О-содержащих 1,2-диенов с помощью EtMgBr в присутствии Cp_2TiCl_2 и металлического магния.

An original method for the synthesis of hydrid molecules based on cholesterol and Z,Z-unsaturated dicarboxylic acids, has been developed. The key stage of the synthesis is the new catalytic homo-cyclomagnesiation of O-containing 1,2-dienes with EtMgBr in the presence of Cp_2TiCl_2 and magnesium.

Немаловажным критерием в оценке эффективности лекарственных препаратов, является его физико-химические параметры, включая абсорбцию, механизм взаимодействия с клеточной мишенью, метаболизм, экскрецию, токсичность. Именно оптимизация этих параметров играет основополагающую роль при создании лекарственных препаратов с улучшенными фармакологическими свойствами. Синтез гибридных молекул, сочетающих в себе структурные особенности двух или более различных биологически активных фрагментов, является перспективным и одним из бурно развивающихся разделов медицинской химии, который позволяет достичь повышения терапевтической эффективности препарата с наименьшими побочными действиями на организм [1].

Уже многие годы удобной платформой для создания лекарственных препаратов с уникальными фармакологическими свойствами остаются стероидные соединения, вследствие их широкого спектра биологической активности, наличия различных функциональных групп, расположенных вокруг жесткого тетрациклического каркаса, а также выраженной способностью стероидных молекул проникать через клеточную мембрану и связываться с определенными гормональными рецепторами [2].

Недавно, нами показано, что гибридные молекулы синтезированные на основе стероидов и тетрадека-5Z,9Z-диен-1,14-дикарбоновой кислоты, полученной с применением реакции каталитического гомо-цикломагнирования 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра в присутствии Cp_2TiCl_2 [3], проявляют *in vitro* высокую противоопухолевую и цитотоксическую активности в отношении ряда опухолевых клеточных линий, а также, являются эффективными ингибиторами человеческой топоизомеразы I [4].



n= 2, 4, 6, 8, 10

Рис. 1. Общая схема синтеза гибридных молекул на основе холестерина и *n*Z,(*n*+*4*)Z-ненасыщенных кислот.

Учитывая практическую ценность и актуальность исследований по разработке новых эффективных, малотоксичных и избирательно действующих противоопухолевых препаратов, в рамках данного доклада авторами представлен метод синтеза гибридных молекул на основе

холестерина и *n*Z,(*n*+*4*)Z-ненасыщенных дикарбоновых кислот с различной длиной углеводородной цепи (рис. 1).

*n*Z,(*n*+*4*)Z-диендикарбоновые кислоты, были получены в две стадии с применением новой реакции каталитического гомо-цикломагнирования пирановых эфиров 1,2-диеновых спиртов с помощью EtMgBr в присутствии Cp_2TiCl_2 и металлического магния с последующим окислением реагентом Джонса [5].

Синтезированные гибридные молекулы наработаны и переданы на испытание в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

Таким образом, разработанный подход к синтезу гибридных молекул с применением реакции каталитического гомо-цикломагнирования, по нашему мнению, открывает перспективы для создания современных высокоэффективных противоопухолевых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00543_А) и гранта Президента РФ (НШ - 5240.2018.3).

Список литературы

1. Shaveta Hybrid molecules: The privileged scaffolds for various pharmaceuticals. / Shaveta, S. Mishra, P. Singh. // Eur. J. Med. Chem. – 2016. – V. 124. – P. 500-536.

2. Anticancer steroids: linking natural and semi-synthetic compounds. / J.A.R. Salvador, J.F.S. Carvalho, M.A.C. Neves, S.M. Silvestre, A.J. Leitao, M.M.C. Silva, M.L.S. Melo. // Nat. Prod. Rep. – 2013. – V. 30. – P. 324-374.

3. Novel organomagnesium reagents in synthesis. Catalytic cyclomagnesiation of allenes in the synthesis of N-, O-, and Si-substituted 1Z,5Z-dienes. / V.A. D'yakonov, A.A. Makarov, E.Kh. Makarova, U.M. Dzhemilev. // Tetrahedron. – 2013. – V. 69. – P. 8516-8526.

4. Novel hybrid molecules on the basis of steroids and (5Z,9Z)-tetradeca-5,9-dienoic acid: synthesis, anti-cancer studies and human topoisomerase I inhibitory activity. / V.A. D'yakonov, L.U. Dzhemileva, R.A. Tuktarova, S.R. Ishmukhametova, M.M. Yunusbaeva, I.R. Ramazanov, U.M. Dzhemilev. // Anti-Cancer Agents in Med. Chem. – 2017. – V. 17. – P. 1126-1135.

5. Catalytic cyclometallation in steroid chemistry III1: Synthesis of steroidal derivatives of 5Z,9Z-dienoic acid and investigation of its human topoisomerase I inhibitory activity. / V.A. D'yakonov, L.U. Dzhemileva, R.A. Tuktarova, A.A. Makarov, I.I. Islamov, A. R. Mulyukova, U.M. Dzhemilev. // Steroids. – 2015. – V. 102. – P. 110-117.

УДК 7642

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ДИСПИРОИНДОЛИНОНОВ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛИДЕН-ГИДАНТОИНОВ КАК НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНГИБИТОРОВ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ p53-MDM2

Н.А. Карпов[1], А.А. Белоглазкина[1], А.А. Барашкин[1], Г.А. Котовский[1], С.Р. Мефедова[1], А.Г. Мажуга[1,2,3], Е.К. Белоглазкина[1], Н.В. Зык[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3

[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», лаборатория биомедицинских наноматериалов, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский пр., 4

[3]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., 9

В данной работе разработаны синтетические подходы к получению спироидолинонов на основе 2-тиогидантоинов и 5-арилиден-гидантоинов исходя из коммерчески доступных реагентов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения. Полученные соединения были протестированы на биологическую активность на клеточных линиях PC3, LNCap, HCT p53$^{(+,+)}$ и HCT p53$^{(-,-)}$.

A series of novel dispiro-indolinones as small-molecule inhibitors p53-MDM2 interaction, using 2-arylidene-hydantoins as starting material, were synthesized by two methods. Biolgical activity studies of compounds were tested at PC3, LNCap, HCT p53 (+, +) and HCT p53 (-, -) cell lines.

На сегодняшний день злокачественные новообразования занимают второе место среди причин смертности населения развитых и развивающихся стран. Несмотря на множество вариантов химиотерапии раковых заболеваний, задача разработки эффективной и доступной таргетной терапии остается открытой. В качестве решения данной проблемы нами были предложены новые органические соединения для ингибирования белок-белкого взаимодействия p53-MDM2. Белок p53 регулирует жизненный цикл клетки. Являясь опухолевым супрессором, он связывается с поврежденной ДНК, что приводит к ускоренному процессу репарации либо к запуску апоптоза. При нормальном функционировании клетки активность p53 регулируется белком MDM2 путем связывания в комплекс p53-MDM2. В опухолевых клетках наблюдается повышенная экспрессия белка MDM2 и связанное с этим нарушение функционирования белка p53. Для запуска процесса апоптоза в раковых клетках необходимо высвобождение p53 путем ингибирования образования связи p53-MDM2 [1].

Раннее было установлено, что диспиросоединения на основе 2-тиогидантоинов, являются потенциальными p53-MDM2 ингибиторами [2]. Опираясь на результаты исследований [3], было предположено, что производные 2-оксотетрагидро-4H-имидазол-4-она могут быть более эффективными ингибиторами p53-MDM2 белок-белкового взаимодействия по сравнению с тиогидантоиновыми аналогами, ввиду большей стабильности и меньшей общей токсичности.

В данной работе были предложены подходы по синтезу диспироиндолинонов из 2-арилиденгидантоинов путем 1,3-диполярного циклоприсоединения. Предложено два синтетических подхода по получению целевых соединений, представленных на рис. 1.

Первым путем синтеза (I на рис. 1) является двустадийный метод с получением 5-арилиден гидантоинов исходя из 2-тиогиданов путем алкилирования атома серы метилиодидом, а затем замены тиометильной группы на кислород кипячением в смеси этанол:соляная кислота = 1:1. Далее полученный 5-арилиден гидантоин вводили в реакцию с саркозином и изатином. Была получена серия целевых диспиропроизводных для дальнейшего биологического тестирования на клетках рака простаты PC3, LNCap, а также клетках колоректального рака HCT p53$^{(+,+)}$ и HCT p53$^{(-,-)}$ и показана их цитотоксичность в микромолярных концентрациях.

Поскольку при использовании на конечной стадии 1,3-диполярного циклоприсоединения 5-бромизатина не приводит к целевым продуктам [3+2]-циклоприсоединения, то был предложен альтернативный путь синтеза. Данный подход (II на рис. 1) заключается в первоначальном получении диспиропроизводного на основе 2-тиогидантоина с саркозином и 5-бромизатином и последующей заменой атома серы на кислород аналогичным способом. Данная серия была протестирована на аналогичных опухолевых клеточных линиях.

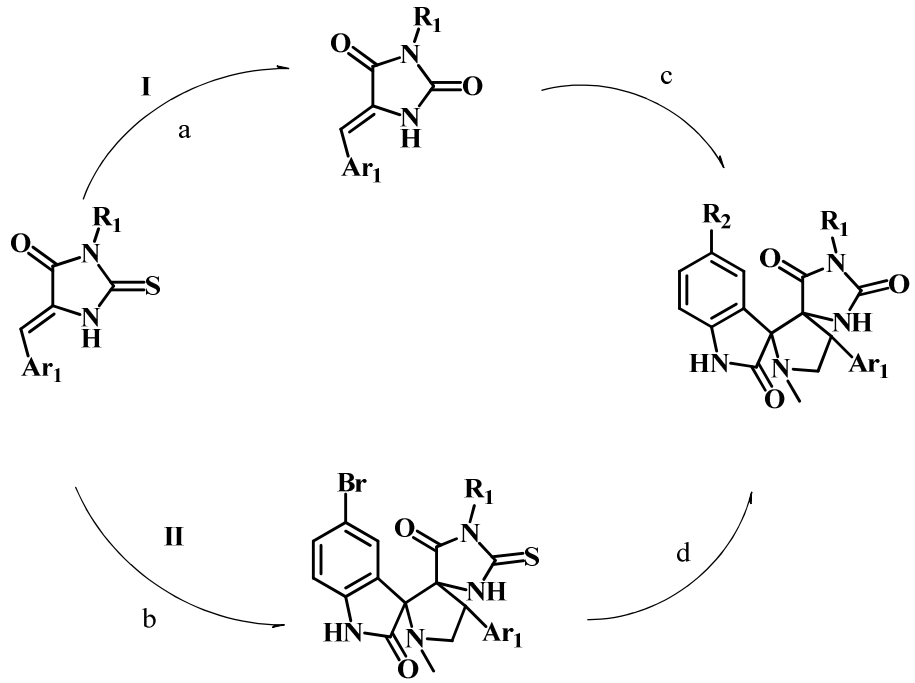


Рис. 1. Схема синтеза целевых соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-60166 и № 18-33-01159).

Список литературы

1. Structure-Based Design of Spiro-oxindoles as potent, Specific Small-Molecule Inhibitors of the MDM2-p53 Interaction. / K. Ding, Y. Lu, Z. Nikolovska-Coleska, G. Wang, S. Oiu, S. Shangary, W. Gao, D. Oin, J. Stuckey, K. Krajewski, P. P. Roller, S. Wang. // J. Med. Chem. – 2006. – V. 49. – P. 3432.

2. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors. / Y. Ivanenkov, S. Vasilevski, E. Beloglazkina, M. Kukushkin, A. Machulkin, M. Veselov, N. Chufarova, A. Vanzcool, N. Zyk, D. Skvortsov, A. Khutornenko, A. Rusanov, A. Tonevitsky, O. Dontsova, A. Majouga // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2015. – V. 25, N 2. P. 404.

3. Discovery of an Orally Active Non-Peptide Fibrinogen Receptor Antagonist Based on the Hydantoin Scaffold / H.U. Stilz, W. Guba, B. Jablonka, M. Just, O. Klingler, W. Konig, V. Wehner, G. Zoller // J. Med. Chem. – 2001. – V. 44. – P. 1158.

УДК 577.127.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ С ГУАНИДИНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Н.С. Кирин, П.В. Островерхов, М.А. Грин
Московский технологический университет,
Россия, 119571, Москва, Пр-т Вернадского, 86
e-mail: n-kirin97@mail.ru

Фотодинамическая терапия рака (ФДТ) является новым, очень перспективным методом лечения онкологических заболеваний. Однако применяемые в настоящее время препараты-фотосенсибилизаторы обладают рядом недостатков, в том числе низким накоплением в опухолевых клетках. Поэтому целью данной работы является синтез мультифункционального конъюгата на основе природных хлоринов с фармакофорной гуанидиновой группой, которая в соответствии с литературными данными повышает накопление препаратов в опухоли и их биологическую активность.

Photodynamic therapy cancer (PDT) is a novel and promising method of a treatment of oncological diseases. However drug for PDT, named photosensitizers, applied in present time have a number of shortcomings including the low accumulation in the tumor cells. Therefore the aim of this work is a synthesis of a multifunctional conjugate based on nature chlorins with pharmacophoring guanidine group which according to literary data increases accumulation of drugs in tumor and their biological activity.

Суть метода ФДТ заключается в том, что фотоактивное вещество, накопившись в клетках-мишенях при облучении светом с определенной длиной волны вызывает генерацию синглетного кислорода, который, в свою очередь, разрушает мембраны клеток. Препараты для ФДТ называются фотосенсибилизаторами (ФС). Большинство ФС также обладают способностью к флуоресценции, что позволяет отслеживать их накопление в клетках тканях. Таким образом идеальный ФС должен обладать: высоким квантовым выходом синглетного кислорода, высоким квантовым выходом флуоресценции и фотостабилльностью. Главной проблемой для ФС является низкая селективность накопление в опухолевых клетках и как следствие уменьшение эффективности ФДТ. Поэтому целью работы является поиск нового ФС, который будет селективно воздействовать на определенную биологическую мишень в клетках опухоли, и проявлять терапевтическую активность по отношению к ним.

Гуанидин является фрагментом многих биологически активных соединений, и обладает рядом важных физиологических свойств. В частности, он может выступать в роли вектора для доставки препарата в опухолевые клетки и сам по себе является фармакофорной группой, проявляющей биологическую активность.

Согласно различным литературным источникам гуанидиновые фрагменты можно получить синтетическим путем, но также их можно выделить из природных соединений, в которых они содержаться, например, в алкалоидах, содержащихся в различных видах беспозвоночных, морских губок и растений. В алкалоидах гуанидиновый фрагмент находится в трициклической форме и выполняет роль условного ядра, модифицированного по периферическим [2,3].

Важно отметить, что спектр биологического действия гуанидиновых производных очень широк. Они могут проявлять противоопухолевую активность, вызывая некроз, апоптоз, ингибируя активность некоторых мембранных белков, сверхэкспрессированных на поверхности опухолевых клеток очень. Также вещества, содержащие гуанидиновую группу могут вызвать антиангиогенез, нарушая питание и рост клеток, блокируя синтез АТФ и АМФ [4].

Соединения, содержащие гуанидиновый фрагмент, могут выступать также в роли антибактериальных агентов, действуя на грамотрицательные бактерии, например на микобактерии туберкулеза. За счет того, что поверхность мембраны бактерии заряжена отрицательно, а остаток гуанидина подвержен в определенных условиях кватернизация с образованием положительного заряда на аминогруппе, возникает тропность между активным веществом и поверхностью мембраны бактериальной клетки [5].

Также производные гуанидинов проявляют противогрибковую и противовоспалительную активность, являются действующим веществом многих препаратов, таких как Глюкофаж©, Перамивир© и другие.

Известно несколько примеров синтеза гуанидиновых производных порфиринов, которые обладали противопухолевой активностью, но они не обладали достаточным квантовым выходом

синглетного кислорода и флуоресценции, как и биодоступностью [1]. Стоит отметить, что данные ФС являются производными порфиринов. В данной работе рассматриваются и исследуются производные природных хлоринов, которые в значительной степени более биосовместимы, по сравнению с синтетическими аналогами.

В данной работе представлен синтез гуанидинового производного природных хлоринов. Синтез осуществлялся в соответсвии с двумя разными методиками [6,7]. В первой, методике к исходному веществу- аминобутиламиду метилового эфира феофорбида добавляли избыток пиразол-1-карбоксиамидина. В итоге, после выделения и хроматографической очистки было получено гуанидиновое производное с количественным выходом, которое было охарактеризовано масс- и ямр-спектрами (рис. 1).

Вторая методика получения гуанидинового производного аминобутиламида метилового эфира феофорбида заключалась в действии на него избытка Boc-защищенной тиомочевины с последующим снятием защитных групп. Полученный продукт оказался идентичным полученному по первой методике, однако выход его оказался меньше, порядка 60 %.

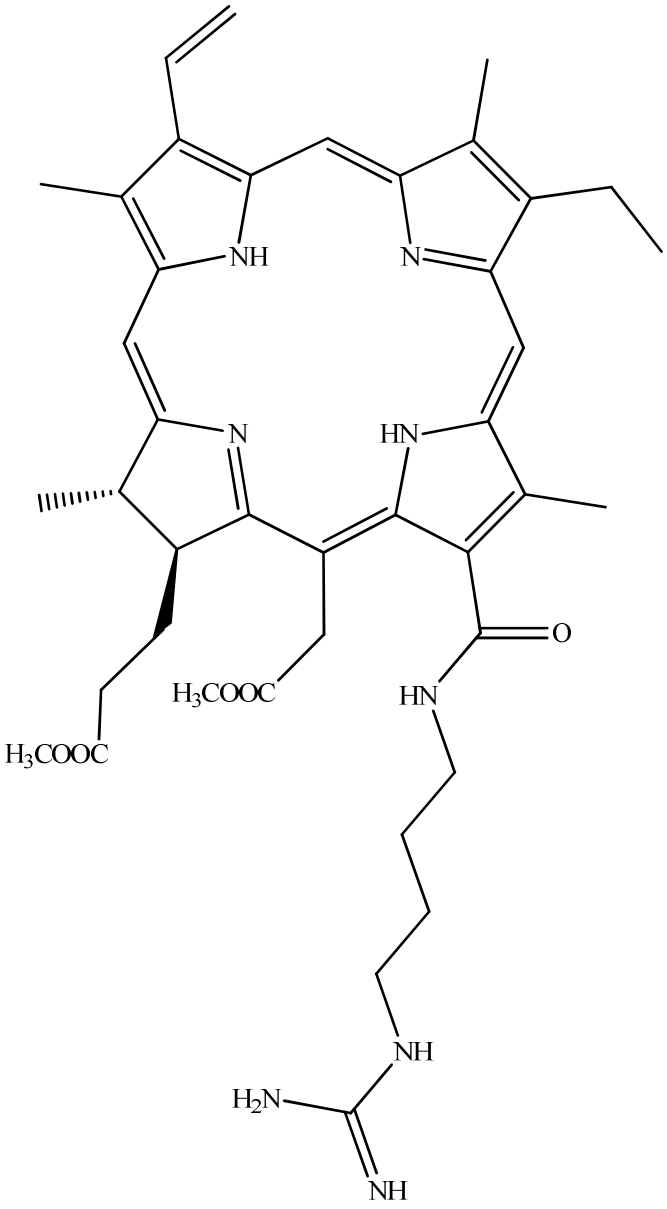


Рис. 1. Структурная формула гуанидинового производного аминоамида ФБ

Таким образом было получено производное природного хлорина с гуанидиновым остатком и была определена оптимальная методика его получения. В дальнейшей работе планируется изучить биологическую активность полученного соединения *in vitro* и *in vivo*, а именно биораспределение и кинетику накопления. Также необходимо изучить фотоиндуцированную

цитотоксичность и темновую цитоксичность в зависимости от концентрации введенного вещества и времени после введения в экспериментах *in vivo*.

В итоге, можно сказать, что был получен перспективный мультифункциональный конъюгат хлорина-ФС, который обладает потенциальной противоопухолевой и антибактериальной активностью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ номер 16-03-00519.

Список литературы

1. Positively charged phthalocyanine-arginine conjugates as efficient photosensitizer for photodynamic therapy / A. Wang, R. Zhou. L. Zhou, K. Sun. J. Jiang, S. Wei // Bioorganic Med. Chem. – 2017. – V. 25, № 5. – P. 1643-1651.

2. Tabakmakher K.M. и др. Monanchomycalin C, a new pentacyclic guanidine alkaloid from the far-eastern marine sponge Monanchora pulchra // Nat Prod Commun. – 2013. – V. 8, № 10. – P. 1399-1402.

3. Ahmed N. и др. Synthesis and Biological Evaluation of Tricyclic Guanidine Analogues of Batzelladine K for and Anti-HIV Activities // 2013. – P. 491-498.

4. Antitumor, antioxidant and antimicrobial studies of substituted pyridylguanidines / M. Said, A. Badshah, N.A. Shah, H. Khan, G. Murtaza, B. Vabre, D. Zargarian, M.R. Khan // Molecules. – 2013. – V. 18, № 9. – P. 10378-10396.

5. Guanidinium compounds with sub-micromolar activities against Mycobacterium tuberculosis. Synthesis, characterization and biological evaluations / H. Massimba-Dibama, M. Mourer, P. Constant, M. Daffé, J.-B. Regnouf-de-Vains // Bioorganic Med. Chem. – 2015. – V. 23, № 17. – P. 5410-5418.

6. Synthesis and Characterization of 4,11-Diaminoanthra[2,3-b]furan-5,10-diones: Tumor Cell Apoptosis through tNOX-Modulated NAD^+/NADH Ratio and SIRT1 / A.S. Tikhomirov, A.E. Shchekotikhin, Y.-H. Lee, Y.-A. Chen, C.-A. Yeh, V.V. Tatarskiy Jr., L.G. Dezhenkova, V.A. Glazunova, J. Balzarini, A.A. Shtil, M.N. Preobrazhenskaya, P.J. Chueh // J. Med. Chem. – 2015. – V. 58, № 24. – P. 9522-9534.

7. Simple and efficient methodology to prepare guanidines from 1,3-disubstituted thioureas / M.V. Costa, L.C.S. Aguiar, L.F.B. Malta, G.M. Viana, B.B.S. Costa // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57, № 14. – P. 1585-1588.

УДК 577.1:577.3:547.1

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ И ОЛОВА НА НАКОПЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ХИНОИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АДРЕНАЛИНА В ОПЫТАХ *IN VITRO*

Д. Лукина[1], М.А. Половинкина[1], М.Н. Коляда[2]
[1]*Астраханский государственный технический университет,*
Россия, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, д. 16
[2]*Южный научный центр РАН,*
Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41
e-mail: mnkolyada@mail.ru

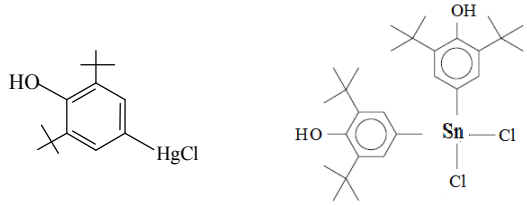
В работе исследовано влияние 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилмеркурхлорида и бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)оловодихлорида на накопление продуктов реакции окисления адреналина в щелочной среде (pH10.65). Показано, что данные соединения, содержащие фрагменты пространственно-затрудненного фенола, не оказывают влияния на кинетику окисления адреналина в щелочной среде.

The effect of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl mercuric chloride and bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) tindichloride on the accumulation of adrenaline oxidation products in an alkaline medium (pH10.65). It is shown that these compounds. containing fragments of the hindered phenol. do not affect the kinetics of adrenaline oxidation in an alkaline medium.

Известно, что при стрессовых ситуациях пусковым механизмом для развития неспецифических реакций организма является активация симпато-адреналовой системы, важным элементом которой выступает адреналин (эпинефрин, 1-(3,4-диоксифенил)-2-метиламиноэтанол). При физиологическом значении pH он утилизируется путём оксиметилирования и через окислительное дезаминирование с участием моноаминооксидазы. Однако при различных экстремальных воздействиях в условиях токсического действия кислорода, психотомиметиков, под действием определенных ферментов, в условиях катализа металлами [1] активируется окисление адреналина по хиноидному пути с образованием аминохромов, проявляющих нейро- и кардиотоксичность [2], способных принимать участие в механизме разобщения окислительного фосфорилирования. Токсичность хиноидного окисления адреналина обусловлена также образующимся в этом процессе супероксид анион-радикалом ($O_2^{\bullet-}$) – первоначальной активной формы кислорода в организме.

Моделью хиноидного окисления адреналина является окисление данного биогенного амина в щелочной среде. После внесения адреналина в щелочной бикарбонатный буфер начинается процесс внутримолекулярных перестроек молекулы адреналина, при этом в результате одноэлектронного восстановления растворённого в среде инкубации кислорода образуется $O_2^{\bullet-}$, который играет важную роль в инициации реактивными формами кислорода различных жизненно важных или патологических процессов: пероксидного окисления липидов, окисления SH-групп белков, повреждения ДНК.

Целью данной работы является изучение влияния органических соединений с фрагментом пространственно-затрудненного фенола (рис. 1): производного ртути – 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилмеркурихлорида (соединения ***1***) и производного олова – бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)оловодихлорида (соединения ***2***) на окисление адреналина в щелочной среде (pH10.65).



1 ***2***

Рис. 1. Структура исследуемых соединений ртути и олова

Влияние данных соединений на окисление адреналина представляет особый интерес, поскольку в их молекуле сочетаются антиоксидантная группа (фенольный фрагмент) и токсичная металлсодержащая группа. Ранее установлено подавление супероксид-анион-перехватывающей активности гемолизата эритроцитов и инициирование окисления адреналина в присутствии

органических производных олова, а также неорганического соединения ртути $HgCl_2$ (сулемы) [3]. Для соединений ***1*** и 2 установлен ингибирующий эффект в реакции окисления олеиновой кислоты [4,5].

Проведены спектральные исследования образования в данной модельной системе продуктов окисления эпинефрина (λ = 347 нм) в течение 5 минут при температуре 22 °С [6].

Согласно полученным данным, добавка соединений ***1*** и ***2*** в реакционную систему не влияет на кинетику рассматриваемого процесса – в присутствии соединений ртути и олова кинетическая кривая накопления продуктов окисления эпинефрина имеет линейный характер, также как в варианте окисления адреналина без добавок. Линеаризация опытных данных в координатах $LnD/D_o = f_{(Время)}$ в случае аутоокисления эпинефрина, а также в присутствии исследуемых соединений свидетельствует о первом порядке процесса с коэффициентами корреляции близкими к 1 (рис. 2). Значения констант скорости реакции аутоокисления адреналина, а также в присутствии соединения 1 составляют 0.003 $с^{-1}$, в присутствии соединения олова – 0.004 $с^{-1}$.

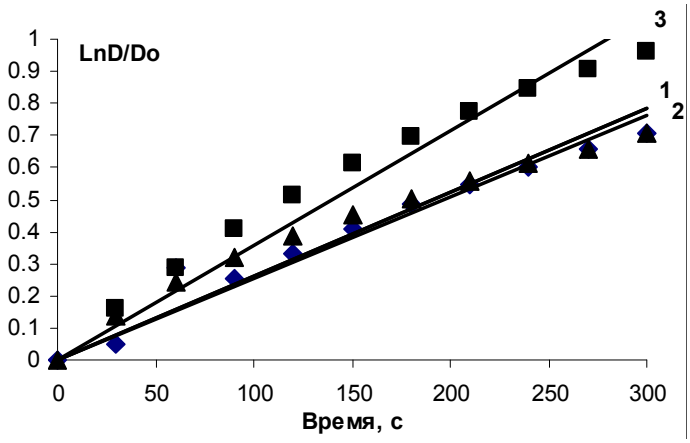


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления адреналина гидрохлорида (фармакопейная форма) (57.5 мкМ): 1 – без добавок; 2 – с добавкой соединения 1 (0.025 мМ); 3 – с добавкой соединения 2 (0.025 мМ).

Таким образом, проведенные исследования показали, что производные ртути и олова, содержащие фрагменты пространственно-затрудненного фенола, в отличие от неорганического соединения ртути $HgCl_2$, а также органических производных олова, не содержащих данного фрагмента, не оказывают влияния на кинетику окисления адреналина в щелочной среде.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-03-00434).

Список литературы

1. Bindoli A. Biochemical and toxicological properties of the oxidation products of catecholamines / A. Bindoli, M.P. Rigobello, D.J. Deeble // Free Radical Biol. Med. – 1992. – Vol 13. – P. 391-405.

2. Adrenaline in pro-oxidant conditions elicits intracellular survival pathways in isolated rat cardiomyocytes / V.M. Costa, R. Silva, R. Ferreira et al. // Toxicology. – 2009. – Vol. 257. – P. 70-79.

3. Влияние соединений ртути и олова на ферменты антиоксидантной защиты гемолизата эритроцитов крови / М.Н. Коляда, В.П. Осипова, Н.Т. Лимонова и др. // Вестник АГТУ. –2006. – Т. 35, №6. – С. 62-68.

4. Пути снижения окислительного стресса, промотированного ртутьорганическими соединениями. / Е.Р. Милаева, Ю.Т. Пименов, Н.Т. Берберова и др. // Докл. АН. – 2001. – Т.379, № 5. – С. 631-635.

5. Синтез и антирадикальная активность новых оловоорганических соединений, содержащих 2,6-ди-трет-бутилфенола / Е.М. Мухатова, В.П. Осипова, М.Н. Коляда и др. // Доклады АН. – 2013. – Т. 451, Вып. 1. – С. 46-49.

6. Сирота, Т.В. Новый подход в исследовании аутоокисления адреналина и использование его для измерения активности супероксиддисмутазы / Т.В. Сирота // Вопросы медицинской химии. – 1999. – Т. 45, №3. – С. 263-272.

УДК 57

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРАЗИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ДАММАРАНОВОГО И ЛУПАНОВОГО ТИПА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА

Н.С. Никифорова, В.В. Шаройко, А.Д. Зорина
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр. 26
e-mail: niki2naden_ka@mail.ru

Изучено взаимодействие четырех пиразинилов тритерпенов даммаранового и лупанового типа с сывороточным альбумином человека (HSA). Установлено, что пиразинилы тритерпенов имеют единственный сайт связывания с HSA, а доминирующими силами связывания являются гидрофобное взаимодействие и водородные связи.

The interaction of four pyrazinil dammarane and lupane type triterpenes with human serum albumin (HSA) has been studied. It has been established, that pyrazinil triterpenes have got a single binding site with HSA, and the dominant binding forces are hydrophobic interaction and hydrogen bonds.

В современной медицинской химии активно используются фармакологически значимые субстанции природных метаболитов [1]. К таким соединениям относятся тритерпеноиды типа лупана и даммарана. Направленные химические модификации таких метаболитов приводят к повышению их биологической активности, снижению токсичности, уменьшению их побочных и неспецифических эффектов [1,2]. Аннелирование *N*-содержащих гетероциклов с тритерпеновым скелетом является перспективным методом модификации пента- и тетрациклических тритерпеноидов типов лупана и даммарана [1-3]. Аддукты **2,6,7,8** (рис. 1) тритерпеноидов **1,3,4,5,** конденсированные в положениях С-2 и С-3 с пиразином, были получены в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера путем кипячения исходных 3-кетонов в морфолине с элементарной серой в присутствии этилендиамина.

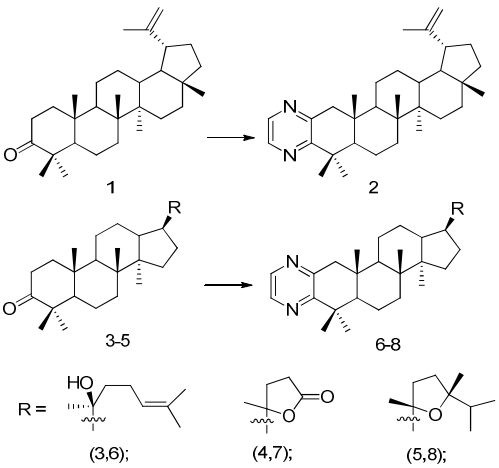


Рис. 1. Схема синтеза пиразиновых производных даммарановых и лупановых тритерпеноидов.

Знание того, насколько сильно лекарственное средство связывается с сывороточным альбумином, может иметь важное значение для оценки его потенциальной эффективности. Связывание лекарств с сывороточным альбумином определяется их гидрофобностью, которая влияет на абсорбцию препарата, биодоступность, взаимодействие с рецепторами, метаболизм молекул, а также их токсичность.

Оценка взаимодействия HSA с соединением 2, 6, 7 при использовании ультрафиолетовой спектроскопии (качественный анализ)

Ультрафиолетовая спектроскопия является инструментом для качественной оценки связывания между белком и лигандом, где критериями служат изменения абсорбции или пикового сдвига при формировании комплекса [4]. Были зарегистрированы спектры абсорбции нативного HSA и HSA в присутствии изменяющихся концентраций пиразинилов **2, 6, 7.** Измерения поглощения ультрафиолетовым излучением проводились при физиологическом pH7,4. HSA показывает характерный пик около 280 нм. При увеличении концентрации вещества **2, 6, 7** регистрируется повышенная абсорбция без пикового сдвига, что свидетельствует о формировании нового комплекса между HSA и веществами **2, 6, 7**. Повышенная абсорбция HSA

в присутствии различной концентрации **2, 6, 7** по отношению к нативной структуре HSA довольно четко указывает на то, что пиразинилы **2, 6, 7** вызывает конформационные изменения HSA и полярности среды в местах связывания.

Внутренняя флуоресценция

Белки имеют три собственных флуорофора триптофана, тирозина и фенилаланина; триптофановые остатки максимально способствуют флуоресценции [4,5]. HSA имеет остаток триптофана расположенный в позиции 214 в центре субдомена IIA [6]. На рисунке 2 изображены спектры собственной флуоресценции нативных HSA и HSA с различной концентрацией пиразинила **6** от 5 мкМ до 50 мкМ при комнатной температуре 298 К и температуре тела человека 310 К. На спектрах видно, что в присутствии пиразинилов наблюдается снижение интенсивности флуоресценции с увеличением концентрации веществ; максимальное снижение – при концентрации 45 и 50 мкМ пиразинила. Эта уменьшенная интенсивность флуоресценции свидетельствует о том, что между HSA и пиразинилами происходит взаимодействие.

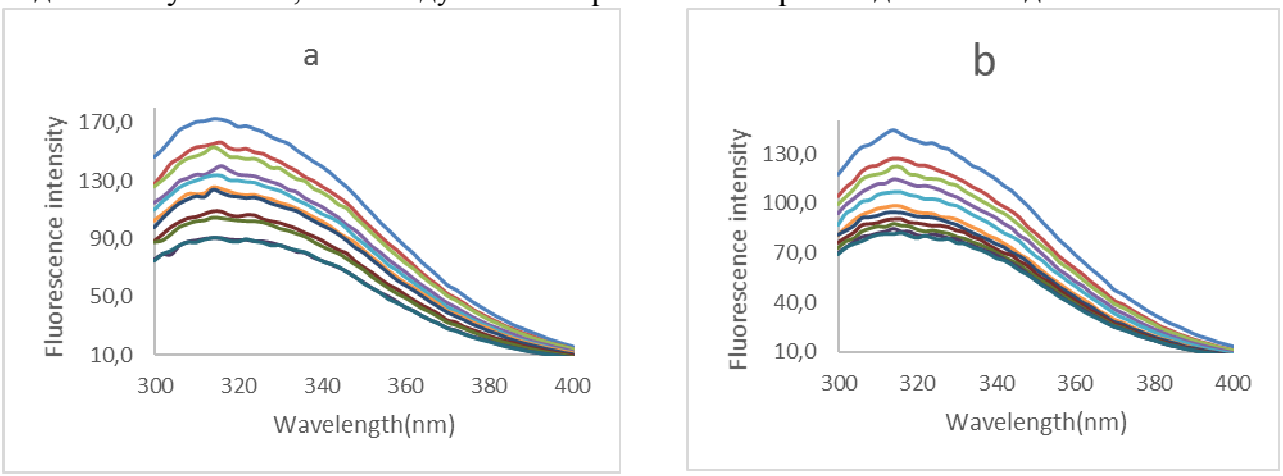


Рис. 2. Спектры флуоресцентной эмиссии HSA (30 мкМ) с различной концентрацией пиразинила **6** (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 и 50 мкМ) при температуре 25 ºС (a) и 37 ºС (b), при длине волны возбуждения 280 нм, в диапазоне 300-400 нм.

Данные флуоресценции были проанализированы с использованием уравнения Штерна-Волмера (1) [7]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV}[Q] \quad (1)$$

В этом уравнении F_0 и F – интенсивности флуоресценции в отсутствие и присутствии тушителя флуоресценции (HSA) соответственно, K_{sv} – константа Штерна-Волмера, k_q – бимолекулярная константа тушения, τ_0 – время жизни флуорофора в отсутствие тушителя. Для HSA τ_0 может быть задано как ~ $5{,}7 \cdot 10^{-9}$ сек [8]. [Q] – концентрация тушителя (пиразинилов **6, 7, 8, 2**). результаты записаны в таблице 1.

Таблица 1. Параметры тушения флуоресценции HSA с пиразинилами тритерпеноидов.

T, K	пиразинотерпен + HSA	Параметры Штерна-Вольмера		
		K_{sv}, M^{-1}	k_q, $M^{-1}c^{-1}$	R^2
298	6	1.89E+04	3.32E+12	0.96
	7	1.18E+04	2.07E+12	0.96
	8	1.45E+04	2.54E+12	0.94
	2	1.60E+04	2.81E+12	0.94
310	6	1.48E+04	2.58E+12	0.99
	7	1.05E+04	1.84E+12	0.96
	8	1.59E+04	2.76E+12	9.91
	2	1.45E+04	2.53E+12	0.90

Константа связывания (K_b) и количество сайтов связывания (n) вычисляются по уравнению (2) двойного логарифма [9]:

$$lg\left[\frac{F_0 - F}{F}\right] = lgK + nlg[Q] \quad (2)$$

Для определения параметров связывания HSA с пиразинилами: K_b и n, построены графики зависимости $\log[(F_0\text{-}F)/F]$ от $\log[Q]$ ассоциата HSA-пиразинил **6, 7, 8** или **2**, результаты записаны в таблице 2.

Таблица 2. Параметры связывания пиразинилов тритерпеноидов с HSA.

T, K	пиразинотерпен + HSA	Параметры связывания		
		n	K_b, M^{-1}	R^2
298	6	1.01	1.84E+04	0.97
	7	0.75	1.08E+03	0.98
	8	0.77	1.32E+03	0.92
	2	0.77	1.41E+03	0.92
310	6	0.82	2.43E+03	0.99
	7	0.57	1.90E+02	0.91
	8	1.37	6.52E+05	0.99
	2	1.12	4.62E+04	0.90

Данные термодинамических параметров (табл. 3) при разных температурах вычислялись с использованием уравнения Вант-Гоффа (3):

$$lnK = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

где K - константа связывания, T - абсолютная температура, R - газовая постоянная (8,3145 Дж моль$^{-1}$ K^{-1}).

Значения изменения энтальпии (ΔH_0) и изменения энтропии (ΔS_0) были получены из уравнения (4):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Таблица 3. Термодинамические параметры взаимодействия HSA с **6, 7, 8, 2.**

T, K	пиразинотерпен + HSA	Термодинамические параметры		
		ΔG_0, кДж моль$^{-1}$	ΔH_0, кДж моль$^{-1}$	ΔS_0, Дж K^{-1} моль$^{-1}$
298	6	-24.33	-129.42	-35.27
	7	-17.31	-111.43	-31.58
	8	-17.79	397.20	139.26
	2	-17.96	223.44	81.01
310	6	-20.10		
	7	-13.52		
	8	-34.51		
	2	-27.69		

K_{sv} уменьшается с повышением температуры при взамодействии HSA с пиразинилами **6, 7** и **2** – статический процесс тушения флуоресценции (образование стабильного комплекса), у вещества **6** K_{sv} увеличивается с повышением температуры – динамический или смешанный тип процесса тушения.

По результатам термодинамических расчетов видно, что наибольшей аффинностью связывания с HSA обладает пиразинил **6**, так как свободная энергия Гиббса наиболее отрицательна, а значение K_b больше, чем для **7, 8, 2**.

Энтальпия и энтропия ассоциатов HSA-**8** и HSA-**2** – положительные, что свидетельствует о преобладании гидрофобного взаимодействии с HSA.

Энтальпия и энтропия ассоциатов HSA-**6** и HSA-**7** – отрицательны, что свидетельствует о возникновении Ван-дер-Ваальсовых сил и водородных связей. Водородные связи могут образовывать все четыре вещества по атому азота пиридинового типа со вторичными аминами аминокислот альбумина. Также водородные связи образованы с гидроксильными и карбонильными группами соединений **6** и **7** (чего соответственно нет у соединений **8** и **2**).

Все исследуемые вещества имеют единственный сайт связывания с альбумином ($n \approx 1$).

K_{sv} имеет порядок 10^4 для ассоциата HSA-**6**, что указывает на умеренное взаимодействие с HSA при двух исследованных температурах [5,8]. Процесс столкновений (динамическое тушение) и комплексное образование между тушителем и флуорофором (статическое гашение) являются двумя доминирующими режимами процесса тушения флуоресценции. Повышенная температура приводит к увеличению диффузии и снижает стабильность статического комплекса между тушителем и флуорофором, что, в конечном счете, способствует динамическому процессу тушения флуоресценции, поэтому в результате значения K_{sv} снижены при температуре 300 К. Значения K_q намного больше значений константы тушения торможения максимального рассеяния различных видов биомолекул – значит действует механизм статического тушения флуоресценции HSA в зависимости от концентраций веществ **6, 7, 8, 2**. Обобщая результаты расчетов, можно сказать что пиразинилы **6, 7, 8, 2** ассоциируют с HSA по гидрофобному сайту I, расположенному в субдомене IIA, а также для связывания HSA с пиразинилами:

1) ассоциаты HSA-**6** и HSA-**7** – преобладает водородная связь с конформационным изменением, путем образования стабильного комплекса;
2) ассоциат HSA-**8** – связывание с преобладанием гидрофобного взаимодействия путем динамического столкновения;
3) ассоциат HSA-**2** – связывание с преобладанием гидрофобного взаимодействия, путем образования стабильного комплекса (ассоциата).

Список литературы

1. Qiu W., Shen Q. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2009, 19, 6618–6622.
2. Zhang H., Wang Y. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, 97, 235-244.
3. Urban M., Sarek J. *Journal of Natural Products,* 2007, 70, 526-532.
4. Ajmal, M.R., Abdelhameed, A.S., Alam, P. *Specrochimica Acta* 2016
5. Abboud R., Charcosset C., Greige-Gerges H. *Chem. and Physics of Lipids*, 2017.
6. Ahmed A., Shamsi A., Khan M.S. *J. of Biomol. Str. and Dynamics* 2018.
7. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd ed. New York: Springer, 2006.
8. Anand U., Jash C., Mukherjee S. *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 15839.

УДК 577

ВЛИЯНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОЙ ФОСФАТАЗЫ СЕМЯН КУЛЬТУРНОЙ СОИ

Д.К. Чернышук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет», Россия, 675000, г. Благовещенск, Амурская область, ул. Ленина, 104

e-mail: dasha_chernishuk@mail.ru

Обработка семян культурной сои дигидрокверцетином (таксифолином), интоксикация солями меди и кадмия и их аддитивное влияние вызывают изменение удельной активности кислой фосфатазы и появление новых множественных форм фермента.

Processing of seeds of cultured soy with dihydroquercetin (taxifolin), intoxication with cuprum and cadmium salts and their additive effect cause a change in the specific activity of acid phosphatase and the appearance of new multiple forms of the enzyme.

Тяжелые металлы (ТМ) – это самые распространенные поллютанты. Избыточное поступление ТМ приводит к ингибированию роста растений, замедлению метаболических процессов и увеличению количества активных форм кислорода, которые вызывают денатурацию белков, повреждение нуклеиновых кислот, окисление липидов и т.д.

Актуальными на сегодняшний день являются исследования, направленные на снижение токсического действия ТМ [1]. Одним из подходов для решения этого вопроса является обработка растений различного рода антиоксидантами. Важным сырьем в Амурской области является лиственница даурская (*Larix Dahurica*). Одним из продуктов переработки лиственницы является флавоноид – дигидрокверцетин (таксифолин), обладающий антиоксидантным действием.

Важными ферментами, участвующими в процессах адаптации к стрессорам, являются ферменты многообразного по структуре и функциям класса гидролаз. Представителем данного класса ферментов является кислая фосфатаза (К.Ф. 3.1.3.2), которая относится к маркерным ферментам стабильности лизосомальной системы. Кислая фосфатаза участвует в синтезе, транспортировке и трансформировании неорганического фосфора, который играет решающую роль в обмене веществ и развитии растений, входит в состав макромолекул, таких как фосфолипиды, белки и нуклеиновые кислоты [2-4].

Цель исследования – изучить влияние дигидрокверцетина, солей меди и кадмия на активность кислой фосфатазы семян сои сорта Лидия.

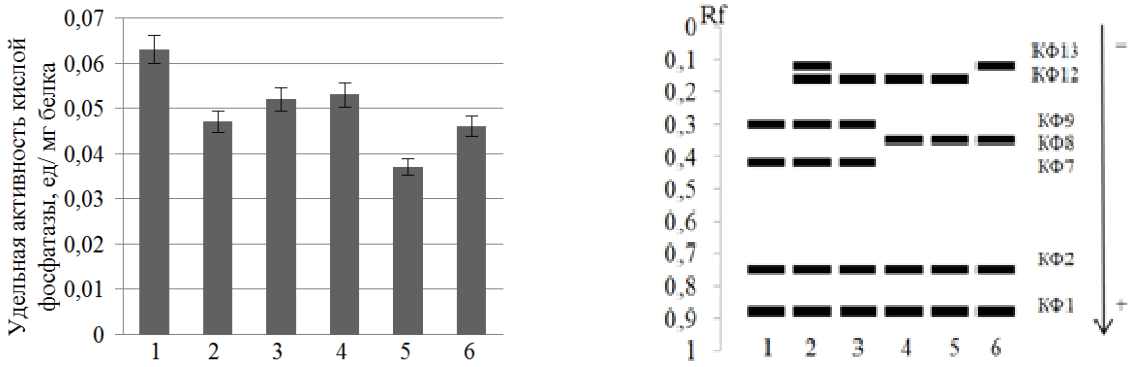
Материалом для исследований служили семена сои сорта Лидия (*Glycine max (L.) Merrill*). Растения выращивали в теплице, перед посадкой семена поверхностно стерилизовали в этаноле, промывали дистиллированной водой, затем высаживали в затемненные сосуды с почвой. Изучалось влияние сульфата меди(II) и сульфата кадмия. ТМ вносили в почву в концентрации в 2 раза превышающей ориентировочно-допустимую (4 мг/кг для кадмия и 264 мг/кг для меди). Контролем служили семена, выращенные без добавления солей ТМ. Для изучения действия ДГК семена обрабатывали 0.2% раствором препарата «ЭкоЛарикс», в котором действующим веществом является данный флавоноид.

Из исследуемого материала готовили экстракты белков, в которых определяли белок биуретовым методом. Удельную активность кислой фосфатазы определяли с *n*-нитрофенилфосфатом в качестве субстрата. Множественные формы ферментов выявляли методом электрофореза в 7.5%-ном полиакриламидном геле в щелочной буферной системе. Биохимические исследования проводили в двух биологических и трех аналитических повторностях. Статистическую обработку материала и расчет коэффициентов корреляций проводили по методу Плохинского [3].

Анализ активности кислой фосфатазы выявил в семенах культурной сои всех исследуемых образцов изменения удельной активности и электрофоретических спектров, а также установлены адаптивные формы фермента (КФ1 и КФ2).

В семенах сои, обработанных ДГК, удельная активность кислой фосфатазы уменьшается относительно контроля на 25% (рис. 1А) и соотносится с появлением двух дополнительных форм

фермента КФ12 и КФ13 (рис. 1Б). Данный факт, возможно, связан с усилением метаболических процессов сои при воздействии данного флавоноида, о чем и свидетельствует появление новых форм кислых фосфатаз.



А Б

Рис. 1. Удельная активность и схемы энзимограмм кислой фосфатазы семян сои сорта Лидия: 1 – контроль, 2 – ДГК, 3 – сульфат меди(II), 4 – сульфат меди + ДГК, 5 – сульфат кадмия, 6 – сульфат кадмия + ДГК; стрелка – направление электрофореза (от катода к аноду). Справа указана нумерация выявленных форм фермента.

Изучение влияния исследуемых солей ТМ на удельную активность кислой фосфатазы показало, что ТМ вызывают снижение удельной активности фермента относительно контроля (на 40% при влиянии сульфата кадмия и на 17% при влиянии сульфата меди(II)). Следует отметить, что при аддитивном влиянии ТМ и ДГК удельная активность кислой фосфатазы снижается относительно контроля (сульфат меди(II) + ДГК на 16%, сульфат кадмия + ДГК на 27%), что видимо, свидетельствует о важной роли фловоноида ДГК в регуляции активности кислых фосфатаз (рис. 1А).

Анализируя электрофоретические спектры кислых фосфатаз семян культурной сои, установлено, что при внесении в почву солей ТМ наблюдается появление новых множественных форм фермента: с сульфатом меди – КФ12, с сульфатом кадмия – КФ8 и КФ12. При аддитивном влиянии сульфата меди и ДГК также выявлена новая множественная форма КФ8, относительно образца с ТМ, причем данная форма встречается и при совместном влиянии сульфата кадмия и ДГК (рис. 1Б).

Таким образом, установлено, что обработка семян сои сорта Лидия ДГК, интоксикация солями меди и кадмия, а также аддитивное влияние ТМ и ДГК вызывает изменение удельной активности кислой фосфатазы. Появление новых множественных форм фермента, что возможно, свидетельствует о том, что именно эти формы участвуют в процессе адаптации растения к условиям среды.

Список литературы

1. Загоскина Н.В. Активные формы кислорода и антиоксидантная система растений / Н.В. Загоскина, Л.В. Назаренко // Вестник МГПУ. Серия «Естественные науки», 2016. – С. 9-23.

2. Иваченко Л.Е. Влияние условий выращивания на активность кислых фосфатаз амаранта. / Л.Е. Иваченко, И.А. Трофимцова, Д.К. Чернышук // Международный научно-исследовательский журнал, 2016. – № 11-2 (53). – С. 127-130.

3. Плохинский Н.А. Биометрия. / Н.А. Плохинский. Учебное пособие. 2-е изд. – М.: Изд-во Московского университета, 1970. – 146 с.

4. Partial purification and biochemical characterization of acid phosphatase from germinated mung bean (Vigna radiata) seeds. / Th. Surchandra, S.S. Roy, N.R. Singh, M.R. Sahoo, N. Prakash // African Journal of Biotechnology, 2012 – Vol.11(103). – P. 16777-16782.

УДК 544.15 + 544.18 + 547.451.5

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АЦЕТОФЕНОНА, 4-Cl-Ph-ЭТАНОНА И 4-F-Ph-ЭТАНОНА С АЦЕТИЛЕНОМ

Д.З. Абсалямов, В.Б. Орел
Иркутский государственный университет,
664003, Россия, Иркутск, ул. К. Маркса,1
e-mai: absolem@isu.ru

Проведено DFT исследование реакций С-винилирования ацетофенона, 4-Cl-Ph-этанона и 4-F-Ph-этанона ацетиленом и конкурирующего замещения S_NAr атомов F и Cl на соответствующий карбанион кетона. Различие барьеров реакций винилирования не превышает 1 ккал/моль, в тоже время барьеры замещения и С-винилирования в 4-Cl-Ph-этаноне близки, а для 4-F-Ph-этанона предпочтительнее S_NAr.

A DFT-study of the C-vinylation mechanism of acetophenone, 4-Cl-Ph-ethanone and 4-F-Ph-ethanone with acetylene and competing substitution of Cl and F atoms was carried out. The barriers differences of C-vinylation is about 1 kcal/mol. The barriers of the S_NAr and C-vinylation are similar for 4-Cl-Ph-ethanone, on the other hand for 4-F-Ph-ethanone the S_NAr is more preferable.

Проведено квантовохимическое B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* исследование реакции *C*-винилирования (рис. 1) ацетофенона, 4-Cl-Ph-этанона и 4-F-Ph-этанона ацетиленом, которая является лимитирующей стадией каскадных превращений образования 6,8-диокса-бицикло[3,2,1]октана (БЦО). Известно, что взаимодействие ацетофенона с ацетиленом приводит к количественному выходу БЦО (86%), в то время как для 4-хлор замещенного производного ацетофенона выход 6,8-диокса-бицикло[3,2,1]октана составляет лишь 15% [1], а для 4-фтор замещенного 11% [2].

В данной работе в рамках анионной модели помимо реагентов в расчет включалась в явном виде молекула воды, образующаяся при генерации исходного енолят-иона под действием супероснования KOH/DMSO. В рамках континуальной модели IEFPCM [3] (DMSO) методом B3LYP/6-31+G* проводилась оптимизация геометрии структур, соответствующих стационарным точкам сечений поверхности потенциальной энергии реакций. Дополнительная поправка на энергию сольватации оценивалась методом B3LYP/6-311++G** и электронная энергия уточнялась с использованием расширенного базисного набора методом B2PLYP/6-311+G** [4].

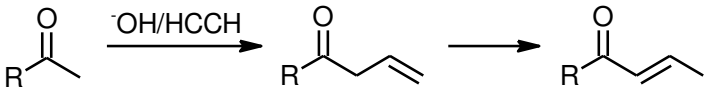


Рис. 1. Взаимодействие кетонов (R = Ph, 4-Cl-Ph, 4-F-Ph) с ацетиленом в суперосновных средах.

Анионная модель предсказывает АС-конформацию реагентов относительно друг друга в переходном состоянии *C*-винилирования также, как и более полная пентасольватная модель [5]. Структура комплексов на ППЭ реакции *C*-винилирования незначительно изменяется при переходе от ацетофенона к 4-Cl-Ph-этанону и 4-F-Ph-этанону, так, межатомные расстояния образующейся С-С связи в переходных состояниях различаются лишь на 0.016 Å и 0.008 Å (рис. 2) соответственно.

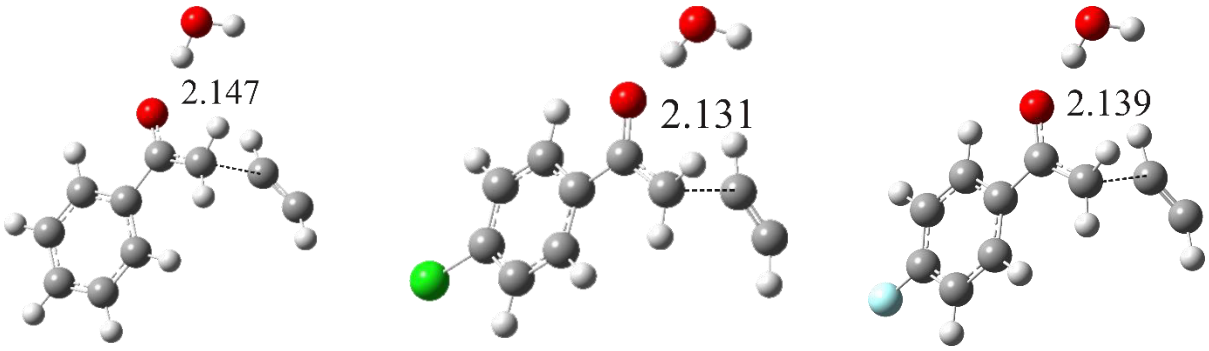
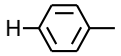
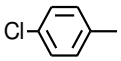
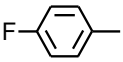


Рис. 2. Переходные состояния в реакции С-винилирования.

Винилирование ацетофенона ацетиленом осуществляется с активационным барьером $\Delta G^{\ddagger}$ = 24.2 ккал/моль и приводит к образованию β,γ-ненасыщенного кетона с понижением энтальпии

системы на ΔH = -19.2 ккал/моль. В случае 4-Cl-Ph-этанона барьер выше лишь на $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = +0.8 ккал/моль, а тепловой эффект ниже на 0.8 ккал/моль. Для фтор-замещенного кетона эти различия также невелики: активационный барьер увеличивается на $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = +0.4 ккал/моль, и несколько больше стабилизируется β,γ-ненасыщенный кетон, $\Delta\Delta H$ = -1.2 ккал/моль (табл. 1).

Таблица 1. Кинетические и термодинамические характеристики ($\Delta G^{\ddagger}$, ΔH, ккал/моль) реакций *C*-винилирования, изомеризации и конкурирующей реакции нуклеофильного замещения, рассчитанные от реагентов.

	C-винилирование		Изомеризация		S_NAr	
R	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH
	24.2	-19.2	14.6	-23.9	—	—
	25.0	-20.0	17.4	-22.9	24.2	-48.2
	24.6	-20.4	17.1	-23.5	21.8	-31.8

Этап каскадной сборки, следующий за *C*-винилированием, - изомеризация двойной связи - осуществляется с меньшими барьерами, $\Delta G^{\ddagger}$ не превышает 17.4 ккал/моль и приводит к более выгодным α,β-ненасыщенным кетонам. Так, для ацетофенона энергия системы понижается до ΔH = -23.9 ккал/моль, для 4-Cl-Ph-этанона это значение составляет ΔH = -22.9 ккал/моль, а для 4-F-Ph-этанона ΔH = -23.5 ккал/моль. Согласно полученным близким активационным барьерам нуклеофильного присоединения карбаниона кетона к молекуле ацетилена - лимитирующей стадии каскадных превращений - следует ожидать в одинаковых условиях синтеза практически равных выходов 6,8-диокса-бицикло[3,2,1]октанов, что противоречит результатам эксперимента.

В суперосновных средах наряду с реакцией *C*-винилирования возможно осуществление конкурирующей реакции нуклеофильного замещения S_NAr атома галогена [6], поэтому мы рассмотрели замещение атомов хлора и фтора карбанионами 4-Cl-Ph-этанона и 4-F-Ph-этанона (рис. 3).

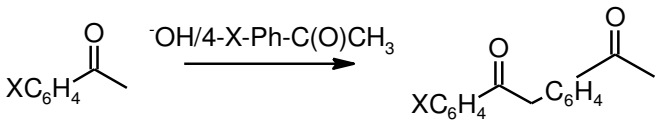


Рис. 3. Нуклеофильное замещение S_NAr в алкилгалогенарил кетонах (X = F, Cl).

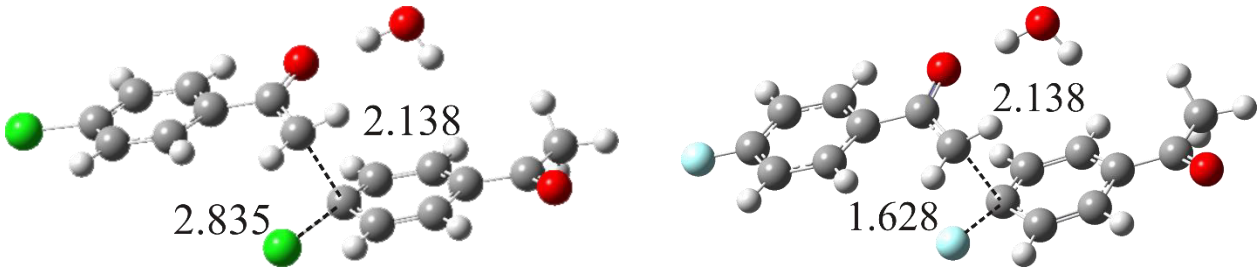


Рис. 4. Переходные состояния реакции нуклеофильного замещения S_NAr.

Было показано, что нуклеофильное замещение атома хлора карбанионом 4-Cl-Ph-этанона осуществляется с активационным барьером $\Delta G^{\ddagger}$ = 24.2 ккал/моль, что ниже барьера реакции *C*-винилирования на $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = -0.8 ккал/моль, а образующийся при этом 2-(4-ацетофенил)-1-(4-хлорфенил)этанон оказывается значительно более устойчив, чем соответствующий α,β-ненасыщенный кетон на $\Delta\Delta H$ = -25.3 ккал/моль (табл. 1).

Замещение в 4-F-Ph-этаноне осуществляется легче, активационный барьер составляет $\Delta G^{\ddagger}$ = 21.8 ккал/моль, что существенно меньше барьера C-винилирования ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = -2.8 ккал/моль). Образование 2-(4-ацетофенил)-1-(4-фторфенил)этанона сопровождается понижением энтальпии

системы на ΔH = -31.8 ккал/моль. По сравнению с соответствующим α,β-ненасыщенным кетоном это выгоднее на $\Delta\Delta H$ = -8.3 ккал/моль (табл. 1).

Экспериментально наблюдаемый незначительный выход 6,8-диокса-бицикло[3,2,1]октанов из 4-Cl-Ph-этанона и тем более из 4-F-Ph-этанона по данным квантовохимических расчетов может быть объяснен термодинамической и кинетической предпочтительностью конкурирующей реакции нуклеофильного замещения атома галогена на соответствующий карбанион кетона.

Работа выполнена на основе экспериментальных исследований акад. Б.А. Трофимова, д-ра хим. наук. Е.Ю. Шмидт, под руководством д-ра хим. наук, проф. Н.М. Витковской в рамках госзадания Минобрнауки № 4.1671.2017/4.6, и поддержана грантом РФФИ № 18-0300573-а.

Список литературы

1. One-pot assembly of 7-methylene-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes, congeners of frontalin, from ketones and acetylene / B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt, I.A. Ushakov, A.I. Mikhaleva, N.V. Zorina, N.I. Protsuk, E.Y. Senotrusova, E.V. Skital'Tseva, O.N. Kazheva, G.G. Alexandrov, O.A. Dyachenko // European J. Org. Chem. – 2009. – N. 30. – P. 5142-5145.
2. Decorated Cyclopentadienes from Acetylene and Ketones in Just Two Steps / E.Y. Schmidt, I.A. Bidusenko, I.A. Ushakov, A.V. Vashchenko, B.A. Trofimov // Org. Lett. – 2017. – V. 19, N. 12. – P. 3127-3130.
3. Tomasi, J. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level / J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 1999. – V. 464, N. 1-3. – P. 211-226.
4. Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation / S. Grimme // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124, N. 3. – P. 034108.
5. Nucleophilic Addition of Ketones To Acetylenes and Allenes: A Quantum-Chemical Insight / N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychev, A.S. Bobkov, V.B. Orel, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82, N. 23. – P. 12467-12476.
6. Base-promoted nucleophilic fluoroarenes substitution of C–F bonds / J. Su, Q. Chen, L. Lu, Y. Ma, G.H.L. Auyoung, R. Hua // Tetrahedron. – 2018. – V. 74, N. 2. – P. 303-307.

УДК 544.723.23

АДСОРБЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ПИРОКАТЕХИНА НА ПОВЕРХНОСТИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.О. Гоголишвили, В.Ю. Гусев
Филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук «Институт технической химии УрО РАН», Россия, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3.
e-mail: viktoria.gogolishvili@yandex.ru

Изучена адсорбция тиазолилазопирокатехина (ТАП) и бензтиазолилазопирокатехина (БеТАП) на поверхности сульфидной медно-никелевой руды с целью определения механизма взаимодействия реагентов с рудой в процессе флотации. Рассчитаны константы сорбции исследуемых соединений.

The adsorption of thiazolylazocatechol (TAC) and benzthiazolylazocatechol (BeTAC) on the surface of copper-nickel sulfide ore in order to determine the mechanism of interaction of the reagents with the ore in the flotation process was studied. The sorption constants of these compounds were calculated.

В процессах флотационного обогащения руд цветных металлов происходит адсорбция собирателя на их поверхности. Его структура определяет механизм сорбции. Наличие у собирателя функциональных групп, способных вступать в реакции с катионами металлов, находящихся на поверхности руды, вызывает его хемосорбцию, а присутствие в его структуре непредельных связей или гетероатомов с неподелёнными электронными парами позволяет ему за счёт физического взаимодействия закрепляться на поверхности минералов цветных металлов, что приводит к увеличению гидрофобности последних и созданию условий для их флотационного обогащения. Понимание механизма адсорбции собирателя на поверхности руды необходимо для управления флотационным процессом. Оно также может помочь установить зависимость эффективности извлечения цветных металлов от его структуры.

В работе изучен механизм адсорбции и рассчитаны константы сорбции Генри двух гетероциклических азопроизводных пирокатехина (рис. 1).

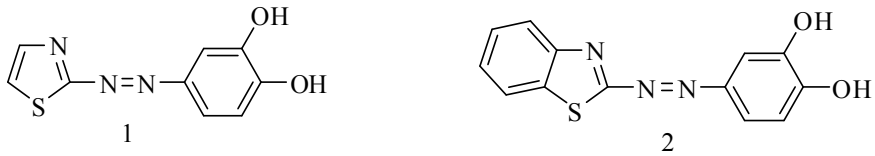


Рис. 1. Структурные формулы ТАП (1) и БеТАП (2).

Исследование адсорбции реагентов осуществляли путём встряхивания навески руды со щелочным раствором реагента и последующим измерением его концентрации. Выбор растворителя обусловлен процессом флотации. Изучение десорбции проводили с той же навеской руды, при этом раствор после адсорбции разбавляли раствором щелочи такой же концентрации, не содержащим реагента. Его объём был равен объёму аликвоты, взятой для определения констант адсорбции. После десорбции определяли содержание реагента в растворе.

При физической адсорбции степень поглощения реагента зависит от его концентрации в растворе независимо от того, каким путём получена эта концентрация – путём перехода от низких концентраций к более высоким или наоборот, так как адсорбционный процесс является обратимым. В этом случае изотермы адсорбции и десорбции совпадают. В случае хемосорбции, когда образуется поверхностное соединение за счет связи реагент – металл, изотермы совпадать не будут.

Изотермы адсорбции и десорбции реагентов сульфидной медно-никелевой рудой (рис. 2, 3) совпадают, что позволяет сделать вывод о физическом характере адсорбции азосоединений на этой руде.

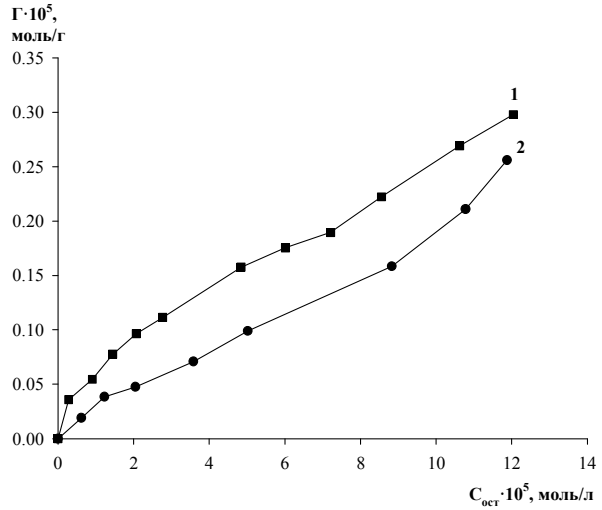


Рис. 2. Изотермы адсорбции реагентов: **1** – БеТАП, **2** – ТАП.

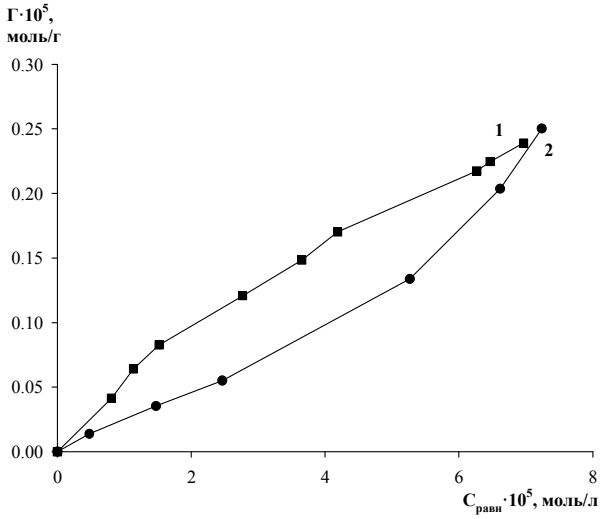


Рис. 3. Изотермы десорбции реагентов: **1** – БеТАП, **2** – ТАП.

Для БеТАП получена прямолинейная зависимость в координатах $C_{ост}/Г = f(C_{ост})$, где $C_{ост}$ – остаточная концентрация реагента (моль/л); Г – адсорбция (моль/г) (рис. 4). Это позволяет применить теорию Лэнгмюра и рассчитать предельную адсорбцию ($Г_\infty$) и константу адсорбции ($К_л$).

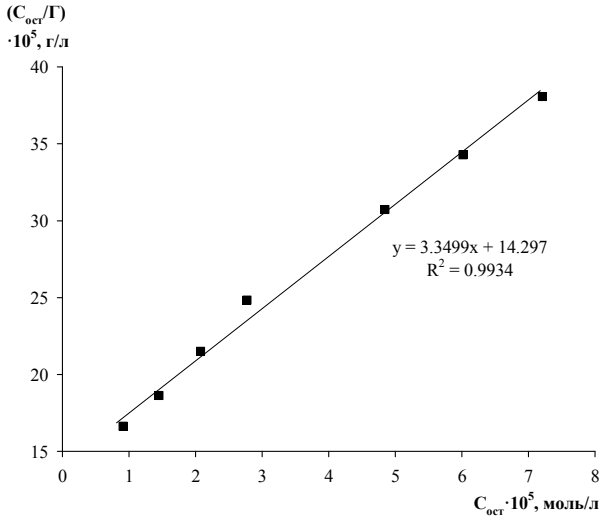


Рис. 4. Прямолинейная изотерма адсорбции БеТАП в координатах Лэнгмюра.

Адсорбция ТАП не описывается линейной изотермой в координатах Лэнгмюра. В этом случае при малых концентрациях количество сорбировавшегося реагента пропорционально его концентрации, поэтому расчёт константы адсорбции можно производить, используя уравнение Генри для изотермы адсорбции (рис. 5) [1].

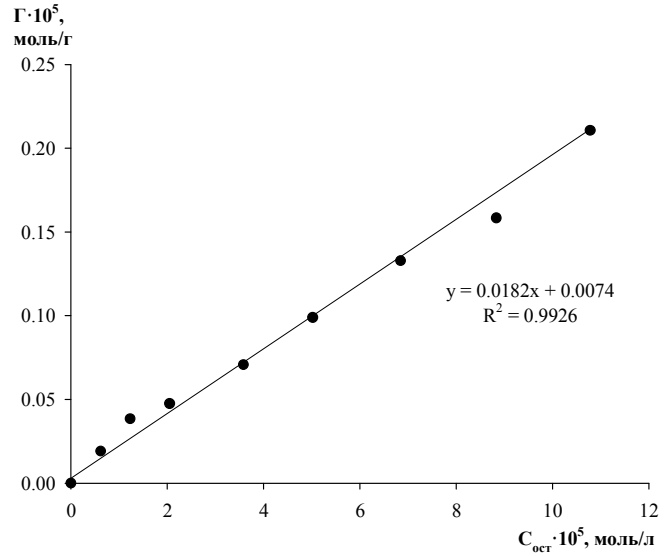


Рис. 5. Зависимость адсорбции ТАП от его остаточной концентрации.

Для того чтобы сравнить адсорбцию исследованных реагентов, константа адсорбции, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра ($К_л$) для БеТАП, была пересчитана в константу адсорбции по уравнению Генри ($К_г$) с использованием следующего уравнения [1]:

$$К_г = К_л Г_\infty$$

По полученным результатам (табл. 1) видно, что адсорбция уменьшается при переходе от БеТАП к ТАП.

Таблица 1. Значения констант адсорбции изотерм Лэнгмюра ($К_л$), Генри ($К_г$) и предельной адсорбции $Г_\infty$.

Реагент	**$Г_\infty$**	**$К_л$**	**$К_г$**
БеТАП	$2.99 \cdot 10^{-6}$	$2.34 \cdot 10^{4}$	0.0699
ТАП	-	-	0.0182

Исходя из этого, можно предположить, что степень адсорбции азосоединений определяется числом ароматических колец в соединении.

Работа выполнена при поддержке гранта № 17-03-00727 а.

Список литературы

1. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.:Химия, 1970. – Т. 1. – 592 с.

УДК 547:546.98:541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ХЕКА С АНГИДРИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФИНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Н.А. Лагода, Е.В. Ярош, Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт
Иркутский Государственный Университет,
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1
e-mail: nalagoda@yandex.ru

Установлена зависимость дифференциальной селективности конкурентной реакции Хека с ангидридами ароматических кислот от природы катиона и аниона присутствующей в каталитической системе соли при использовании фосфинсодержащих каталитических систем. Полученные данные указывают на анионную природу активных в катализе комплексов.

Differential selectivity in the competitive Heck reaction with aromatic carboxylic anhydrides has been found to depend on the nature of both the cation and anion of an added salt when phosphine-containing catalytic systems were used. The obtained data suggest the anionic nature of complexes active in catalysis.

Реакция арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот с использованием катализаторов на основе палладия является перспективной с точки зрения тонкого органического синтеза модификацией хорошо известной реакции Хека (Рис. 1). Очевидным преимуществом такого способа ее осуществления является отсутствие необходимости применения основания, а также возможность превращения побочно образующейся ароматической кислоты в ее ангидрид. Однако на сегодняшний день в литературе практически отсутствуют примеры систематических исследований механизма этой реакции. В частности, открытым остается принципиально важный вопрос о природе активного катализатора.

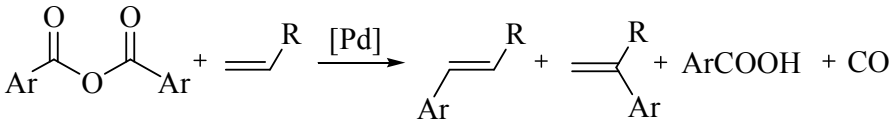


Рис. 1 Реакция арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот [1].

Следует отметить, что ранее нами при помощи методов, базирующихся на измерении дифференциальной селективности, было показано, что анионные комплексы Pd(0) и Pd(II) являются каталитически активными в реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот с использованием «безлигандной» (т.е. без добавок фосфиновых или иных органических лигандов) каталитической системы на основе палладия [2].

В литературе для классической реакции Хека с арилгалогенидами на основании модельных экспериментов с применением фосфинсодержащих комплексов палладия были также высказаны предположения об анионном характере активных в катализе частиц [3-5]. Однако следует отметить, что прямой перенос данных о состоянии палладия в модельных экспериментах на реальные каталитические процессы не является корректным, поскольку модельные эксперименты проходят в условиях исключения тех или иных реагентов и/или при низких соотношениях субстрат-катализатор. Поэтому нами была поставлена задача исследовать природу истинного катализатора с применением методов, базирующихся на измерениях дифференциальной селективности, в реакции Хека с ангидридами ароматических кислот в реальных фосфинсодержащих каталитических системах.

Нами было проведено три типа экспериментов: в «безлигандных условиях» (т.е. без использования добавок фосфина), с фосфиновым комплексом, формируемым in situ из $PdCl_2$ и PPh_3, а также с заранее полученным фосфиновым комплексом $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ в условиях конкуренции пары алкенов (Рис. 2). При этом в каталитической системе всегда присутствовала добавка неорганической соли (LiCl).

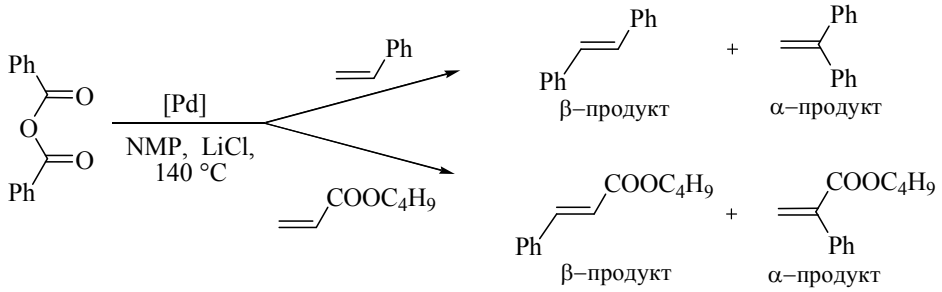


Рис. 2. Конкурентное арилирование стирола и бутилакрилата ангидридом бензойной кислоты.

Величина дифференциальной селективности конкурентных реакций оценивалась при помощи построения фазовых траекторий реакций, которые представляют собой зависимость выходов продуктов конкурирующих реакций друг от друга. Тангенс угла наклона касательной к фазовой траектории характеризует отношение скоростей конкурирующих реакций, напрямую связанное с дифференциальной селективностью [6]. Фазовые траектории, построенные в координатах «сумма выходов бутилового эфира 2-фенилакриловой кислоты (α-продукт) и бутилциннамата (β-продукт) – сумма выходов 1,1-дифенилэтилена (α-продукт) и стильбена (β-продукт)», во всех перечисленных условиях совпадали (Рис. 3). Следовательно, значение дифференциальной селективности не изменялось, что указывает на неизменность природы каталитически активных соединений, формирующихся при использовании как «безлигандной» каталитической системы, так и системы содержащей фосфин.

Рис. 3. Фазовые траектории конкурентного арилирования стирола и бутилакрилата ангидридом бензойной кислоты в присутствии 0.25 ммоль LiCl при использовании различных предшественников: 0.04 ммоль $PdCl_2$(♦); 0.04 ммоль $PdCl_2$ и PPh_3 (Δ); 0.04 ммоль $PdCl_2$ и 0.08 ммоль PPh_3 (□); 0.04 ммоль $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (●).

Так как для «безлигандной» реакции Хека с ангидридами ароматических кислот ранее было показано, что природа используемой в системе соли оказывала влияние на значение дифференциальной селективности [2], нами были проведены эксперименты в условиях конкуренции алкенов в присутствии фосфинсодержащих предшественников катализатора при варьировании природы используемой соли. По результатам анализа фазовых траекторий были обнаружены те же закономерности, что и в случае использования «безлигадной» каталитической системы – дифференциальная селективность зависела от природы и аниона, и катиона используемой соли (Рис. 4). Влияние природы аниона соли указывает на его вхождение в состав активных Pd комплексов, участвующих в стадии, где происходит конкуренция алкенов. А зависимость величины дифференциальной селективности при варьировании природы катиона соли, не способного напрямую координироваться с Pd центром, свидетельствует об анионной природе активных палладиевых интермедиатов, образующих с катионами тесные ионные пары в ходе реакции.

Рис. 4 Фазовые траектории конкурентного арилирования стиролом и бутилакрилатом ангидрида бензойной кислоты при варьировании природы соли и используемого предшественника катализатора: 0.25 ммоль LiCl: 0.04 ммоль $PdCl_2$ (◊); 0.04 ммоль $PdCl_2$ и PPh_3 (Δ); 0.04 ммоль $PdCl_2$ и 0.08 ммоль PPh_3 (□); 0.04 ммоль $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (○); 0.25 ммоль NaCl: 0.04 ммоль $PdCl_2$(■); 0.04 ммоль $PdCl_2$ и PPh_3 (▲): 0.04 ммоль $PdCl_2$ и 0.08 ммоль PPh_3(●); 0.04 ммоль $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (♦); 0.25 ммоль NaBr: 0.04 ммоль $PdCl_2$ (×); 0.04 ммоль $PdCl_2$ и 0.08 ммоль PPh_3 (+).

Представленные данные также указывают на отсутствие влияния добавляемого в систему PPh_3 на наблюдаемую величину дифференциальной селективности. Поскольку, в отличие от каталитической активности, дифференциальная селективность определяется исключительно природой (а не концентрацией) активного катализатора, полученные данные позволяют сделать вывод об одинаковой природе каталитически активных частиц. То есть наиболее вероятно PPh_3 не входит в состав каталитически активных соединений и реакция катализируется анионными «безлигандными» Pd комплексами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-33-00362.

Список литературы

1. Heck Reactions without Salt Formation: Aromatic Carboxylic Anhydrides as Arylating Agents / M.S. Stephan [et al] // Angew. Chem. Int. Ed. - 1998. - V. 37, N. 5. - P. 662-664.

2. Direct Kinetic Evidence for the Active Anionic Palladium(0) and Palladium(II) Intermediates in the Ligand-Free Heck Reaction with Aromatic Carboxylic Anhydrides / A.F. Schmidt [et al.] // Organometallics. – 2017. – V. 36, N. 17. – P. 3382-3386.

3. Evidence for the Ligation of Palladium(0) Complexes by Acetate Ions: Consequences on the Mechanism of Their Oxidative Addition with Phenyl Iodide and $PhPd(OAc)(PPh_3)_2$ as Intermediate in the Heck Reaction / C. Amatore [et al.] // Organometallics. – 1995. – V. 14, N. 12. – P. 5606-5614.

4. Amatore C. Mechanistic and Kinetic Studies of Palladium Catalytic Systems / C. Amatore, A. Jutand // J. Organomet. Chem. – 1999. – V. 576, N. 1-2. – P. 256-278.

5. Carrow B.P. Ligandless, Anionic, Arylpalladium Halide Intermediates in the Heck Reaction / B.P. Carrow, J.F. Hartwig // J. of Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, N. 1. – P. 79-81.

6. Schmidt A.F. Differential Selectivity Measurements and Competitive Reaction Methods as Effective Means for Mechanistic Studies of Complex Catalytic Reactions / A.F. Schmidt, A.A. Kurokhtina, E.V. Larina // Catal. Sci. Technol. – 2014. – V. 4, N. 10. – P.3439-3457.

УДК 544.228

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА СОСТАВА $Bi_3A_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (A=Bi, Yb)

А.В. Митрофанова[1], Е.А. Фортальнова[1,2], М.Г. Сафроненко[1], Е.Д. Политова[2]

[1] *Российский университет дружбы народов,*
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

[2] *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,*
Россия, 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6

e-mail: chemistann@gmail.com

Исследовано фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов $Bi_3A_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (A=Bi, Yb) с y = 0.0 – 1.0 (Δy = 0.2). Установлено, что полученные фазы с $0.0 \le y \le 0.4$ кристаллизуются в ромбической сингонии. С ростом y увеличивается объем их элементарной ячейки, при этом температура сегнетоэлектрического фазового перехода понижается.

The phase formation and physicochemical properties of $Bi_3A_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (A=Bi, Yb) solid solutions with y = 0.0 - 1.0 (Δy = 0.2) were studied. It was found that obtained phases with $0.0 \le y \le 0.4$ are orthorhombic. When y increases, the unit cell volume of solid solutions increases, while the temperature of the ferroelectric phase transition decreases.

Сегнетомагнетики (мультиферроики) – это материалы, для которых характерно сосуществование в одной и той же фазе одновременно магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения в определенном диапазоне температур. Интерес к исследованию таких материалов связан с широкой областью их возможного применения [1].

В последние годы соединения на основе фаз Ауривиллиуса активно изучаются в связи с возможным созданием на их основе мультиферроиков. Структура фаз Ауривиллиуса $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ представляет собой заряженные чередующиеся слои $(Bi_2O_2)^{2+}$ и перовскитоподобные блоки, состоящие из *m* слоев $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. Значения *m* характеризуют структуры с различным числом чередующихся слоев в пределах одного перовскитоподобного блока. Фаза $Bi_5FeTi_3O_{15}$ относится к структурам Ауривиллиуса с $m = 4$. Слоистый феррит титанат висмута неоднократно привлекал внимание ученых и достаточно подробно изучался [2-5]. При температуре Кюри (~730 °C) происходит изменение симметрии элементарной ячейки $Bi_5FeTi_3O_{15}$ от ромбической (A21am) к тетрагональной (I4 / mmm) [2].

Как показано в ряде работ [6,7], замещения атомов в позициях висмута и титана существенно влияют на электрофизические характеристики керамик, а также их термическую устойчивость, что важно для практического применения фаз Ауривиллиуса [8]. Кроме того, в зависимости от замещающего катиона и его содержания в образце температура Кюри также может изменяться в широких пределах. Таким образом, исследование влияния катионных замещений в структуре фаз Ауривиллиуса играет важную роль при разработке материалов для различного технологического применения и актуально, как с практической, так и теоретической точек зрения. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния катионных замещений в кристаллической структуре $Bi_5FeTi_3O_{15}$.

Синтез твердых растворов $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BFTNb) и $Bi_3Yb_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BYbFTNb) проводили по керамической технологии из оксидов висмута(III), титана(IV), железа(III), ниобия(V) и иттербия(III). Для получения образцов использовали два типа термообработки: муфельный и микроволновый. Фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов исследовали методами РФА (ДРОН-3 и ДРОН-7, $\lambda Cu_{K\alpha} = 1.54056$ Å), ДТА (SDT Q–600, ΔT = 20–1100 °C, $\upsilon = 10$ град/мин), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700, 4000–400 $см^{-1}$, НПВО (Pike), алмаз) и диэлектрической спектроскопии (HP 4284A, ΔT = 25–1000°, f = 100 Гц – 1 МГц (1 В), Ag-электроды).

Кривые ДТА гомогенизированных неотожжённых стехиометрических смесей исходных оксидов имеют схожий вид (рис. 1, 2). На кривых проявляются несколько эндотермических эффектов независимо от состава смесей. Эндоэффект при ~730 ºС соответствует полиморфному превращению $\alpha\text{-}Bi_2O_3 \rightarrow \delta\text{-}Bi_2O_3$. В диапазоне температур 800–900 ºС наблюдается серия термических эффектов, сопровождающих взаимодействие исходных компонентов и формирование твердых растворов. Эндотермические эффекты при температуре выше 900 ºС

связаны с плавлением образовавшихся фаз. Видно, что при увеличении содержания оксида ниобия(V) в составе образцов температура плавления понижается.

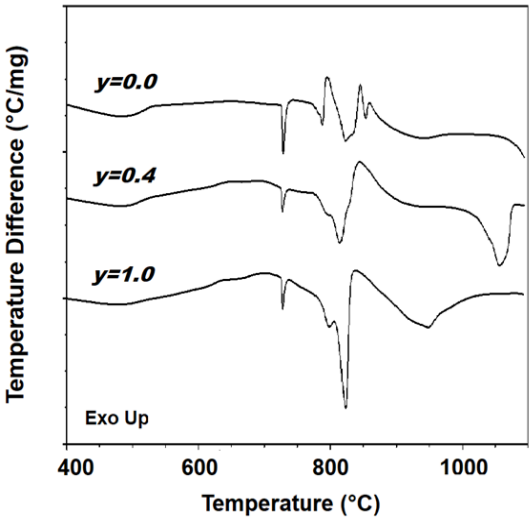


Рис. 1. Кривые ДТА исходных стехиометрических смесей системы BFTNb

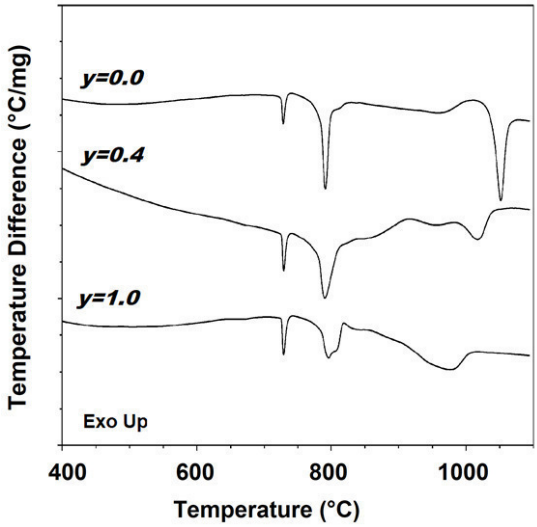


Рис. 2. Кривые ДТА исходных стехиометрических смесей системы BYbFTNb

Таким образом, для получения твёрдых растворов $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BFTNb) и $Bi_3Yb_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BYbFTNb), а также исследования их фазообразования, были выбраны следующие условия синтеза (табл. 1).

Таблица 1. Условия синтеза образцов BFTNb и BYbFTNb.

$Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BFTNb)		$Bi_3Yb_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (BYbFTNb)	
Муфельная печь	Микроволновая печь	Муфельная печь	Микроволновая печь
T_1 = 800 ºC (6 часов) T_2 = 900 ºC (6 часов)	T = 850 ºC (3 часа)	T_1 = 800 ºC (6 часов) T_2 = 900 ºC (6 часов) T_3 = 1020 ºC (6 часов)	T_1 = 800 ºC (2 часа) T_2 = 1000 ºC (3 часа)

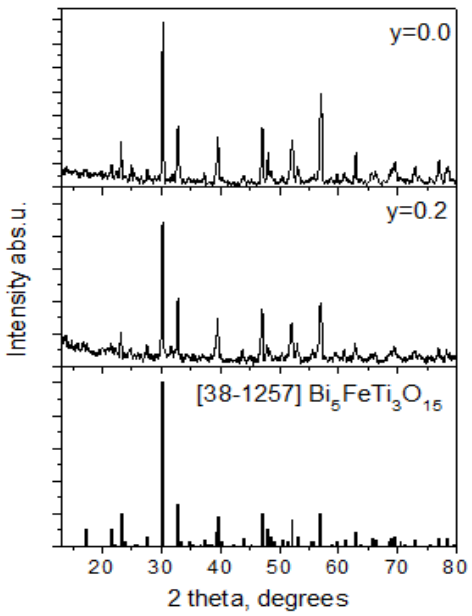


Рис. 3. Дифрактограммы BFTNb после отжига в муфельной печи при T_2 = 900 °C (6 ч)

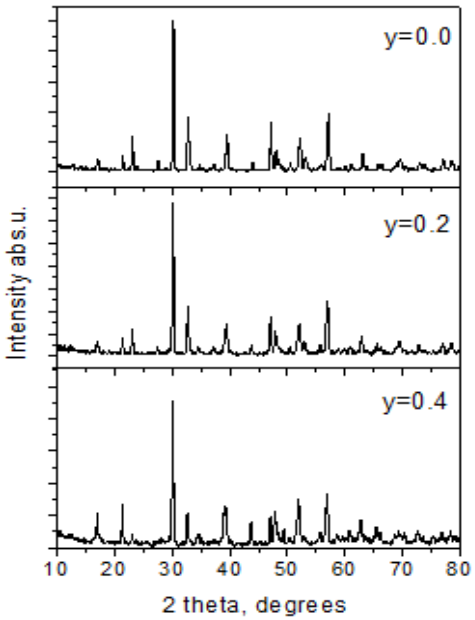


Рис. 4. Дифрактограммы BFTNb после отжига в микроволновой печи при T = 850 °C (3 ч)

Результаты РФА образцов BFTNb показали, что после первой стадии отжига при T_1 = 800 °C состав всех образцов изученного ряда характеризуется идентичным набором фаз: $Bi_5FeTi_3O_{15}$, $Bi_{12}TiO_{20}$, $BiFeO_3$, $Bi_2Fe_4O_9$. В образцах с $0.2 \le y \le 0.6$ установлено также присутствие фазы ниобата феррита висмута.

Фазовый анализ образцов BFTNb после отжига при T_2 = 900 °C в муфельной печи, показал, что для составов с $0.0 \le y \le 0.2$ фазообразование твёрдых растворов со структурой слоистого перовскита на основе $Bi_5FeTi_3O_{15}$ завершилось (рис. 3). В образце с $y = 0.4$ помимо фазы твердого раствора на основе $Bi_5FeTi_3O_{15}$ присутствует примесная фаза ниобата феррита висмута в следовых количествах. Микроволновый отжиг приводит к завершению формирования фазы $Bi_5FeTi_3O_{15}$ в образце с $y = 0.4$ уже при 850 ºС. Составы BFTNb с $0.6 \le y \le 1.0$ при любом типе отжига характеризовались многофазностью. Таким образом, область гомогенности твердых растворов BFTNb составляет $0.0 \le y \le 0.4$.

С ростом y на дифрактограммах BFTNb с $0.0 \le y \le 0.4$ наблюдается смещение рефлексов в сторону меньших углов, что указывает на увеличение объема элементарной ячейки. Данное изменение связано с большим средним ионным радиусом замещающих катионов (Fe^{3+}, Nb^{5+}) по сравнению с радиусом Ti^{4+}. Анализ дифрактограмм BFTNb с $0.0 \le y \le 0.4$ показал, что фазы кристаллизуются в ромбической сингонии.

Исследования температурного поведения кристаллической структуры BFTNb с $0.0 \le y \le 0.4$ подтвердили данные РФА о её принадлежности к низкому классу симметрии (рис. 5). На кривых ДТА твердых растворов BFTNb проявляются обратимые аномалии, температура проявления которых понижается с ростом y. Данные аномалии сопровождаются температурным гистерезисом (~8°), что свидетельствует о происходящем структурном фазовом переходе I рода с изменением симметрии кристаллической структуры с ромбической на тетрагональную.

Данные ИК-спектроскопии также согласуются с результатами РФА и подтверждают предположение о формировании в образцах BFTNb твёрдых растворов с ромбическим типом искажения кристаллической структуры (рис. 6). Проявляющиеся в спектрах широкие полосы поглощения относятся к валентным (~850–750 $см^{-1}$) и деформационным (~650–500 $см^{-1}$) колебаниям связей в октаэдрах MeO_6, где Me = Fe^{3+}, Ti^{4+}, Nb^{5+}. Смещение максимумов полос поглощения в низкочастотную область с ростом y обусловлено увеличением длин связей Me – O при увеличении среднего ионного радиуса в перовскитных блоках. Это подтверждает данные РФА об увеличении объема элементарной ячейки BFTNb.

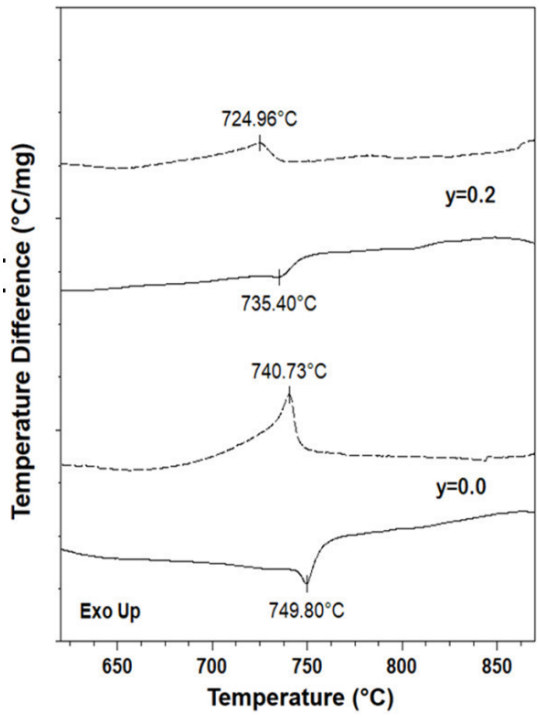


Рис. 5. Кривые ДТА $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ на нагревании (—) и охлаждении (- -)

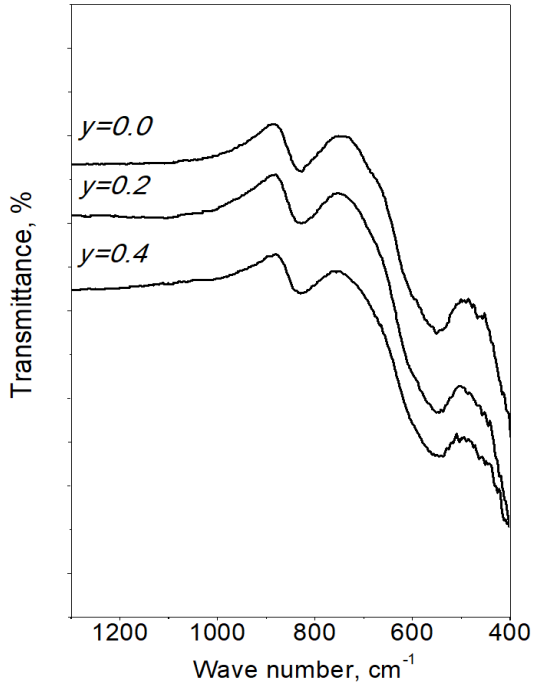


Рис. 6. ИК-спектры $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ $0.0 \le y \le 0.4$

Таким образом, в результате проведенного исследования изучено фазообразование твердых растворов $Bi_3A_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ (A=Bi, Yb) в ходе твердофазного синтеза. Выявлено, что термическая устойчивость образцов систем BFTNb и BYbFTNb понижается с ростом y.

Установлена область гомогенности твердых растворов $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ и изучены физико-химические свойства фаз с $0.0 \le y \le 0.4$, кристаллизующихся в ромбической сингонии. Показано, что увеличение содержания катионов Fe^{3+}, Nb^{5+} приводит к возрастанию объема элементарной ячейки твердых растворов и понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00782А).

Список литературы

1. Рабе К.М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. / К.М. Рабе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 440 с.

2. Structure and multiferroic properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ thin films prepared by the sol–gel method. / J.-J. Ji, H. Sun, X.-Y. Mao, W. Wang, X.-B. Chen // J Sol-Gel Sci Technol. – 2012. – Vol. 61. – P. 328-331.

3. Dielectric Properties of IronContaining Bismuth Titanate Solid Solutions with a Layered Perovskite Structure. / M.S. Shashkov, O.V. Malyshkina, I.V. Piir, M.S. Koroleva // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57, No. 3. – P. 518-521.

4. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $Bi_4Ti_3O_{12}$–$BiFeO_3$. / Н.А. Ломанова, М.И. Морозов, В.Л. Уголков, В.В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2006. – Т.42, № 2. – С. 1-7.

5. Magnetic properties and magnetoelectric coupling enhancement in $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ ceramics. / T. Pikula, J. Dzik, P. Guzdek, V.I. Mitsiuk, Z. Surowiec, R. Panek, E. Jartych // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 11442-11449.

6. Gil Novoa O.D. Synthesis, structural, magnetic and ferroelectric characterization of biferroic $Bi_3R_2FeTi_3O_{15.}$ / Gil Novoa O.D., Landínez Te´llez D.A., J. Roa-Rojas // Revista Mexicana de Física. – 2012. – S 58, № 2. – P 77-80.

7. Кристаллическая структура и диэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса $A_{0.5}Bi_{4.5}B_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ (A = Na, Ca, Sr, Pb; B = Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Ga). / В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева, К.Г. Абдулвахидов, С.И. Шевцова // Физика твёрдого тела. – 2014. – Т. 56, №. 8. – С. 1504-1510.

8. Ломанова Н.А. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе Bi_2O_3-Fe_2O_3-TiO_2. / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА. – 2011. – Т.2, № 3. – С. 93-101.

УДК.544.77.051.62

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛПОЛИГЛЮКОЗИДОВ

Е.П. Панкова, А.П. Дремук
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
e-mail: pankovakatya@mail.ru

С использованием тензиометрического метода исследованы особенности поведения водных растворов бинарных и тройных смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды с различной длиной углеводородного радикала. Рассчитаны параметры взаимодействия и установлено явление синергизма в смесях ПАВ.

The specific behavior of aqueous solutions of binary and ternary surfactant mixtures including alkylpolyglucosides with different lengths of hydrocarbon radical has been studied using the tensiometric method. The interaction parameters in surfactant mixtures have been calculated. The phenomenon of synergism in surfactant mixtures was revealed.

Одно из перспективных направлений коллоидной химии – исследование смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ), поскольку они обладают рядом ценных свойств с точки зрения их применения в промышленности [1-3]. Эффективность использования смесей ПАВ связана также с проблемами защиты окружающей среды. В связи с этим актуальной задачей является изучение коллоидно-химических свойств смесей поверхностно-активных веществ, содержащие так называемые «зеленые» ПАВ. К ним относят алкилполиглюкозиды (АПГ) – биоразлагаемые неионогенные ПАВ (НПАВ), получаемые из природного возобновляемого сырья [4,5].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процессов мицеллобразования в водных растворах смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды с различной длиной алкильного радикала: каприлил/каприл глюкозида (R=8÷10), децил глюкозида (R=10) и лаурил глюкозида (R=12), а также анионное ПАВ (АПАВ) – лаурилсульфат натрия и амфотерное ПАВ (АмПАВ) – кокамидопропилбетаин. Смеси рассматривались в следующих соотношениях: АПАВ/АмПАВ (1/2), НПАВ/АПАВ (5/1), НПАВ/АмПАВ (5/2), НПАВ/АПАВ/АмПАВ (5/1/2).

Экспериментальные значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) водных растворов ПАВ определяли, как концентрацию, соответствующую излому на изотерме поверхностного натяжения, полученной тензиометрическим методом (табл. 1-3).

Таблица 1. ККМ индивидуальных ПАВ.

ПАВ	ККМ
каприлил/каприл глюкозид	4.99
децил глюкозид	0.81
лаурил глюкозид	0.58
лаурилсульфат натрия	8.12
Кокамидопропилбетаин	2.13

Как видно из таблицы 1, для АПГ с увеличением длины алкильного радикала значение ККМ уменьшается, что связано с понижением энергии Гиббса системы в результате мицеллообразования.

Для бинарных смесей проводили оценку параметров взаимодействия молекул ПАВ (табл. 2) с использованием термодинамического подхода Рубина [6]:

$$\frac{(x_1^M)^2 \ln(\alpha C_{12}^M / C_1^M x_1)}{(1-x_1^M)^2 \ln[(1-\alpha) C_{12}^M / (1-x_1^M) C_2^M]} = 1, \quad (1)$$

$$\beta_m = \frac{\ln(\alpha C_{12}^M / C_1^M x_1)}{(1-x_1^M)^2}, \quad (2)$$

где α – мольная доля $ПАВ_1$ в смешанном растворе;

x_1^M – мольная доля $ПАВ_1$ в смешанной мицелле;

C_{12}^M, C_1^M, C_2^M – мольные концентрации $ПАВ_{1,2}$ и их смеси, соответствующие ККМ.

Синергизм в смесях ПАВ проявляется в том, что величина поверхностного натяжения (или ККМ) достигается при меньших концентрациях, чем это было бы при идеальном смешении

компонентов. Критерием синергизма при мицеллообразовании является выполнение двух условий:

$$\beta_m < 0 \quad (3)$$

$$|\beta_m| > \left|\ln \frac{C_1^M}{C_2^M}\right| \quad (4)$$

Таблица 2. ККМ и параметры взаимодействия в бинарных смесях ПАВ.

ПАВ	АПАВ		АмПАВ	
	ККМ	β_m	ККМ	β_m
каприлил/каприл глюкозид	3.67	-2.36	2.26	-1.86
децил глюкозид	0.66	-4.17	0.76	-1.63
лаурил глюкозид	0.48	-4.46	0.48	-2.74

Для исследованных бинарных смесей ПАВ параметры взаимодействия отрицательны, что свидетельствует о большем притяжении разнотипных молекул ПАВ при образовании смешанных мицелл по сравнению с притяжением однотипных ПАВ в мицелле, причем в случае смесей НПАВ/АПАВ наблюдается тенденция к увеличению абсолютного значения параметра взаимодействия с увеличением углеводородного радикала АПГ. Это может быть связано с экранированием ионогенных групп АПАВ при вовлечении их в мицеллы: увеличение алкильного радикала АПГ способствует большему снижению электростатического отталкивания одноименно заряженных групп АПАВ.

Для описания поведения тройной смеси использовали «псевдобинарный» подход Рубина [7], согласно которому тройную смесь рассматривают как двойную: за C_1^M принимали поочередно ККМ каждого из индивидуальных ПАВ, за C_2^M – ККМ оставшейся бинарной смеси ПАВ, а за C_{12}^M – ККМ тройной смеси (табл. 3).

Таблица 3. ККМ и параметры взаимодействия в тройных смесях НПАВ/АПАВ/АмПАВ.

НПАВ	ККМ тройной смеси	Индивидуальное ПАВ в «псевдобинарном» подходе		
		АмПАВ	АПАВ	НПАВ
		β_m		
каприлил/каприл глюкозид	1.96	-1.91	-2.60	-0.21
децил глюкозид	0.67	-1.41	-3.78	-1.19
лаурил глюкозид	0.45	-2.29	-3.82	-1.98

Таким образом, для смесей характерны более низкие значения ККМ по сравнению с индивидуальными ПАВ, входящими них. Наблюдается также преимущественное снижение ККМ в ряду: индивидуальные ПАВ > бинарные смеси > тройные смеси.

Значения β_m для тройных смесей ПАВ также отрицательны. Кроме того, для всех рассмотренных комбинаций соблюдаются критерии (3) и (4), что свидетельствует о явлении синергизма в смесях поверхностно-активных веществ.

Список литературы

1. Оценка размера и количества прямых мицелл бинарной смеси АПАВ-НПАВ / В.П. Архипов, З.Ш. Идиятуллин, А.И. Курмаева, Е.Г. Горелова, Л.А. Дерзаева // Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – №1. – С.352-355.

2. Synergistic Interaction between Anionic and Nonionic Surfactant: Application of the Mixed Micelles Templates for the Synthesis of Silver Nanoparticles / N. Azum, K.A. Alamry, S.B. Khan, M.A. Rub, A.M. Asiri, Y. Anwar // Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – №11. – P.1852-1867.

3. Mizerski, A. Properties of foaming concentrates containing mixtures of sodium dodecyl sulfate and cocamidopropyl betaine / A. Mizerski, M. Langner // Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza. – 2008. – №10. – C.57-66.

4. Ho Tan Tai, L. Detergents the main surfactants used in detergents and personal care products / V. Nardello-Rataj // Oléagineux, Corps Gras, Lipides. – 2001. – V.8. – №2. – P.141-144.

5. Holmberg K. Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability. 2nd Ed. Marcel Dekker. - New York, 2003. - 659 p.

6. Rubingh, D.N. Nonideal multlcomponent mixed micelle model / D.N. Rubingh, P.M. Holland // J. Phys. Chem. 1983. – V. 87. – № 11. – P.1984-1190.

7. Behaviour of cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100 and Triton X-114 in mixed monolayer at the (water-air) interface / K. Szymczyk, A. Zdziennicka, J. Krawczyk, B. Janczuk // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2014. – №69. – P.85-92.

УДК 544.478

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

М.В. Пахомова, З.Д. Абрамов, Д.С. Суслов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Иркутский государственный университет,
Россия, 664003, Иркутск, Карла Маркса, 1
e-mail: m-belova@bk.ru

В работе представлены результаты разработки катализаторов аддитивной полимеризации фенилацетилена в присутствии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия общей формулы [(acac)Pd(L^L)]BF_4 или [(acac)Pd$(L)_2$]BF_4 (где L – моно-, а L^L – бидентатные азот- и фосфорсодержашие лиганды) и BF_3·OEt_2 в качестве сокатализатора.

New catalyst systems for the polymerization of phenylacetylene basedon cationic palladium complexes of the type [(acac)Pd(L^L)]BF_4 or [(acac)Pd$(L)_2$]BF_4 (L – mono-, and L^L – bidentate nitrogen and phosphorus-containing ligands) and BF_3·OEt_2as cocatalystare presented.

Одним из доступных и перспективным с точки зрения получения новых полимерных материалов ацетиленовых мономеров является фенилацетилен (ФА). Его полимеры растворимы в большинстве распространенных растворителей, стабильны на воздухе, проявляют полупроводниковые свойства [1]. Помимо электропроводности, такие материалы могут обладать и другими значимыми физическими свойствами, например фотопроводимостью, нелинейными оптическими свойствами, газоселективной проницаемостью и магнитной восприимчивостью [2].

В данной работе представлены результаты разработки катализаторов аддитивной полимеризации фенилацетилена в присутствии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия [(acac)Pd$(L)_2$]BF_4 и [(acac)Pd(L^L)]BF_4 (где L = трифенилфосфин (**1**), трициклогексилфосфин (**2**), *p*-метиланилин (**5**), *o*-метиланилин (**6**), 2,6-диизопропиланилин (**7**), пиридин (py) (**8**), ацетонитрил (**10**) и *трис*(ортометоксифенил)фосфин (tompp) (**11**); L^L = дифенифосфинопропан (dppp) (**3**), дифенилфосфинoферроцен (dppf) (**4**) и N,N-(этандиилиден)-*бис*(2,6-диизопропилметиланилин) (**9**))и BF_3·OEt_2 [3] (рис. . 1).

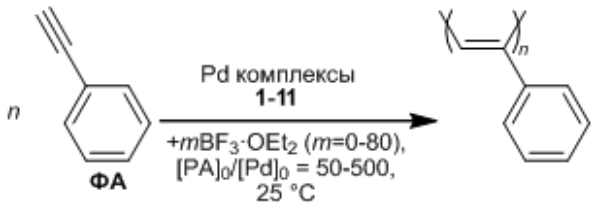


Рис. 1. Полимеризация фенилацетилена, ее условия и
состав каталитических систем, обсуждаемых в данной работе

На первом этапе были проведены исследования по влиянию добавок сокатализатора на процесс полимеризации (табл. 1). Опытами установлено, что каталитические системы на основе соединений Pd(II) и BF_3·OEt_2 активны в полимеризации углеводородов ряда ФА. Обнаружено, что в отличие от ранее изученных процессов полимеризации норборнена и димеризации стирола, полимеризация фенилацетилена может протекать без использования добавок эфирататрифторида бора.

Таблица 1. Полимеризация фенилацетилена на каталитической системе [(acac)Pd$(PPh_3)_2$]BF_4/*m*BF_3·OEt_2.

№	$[ФА]_0/[Pd]_0$	$[B]_0/[Pd]_0$	$[ФА]_0/[B]_0$	Выход, %	Цвет ПФА	M_w	M_w/M_n
1-1	500	–	–	8	темно-коричневый	2260	2.9
1-2	500	10	50	65	коричневый	1660	3.1
1-3	–	–	50	34	желтый	820	3.3

Условия реакции: без растворителя; t = 25 °C; время реакции – 168 ч; n_{Pd} = 0.0182 ммоль; $V_{ФА}$ = 1 мл.

Как видно из данных табл. 1, применение эфирататрифторида бора в качестве сокатализатора или инициатора катионной полимеризации приводит к уменьшению молекулярной массы получаемых полимеров и уширению молекулярно-массового распределения (ММР). В связи с этим дальнейшие исследования проводились без добавок сокатализатора.

В табл. 2 приведены результаты тестовых экспериментов по полимеризации фенилацетилена в присутствии катионных комплексов 1–11. Природа лигандного окружения в координационной сфере прекурсора катализатора в значительной степени влияет на конверсию фенилацетилена в полимеры и, как следствие, на среднюю активность катализатора, а также на молекулярный вес получаемого полимера.

Таблица 2. Полимеризация фенилацетиленас использованием индивидуальных комплексов палладия в качестве катализаторов.

№	Pd	L или L^L	*TON*, моль$_{ФА}$/моль$_{Pd}$	Средняя активность, г$_{ПФА}$/(моль$_{Pd}$·ч)	M_w	M_w/M_n
2-1	**1**	PPh_3[а]	45	27	2260	2.9
2-2	**2**	PCy_3	11	7	780	3.0
2-3	**3**	dppp	14	9	—	—
2-4	**4**	dppf	24	15	19060	2.0
2-5	**5**	*p*-$MeC_6H_4NH_2$	12	7	910	1.7
2-6	**6**	*o*-$MeC_6H_4NH_2$	11	7	2980	1.3
2-7	**7**	2,6-$^i Pr_2C_6H_3NH_2$	24	15	880	1.6
2-8	**8**	py	12	7	1030	1.7
2-9	**9**	(2,6-$^i Pr_2C_6H_3)_2$DAB	3	2	—	—
2-10	**10**	MeCN	150	91	7770	1.8
2-11	**11**	tompp[б]	288	1225	20444	1.9

Условия реакции: растворитель – CH_2Cl_2 (V = 1 мл); t = 25 °C; время реакции – 168 ч; n_{Pd} = 0.0364 ммоль; $V_{ФА}$ = 1 мл; $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 250.

[а] $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 500.

[б] $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 1000, $V_{ФА}$ = 2.7 мл, растворитель – CH_2Cl_2 (V = 2.3 мл), n_{Pd} = 0.0246 ммоль, t = 25 °C, время реакции – 24 ч.

Наибольшую активность проявляет катализатор на основе комплекса **11** – образующийся полимер имеет достаточно высокую молекулярную массу при относительно узком ММР (1.9). Перспективным с точки зрения получения высокомолекулярных ПФА является также катализатор на основе комплекса **4** с *бис*(дифенилфосфин)ферроценом в качестве лиганда (оп. № 2-4 в табл. 2).

Дальнейшие исследования проводились с использованием индивидуального комплекса **11** [(acac)Pd(tompp)$_2$]BF_4. Рост температуры приводит к увеличению выхода продукта реакции, наряду с уменьшением его молекулярной массы и доли высокомолекулярной фракции (табл. 3).

Таблица 3. Влияние температуры на выход и молекулярный вес полифенилацетилена.

T, °C	Выход,	TON	TOF,	Цис,	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n	$S_1 : S_2$[в](%)
12	16,9	169	7	94	17623	2,23	641	1.5	81 : 19
25	31,8	318	13	89	14909	1,98	570	2,34	73 : 27
50	48,8	488	20	71	9640	1,87	682	1,76	47 : 53
75	75,8	758	32	0	7030	1,16	931	1,72	5 : 95

Условия: $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 1000, $V_{ФА}$ = 2.7 мл, без растворителя, n_{Pd} = 0.0246 ммоль, время реакции – 24 ч.

[а] высокомолекулярная фракция образца ПФА по результатам ГЖХ

[б] низкомолекулярная фракция образца ПФА по результатам ГЖХ

[в] отношение площадей пиков высоко- и низкомолекулярной фракций в спектрах ГЖХ

По результатам ИК-спектроскопии полученных образцов полифенилацетилена структура полимеров отвечает смеси *цис*-транзоидального и *транс*-цизоидального изомеров. Содержание *цис*-изомера вычислялось по формуле [4]:

$$Цис, \% = -36{,}657*(I_{760}/I_{740}) + 127{,}69,$$

где I_{760} и I_{740} – интенсивность поглощения при 760 и 740 $см^{-1}$ соответственно.

В результате испытаний было установлено, что содержание *цис*-изомера не зависит от природы растворителя, а также не меняется в процессе реакции. Увеличение температуры реакции увеличивает содержание *транс*-изомера, такое же влияние оказывает увеличение количества сокатализатора. Кроме того, существенное влияние на содержание *цис*-изомера оказывает природа лигандного окружения (табл. 4). Наибольшее содержание *цис*-изомеров (≥80%) наблюдается для образцов полимеров с высокой молекулярной массой (комплексы **4**, **10** и **11**).

Таблица 4. Содержание *цис*-фрагментов в цепи полифенилацетилена по данным ИК-спектроскопии.

№	Pd	L или L^L	*Цис, %*	№	Pd	L или L^L	*Цис, %*
4-1	**1**	PPh_3[а]	43	4-7	**7**	2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3NH_2$	75
4-2	**2**	PCy_3	47	4-8	**8**	py	72
4-3	**3**	dppp	62	4-9	**9**	(2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3)_2$DAB	76
4-4	**4**	dppf	85	4-10	**10**	MeCN	80
4-5	**5**	*n*-$MeC_6H_4NH_2$	77	4-11	**11**	tompp[б]	93
4-6	**6**	*o*-$MeC_6H_4NH_2$	74	—	—	—	—

Условия реакции: растворитель – CH_2Cl_2 (V = 1 мл); t = 25 °C; время реакции – 168 ч; n_{Pd} = 0.0364 ммоль; $V_{ФА}$ = 1 мл; $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 250.

[а] $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 500.

[б] $[ФА]_0/[Pd]_0$ = 1000, $V_{ФА}$ = 2.7 мл, растворитель – CH_2Cl_2 (V = 2.3 мл), n_{Pd} = 0.0246 ммоль, t = 25 °C, время реакции – 24 ч.

На основе проведенных исследований показано, что представленные каталитические системы являются перспективными катализаторами полимеризации фенилацетилена, активности предложенных каталитических систем в ряде случаев сопоставимы с палладиевыми и родиевыми аналогами, представленными в научной и патентной литературе [5,6]

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (№4.9489.2017/8.9).

Пахомова М.В. выражает благодарность Минобрнауки Россииза финансовую поддержку (Приказ № 231 от 3 апреля 2018 года "О назначении стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2018-2020 годы").

Список литературы

1. Polymerization of Phenylacetylenes Using Rhodium Catalysts Coordinated by Norbornadiene Linked to a Phosphino or Amino Group / N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, N. Sano, F. Sanda // Organometallics. – 2013. – V. 32, N. 3. – P. 846-853.

2.Trepka, W.J. Polymerization of terminal acetylenes by the ferric naphthenate–triisobutylaluminum initiator system / W.J. Trepka, R.J. Sonnenfeld // J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem. – 1970. – V. 8, N. 9. – P. 2721-2724.

3. Tkach V.S. Application of BF_3OEt_2 as multifunctional component of active in the transformation of unsaturated hydrocarbons Pd(II) and Ni(0,I,II) based catalytic systems / V.S. Tkach, D.S. Suslov, G. Myagmarsuren // Boron: Compounds, Production and Application / ed. G.L. Perkins. — New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011 – P. 355-390.

4. Simionescu C.I. Polymerization of Acetylenic Derivatives. Isomers of Polyphenylacetylene / C.I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu // Journal of polymer science: Polymer Chemistry Edition. – 1977. – V. 15. – P. 2497-2509.

5. Polymerization of phenylacetylenes using rhodium catalysts coordinated by norbornadiene linked to a phosphino or amino group / N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, N. Sano, F. Sanda // Organometallics. – 2013. – V.32. – P. 846-853

6. Synthesis of end-functionalized poly(phenylacetylene)s with well-characterized palladium catalysts / M. Shiotsuki et.al. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – V. 48. – P. 5549-5556.

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н.И. Скрипов, Л.Б. Белых, К.Л. Гвоздовская, Т.П. Стеренчук, Ф.К. Шмидт
Иркутский государственный университет,
Россия, 664003, Иркутск, К. Маркса,
e-mail: gvozdovsk@gmail.com

Рассмотрены основные закономерности гидрирования ацетиленовых углеводородов и спиртов под действием представителей нового класса катализаторов на основе фосфидов палладия.

The main regularities of hydrogenation of acetylenic hydrocarbons and alcohols under the action of representatives of a new class of catalysts based on palladium phosphides were considered.

В докладе представлены основные закономерности гидрирования ацетиленовых углеводородов и спиртов под действием представителей нового класса катализаторов на основе фосфидов палладия, полученных низкотемпературным способом из $Pd(acac)_2$ и белого фосфора в атмосфере водорода. Отличительной особенностью этих катализаторов является одновременное присутствие в наночастицах и фосфидов палладия различного фазового состава, и кластеров палладия(0), соотношение между которыми можно изменять регулированием состава каталитической системы [1-2].

Основные закономерности, характерные для Pd-P катализаторов в гидрировании ацетиленовых соединений, заключаются в следующем. Использование белого фосфора в качестве модификатора позволяет повысить активность палладиевых катализаторов в 8-9 раз, сохраняя при этом высокую селективность по алкеновым углеводородам и спиртам при 96-99%-ной конверсии исходных субстратов.

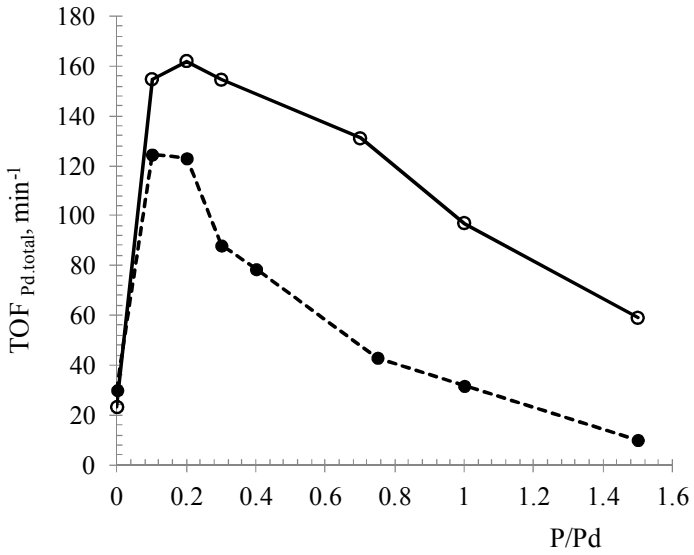


Рис. 1. Зависимость частоты оборотов Pd-P катализаторов в реакции гидрирования фенилацетилена от отношения P/Pd при концентрации $Pd(acac)_2$ 1 (○) , 2(●) ммоль/л: T = 30 °C; $P(H_2)$ = 2 атм, растворитель – ДМФА.

Максимальная частота оборотов (TOF) в гидрировании алкинов, рассчитанная на долю поверхностных атомов, достигает 1082 $мин^{-1}$ при 30 °C и давлении водорода 2 атм. Совокупностью кинетических и физических методов анализа (ПЭМ ВР, РФЭС) доказано, что столь сильный промотирующий эффект фосфора обусловлен не только геометрическим фактором (повышением дисперсности катализатора) (рис. 2), но и электронным фактором (изменением электронного состояния палладия).

Регистрируемое методом РФЭС повышение электронной плотности на кластерах Pd(0) в Pd-P катализаторе (P/Pd = 0.3) [2], с одной стороны, облегчает активацию молекулярного водорода; с другой стороны, снижает сорбционное сродство алкинов [3]. Совокупность этих факторов и приводит к значительному росту каталитической активности.

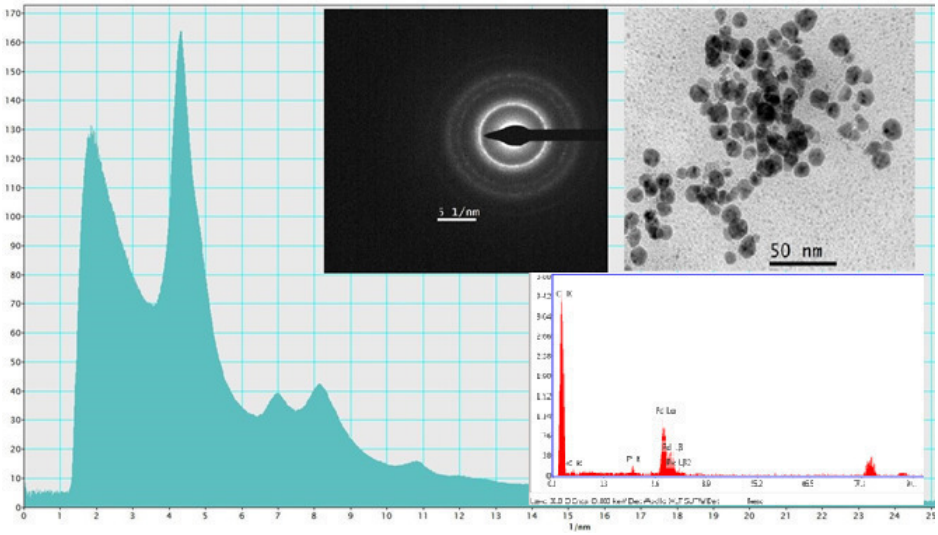


Рис. 2. Электронная дифракция, ПЭМ снимок, профиль электронной дифракции и РФЭС спектр Pd-P катализатора при P/Pd = 0.1.

Каталитические характеристики Pd-P наночастиц зависят от начального отношения P/Pd (рис. 1). Оказалось, что варьирование отношения P/Pd позволяет регулировать соотношение скоростей гидрирования тройной и двойной связи в ненасыщенных соединениях. При этом могут наблюдаться три частных случая: скорости гидрирования тройной и двойной связи равны, скорость гидрирования тройной меньше или больше скорости гидрирования двойной связи. Впервые экспериментально обосновано, что данная закономерность связана с размером кластеров Pd(0). Образование малых электронодефицитных кластеров палладия диаметром 0.4-0.6 нм при больших отношениях P/Pd (P/Pd = 1), образующих более прочные адсорбционные комплексы с алкинами, затрудняет активацию молекулы водорода и перенос его на ненасыщенную связь.

Установлено, что модифицирование фосфором повышает не только активность палладиевых катализаторов, но и их производительность в гидрировании алкинов. Число оборотов в гидрировании фенилацетилена превышает 1429375 моль ФА·(моль $Pd_{поверх.}$)$^{-1}$. Предложены общие схемы формирования и функционирования Pd-P катализаторов.

Исследование выполнено в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (№ 4.9489.2017/8.9).

Список литературы

1. Состояние палладия в наноразмерных катализаторах гидрирования, модифицированных элементным фосфором / Л.Б. Белых, В.В. Скрипов, В.В. Акимов, В.Л. Таусон, Т.П. Степанова, Ф.К. Шмидт // ЖОХ. – 2013. – Т. 83, № 12. – С. 1974-1983.

2. Влияние концентрации фосфора на состояние поверхностного слоя катализаторов гидрирования Pd–P / Л.Б. Белых, В.В. Скрипов, Т.П. Стеренчук, В.В. Акимов, В.Л. Таусон, Ф.К. Шмидт // ЖОХ. – 2016. – Т. 86, №. 9. – С. 1454-1465.

3. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты / С.А. Николаев, Л.Н. Занавескин, В.В. Смирнов, В.А. Аверьянов, К.Л. Занавескин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 3. – С. 248-265.

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ГИДРИРОВАНИЕ 2-ЭТИЛ-9,10-АНТРАХИНОНА В ПРИСУТСТВИИ Pd-Р КАТАЛИЗАТОРОВ

Т.П. Стеренчук, С.Б. Санжиева, Н.И. Скрипов, К.Л. Гвоздовская, Л.Б. Белых, Ф.К. Шмидт
Иркутский государственный университет,
Россия, 664003, Иркутск, К. Маркса,
e-mail: vip.sanzhieva@mail.ru

Рассмотрены основные подходы, позволяющие регулировать селективность палладиевых катализаторов по активным хинонам в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона.

The main approaches that allow to regulate the selectivity of palladium catalysts on active quinones in the hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone are considered.

Гидрирование алкилантрахинонов относится к числу динамично развивающихся направлений исследований катализа, неослабевающий интерес к которым обусловлен необходимостью решения ряда теоретических и практических проблем. Основной задачей антрахинонового способа синтеза пероксида водорода является гидрирование 2-этил-9,10-антрахинона в 2-этил-9,10-антрагидрохинон ($eAQH_2$), который легко окисляется кислородом воздуха до H_2O_2 с восстановлением исходного субстрата (рис. 1) [1-2].

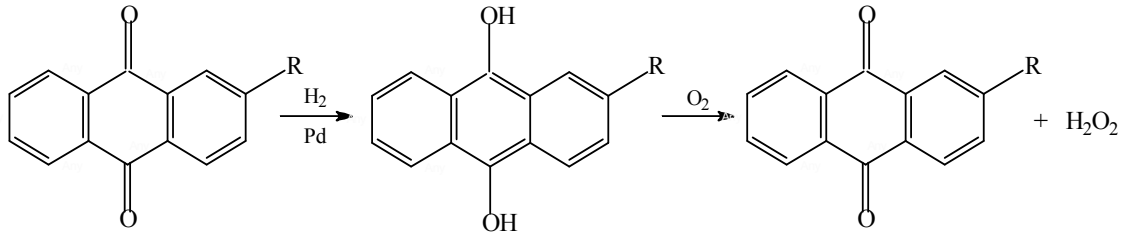


Рис. 1**.** Методы последовательного гидрирования и окисления алкилантрахинонов

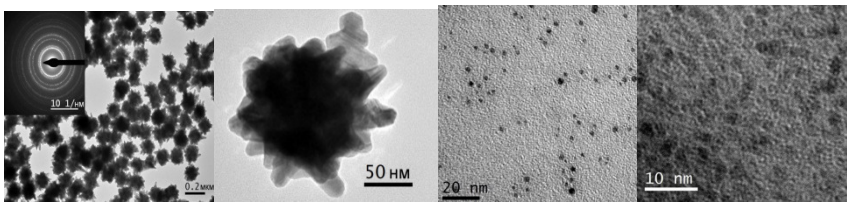
Несмотря на промышленное использование антрахинонового способа получения пероксида водорода до настоящего время остается ряд нерешенных проблем. К одной из таких проблем относится разработка высокоселективных катализаторов гидрирования, которые практически не ускоряли течение побочных процессов (гидрирование ароматических колец и гидрогенолиз связи С-О) в образующемся 2-этил-9,10-антрагидрогидрохине [2]. В докладе представлены различные подходы, используемые для повышения селективности палладиевых катализаторов в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона (eAQ).

Учитывая, что реакции гидрогенолиза относятся к размерно-чувствительным процессам, на первом этапе исследований нами было изучено влияние размера частиц палладиевых катализаторов на их свойства в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона на примере систем циглеровского типа, содержащих малые кластеры палладия диаметром 1.3–2.5 нм, и Pd-черни, состоящей из квазизвездоподобных кристаллических структур размером 127 ± 12 нм (

а б в г

Рис. 2).

Из-за близких значений выхода пероксида водорода в присутствии этих каталитических систем, который не превышал 61-69%, можно было бы сделать вывод, что размер частиц катализатора не влияет на его селективность в реакции гидрирования 2-этил-9,10-антрахинона. Однако анализ продуктов превращения 2-этил-9,10-антрахинона методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии показал, что эти катализаторы ускоряют разные побочные процессы. Pd-чернь в значительной мере ускоряет гидрогенолиз связи С-О в 2-этил-9,10-антрагидрохиноне с образованием двух изомеров антрона (2-этил-9(10)-антроны, m/z = 222). В присутствии систем циглеровского типа протекает побочная реакция гидрирования ароматических колец 2-этил-9,10-антрагидрохинона. Оба этих процесса снижают выход пероксида водорода. Таким образом, только варьированием размера частиц палладия не удается добиться высокой селективности палладиевых катализаторов в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона.



а б в г

Рис. 2. ПЭМ-снимки Pd-черни, полученной восстановлением водородом в среде октанол-1–толуол при 90 °С и C_{Pd} = 2.5 ммоль/л: обзорная картина (а), отдельная частица (б). На вставке (а): электронная дифракция Pd-черни, ПЭМ-снимки $Pd(acac)_2 – 4AlEt_3$, сформированного в среде толуол-октанол-1 светлопольные (в) и темнопольные изображения (г)

Модифицирование палладиевых катализаторов на стадии их получения элементным фосфором позволяет повысить выход пероксида водорода с 69% до 96-98%, подавив в значительной степени побочные реакции (гидрирование ароматических колец и гидрогенолиз связи С-О). Оптимальным является отношением P/Pd = 0.3. Природа ароматического углеводорода (бензол, толуол, ксилол), используемого в качестве растворителя, и высшего спирта (октанол-1; октанол-2) практически не оказывает влияния на выход пероксида водорода, в то время как с ростом температуры от 30 до 80 °С выход пероксида водорода уменьшается от 97 до 86%. Однако модифицирование фосфором практически на порядок снижает каталитическую активность Pd-P содержащих частиц в сравнении с Pd-чернью. Получить высокоактивный и селективный катализатор Pd-P удалось при нанесении Pd-P содержащих наночастиц на углеродный носитель. Выход пероксида водорода в присутствии данного катализатора достигает 97%, при активности 23 $мин^{-1}$. Высокий выход H_2O_2 наблюдается при поглощении 1 моль H_2/моль eAQ, что указывает сведение побочных процессов к минимуму.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Соглашение № 17-73-10158).

Список литературы

1. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process / J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L. Fierro // Angewandte Chemie International Edition – 2006. – Vol. 45, N 42 – P. 6962-6984.

2. The role of alkali modifiers (Li, Na, K, Cs) in activity of 2% Pd/Al_2O_3 catalysts for 2-ethyl-9,10-anthraquione hydrogenation / R. Kosydar, A. Drelinkiewicz, E. Lalik, J. Gurgul // Appl. Catal. A: Gen. – 2011. – Vol. 402. – P. 121-131

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ ИЛИ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

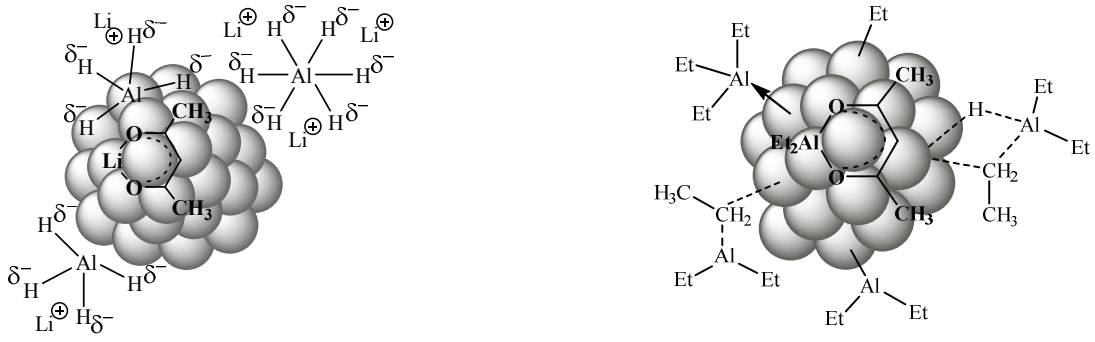
Ю.Ю. Титова, Ф.К. Шмидт
Иркутский государственный университет,
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1
e-mail: ytitova60@gmail.com

Показано влияние протонодонорных соединений, в основном, воды и спиртов на состояние циглеровских (комплексных) систем в реакциях гидрирования и олигомеризации непредельных соединений.

The effect of the proton-donating compounds, generally water and alcohols, on the state of complex Ziegler systems in hydrogenation and oligomerization reactions of unsaturated compounds was shown.

Известно, что многие закономерности влияния состава циглеровских систем на их каталитические свойства не могут быть однозначно интерпретированы ввиду отсутствия надёжных экспериментальных данных о роли каждого компонента системы при формировании активных в катализе частиц, состава и строения последних. Например, несмотря на обширные исследования циглеровских систем, активных в процессах гидрирования непредельных соединений, выполненные группами Ф.К. Шмидта (Россия), H. Bönnemann (Германия) и R. Finke (США), а также успехи, достигнутые в последние десятилетия в области олиго- и полимеризации α-олефинов группами M. Brookhart (США) и R. Grubbs (США), до настоящего времени однозначно не решён вопрос о составе и строении каталитически активного центра, что затрудняет или делает невозможным прогнозирование каталитических свойств новых систем и не позволяет создать обоснованную теорию циглеровского катализа. В связи с этим представляется актуальным поиск закономерностей влияния состава систем на механизм их формирования и каталитические свойства в реакциях гидрирования и олигомеризации олефинов. Очевидно, что решение этих задач позволит приблизится к осуществлению целенаправленных синтезов каталитически активных комплексов для конкретных процессов превращения непредельных углеводородов, а также созданию научно обоснованной теории катализа циглеровскими каталитическими системами.

Основная цель представляемой работы заключается в обобщении результатов, полученных за последнее десятилетие нашей исследовательской группой в области физико-химических аспектов формирования и природы активности циглеровских каталитических систем на основе комплексов никеля, кобальта или палладия, полученных в присутствии алюминий- и борсодержащих сокатализаторов, а также роли протонодонорных соединений в процессах синтеза катализаторов гидрирования и олигомеризации непредельных соединений.



(а) *(б)*

Рис. 1. Модель частицы, формирующейся при взаимодействии $M(acac)_2$ и *(а)* $AlEt_3$ или *(б)* $LiAlH_4$ в условиях гидрогенизационного катализа (где ● – атом переходного металла (М)).

В ходе выполнения экспериментальной работы были систематизированы основные реакции и обоснованы функции компонентов каталитических систем на основе комплексов кобальта, никеля или палладия в сочетании с $AlEt_3$ или $LiAlH_4$ и их алкоксипроизводных в процессах формирования катализаторов гидрирования ненасыщенных углеводородов, которые представляют собой наночастицы, состоящие из металлического ядра (0.7-5 нм),

стабилизированного лигандной оболочкой, представленной ацетилацетонатными соединениями алюминия и $AlEt_3$, связанными с поверхностными атомами металла по типу кислотно-основного взаимодействия. В системах на основе $LiAlH_4$ в состав лигандной оболочки входят Li(acac), а также AlH_4^- и AlH_6^{3-}-анионы (рис. 1*а* и 1*б*).

Впервые обнаружено, что каталитические системы на основе ацетилацетонатов никеля, кобальта или палладия и $AlEt_3$ или $LiAlH_4$ при содержании воды в растворе менее 2 ммоль/л практически не активны в катализе гидрирования алкенов в мягких условиях (T = 20-35 °C, P_{H_2} = 2 атм). Только после введения в реакционную систему протонодонорных соединений (например, воды или спиртов) происходит их активация вследствие трансформации $AlEt_3$ или $LiAlH_4$ и продуктов их превращения в алкокси- или гидроксипроизводные алюминия. При наличии кристаллизационной воды в прекурсоре (в случае систем на основе $Ni(acac)_2$ или $Co(acac)_2$) для получения эффективного катализатора гидрирования не требуется добавления активатора. Показано, что если в качестве восстановителя использовать $AlEt_2(OEt)$ или $LiAlH(mpem\text{-}BuO)_3$, то формирование катализатора гидрирования также происходит в отсутствии активатора.

Выявлены основные стадии взаимодействия $Ni(dmg)_2$ с $AlEt_3$. Установлено, что отсутствие кластеров Ni(0) и невысокая концентрация координационно-ненасыщенных комплексов Ni(0) являются основными причинами низкой каталитической активности данной системы в гидрогенизационном катализе.

Для системы $Pd(acac)_2$–$NaBH_4$ обнаружен двухпиковый характер зависимости активности в гидрировании стирола от мольного отношения B/Pd, обусловленный различной относительной устойчивостью нанокластеров палладия и ингибирующим действием тетрагидроборат-аниона и продуктов его разложения. Предложена схема формирования палладиевых катализаторов гидрирования в присутствии тетрагидробората натрия при различных отношениях исходных реагентов.

Для каталитических систем на основе $Co(acac)_2$ с металлорганическими соединениями ($AlEt_3$, $AlEt_2(OEt)$, Li(*н*-Bu) и $(C_6H_5CH_2)MgCl$) в присутствии различных аренов методом ЭПР-спектроскопии идентифицированы комплексы Co(0) при комнатной температуре. Показано, что концентрация комплексов Co(0) существенно зависит от содержания H_2O в исходном кобальтовом прекурсоре. Установлено отсутствие прямой связи между активностью в гидрировании алкенов и концентрацией парамагнитных частиц рассматриваемых систем.

Проведена экспериментальная оценка каталитических свойств систем, полученных на основе ацетилацетонатов никеля или палладия под действием алюминийорганических соединений и комплексных гидридов, в процессах гидрирования двойной и тройной связи, нитро- и карбонильной групп, а также полициклических углеводородов, в том числе в условиях сопряженного гидрирования.

Измерены частоты оборотов каталитических систем на основе $M(acac)_2$–Red (где M=Co, Ni и Red=$AlEt_3$, $AlEt_2(OEt)$) при T = 80-120 °C и P_{H_2} = 15 бар в реакциях гидрирования аренов (бензола, толуола и трех изомеров ксилола). Показано, что гидрирование протекает на кобальт- или никельсодержащих наноразмерных частицах.

Получены значения TOF для двух циглеровских каталитических систем $Ni(acac)_2$ – $AlEt_3$ ($AlEt_2(OEt)$) в реакциях конкурентного гидрирования бензола с толуолом или тремя изомерами ксилола. Определены константы адсорбции толуола и трех изомеров ксилола относительно бензола и представлена стереохимия присоединения водорода к ареновому кольцу.

Показано, что в результате взаимодействия компонентов каталитических систем $Co(acac)_2$–PR_3–Red (PR_3= PBu_3, PPh_3 и Red=$AlEt_3$, $LiAlH(mpem\text{-}BuO)_3$) образуются моно- и (или) тригидридные фосфиновые комплексы кобальта, состав которых зависит от природы восстановителя и газовой атмосферы процесса (N_2, H_2). Формирование гидридных комплексов кобальта с фосфиновыми лигандами в совокупности с результатами каталитических экспериментов свидетельствует о гомогенном характере каталитических систем. Предложена схема механизма реакции, в которой кинетическое сопряжение гидрирования алкенов (алкадиенов) с аренами обусловлено протеканием реакции через σ-алкильный или σ-алкенильный комплекс кобальта с двумя фосфорсодержащими лигандами.

Определены количественные характеристики каталитических систем на основе трифенилфосфиновых и 1,4-диазо-1,3-бутадиеновых комплексов никеля в формальных степенях окисления 0, +1, +2 ($Ni(acac)_2$, $Ni(PPh_3)_2(C_2H_4)$, $Ni(PPh_3)_4$, $Ni(cod)_2$, $Ni(PPh_3)_nCl$ (n = 2 или 3), $Ni(PPh_3)_2Cl_2$, $NiBr_2$(DAD–R) (R= $–CH_3$, $–C_3H_7$; DAD($–CH_3$) = 1,4-*бис*(2,6-диметилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен, DAD(*–изо*-C_3H_7) = 1,4-*бис*(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен), $Ni(DAD–CH_3)_2$) и сокатализаторов различной природы ($AlEt_nCl_{3-n}$ (n=1-3), $Et_2AlCl{\cdot}EtAlCl_2$, $BF_3{\cdot}OEt_2$, $B(C_6F_5)_3$, CF_3COOH) в процессах олигомеризации этилена и пропилена, а также гидрирования стирола. Обнаружены реакции окисления комплекса $Ni(DAD–CH_3)_2$ алюминийалкилгалогенидами и производными бора до парамагнитных комплексов никеля.

Для всех приведенных комплексов никеля показано, что сигнал комплексов Ni(I), формирующихся в ходе взаимодействия исходных компонентов, наблюдается в спектре только первые 1-2 мин после смешения исходных компонентов, а его интенсивность соответствует такому количеству никеля, которое не превышает 30% от общего количества исходного прекурсора, загруженного в реактор, тогда как олигомеризация этилена продолжается ещё не менее часа. На рис. 2 показан пример зависимости *(а)* скорости олигомеризации этилена и *(б)* концентрации Ni(I) от времени для системы на основе $Ni(acac)_2$–50DEAC в ходе превращения этилена. Данный факт позволяет предположить, что комплексы Ni(I) принимают участие в формировании каталитически активных комплексов, но заметного вклада в катализ олигомеризации этилена не вносят.

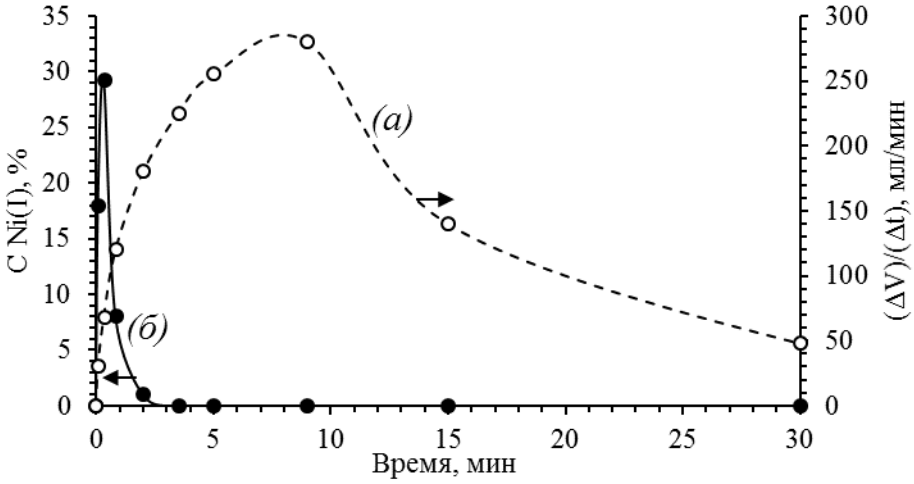


Рис. 2. Зависимость *(а)* скорости олигомеризации этилена и *(б)* концентрации Ni(I) от времени для системы на основе $Ni(acac)_2$–50DEAC в ходе превращения этилена:
$C_{Ni} = 2.5{\cdot}10^{-3}$ *моль/л,* $C_{H2O} = 6.76{\cdot}10^{-3}$ *моль/л, T = 285 K,* $T_{съёмки} = 77$ *K.*

Установлено, что частота и число оборотов систем на основе $Ni(acac)_2$–$50Et_2AlCl$ или $Ni(acac)_2$–$50Et_2AlCl{\cdot}EtAlCl_2$ в процессах олигомеризации этилена, а также состав продуктов, образующихся в ходе олигомеризации этилена на системе $Ni(acac)_2$–$50Et_2AlCl$, зависит от концентрации воды в исходном растворителе.

Показано, что в присутствии таких систем, как $Ni(acac)_2$–$50Et_2AlCl$ или $Ni(acac)_2$–$50Et_2AlCl{\cdot}EtAlCl_2$ наряду с олигомеризацией этилена протекает алкилирование толуола, используемого в качестве растворителя. Увеличение концентрации воды в толуоле оказывает положительное влияние на количественный выход продуктов алкилирования.

Определены константа равновесия протонирования комплекса $(C_2H_4)Ni[P(OC_4H_6CH_3\text{-}o)]_2$ трифторуксусной кислотой и эффективная константа скорости димеризации пропилена. В рамках гидридного механизма дано объяснение влияния состава каталитически активных комплексов на селективность процесса димеризации пропилена.

Рассчитаны константы равновесия реакций диспропорционирования Ni(I) и кондиспропорционирования Ni(II) и Ni(0) в зависимости от природы и количества фосфиновых лигандов в координационной сфере никеля.

Совокупностью физико-химических методов исследования охарактеризованы процессы, происходящие на стадиях формирования, функционирования. дезактивации и регенерации каталитически активных комплексов никеля в рамках цепного процесса, в котором носителями

кинетической цепи являются гидридные комплексы Ni(II) (рис. 3). Эта же схема отражает основные функции алюминий- и борсодержащих сокатализаторов, субстрата, а также примесей воды в процессе превращения низших алкенов под действием комплексов никеля.

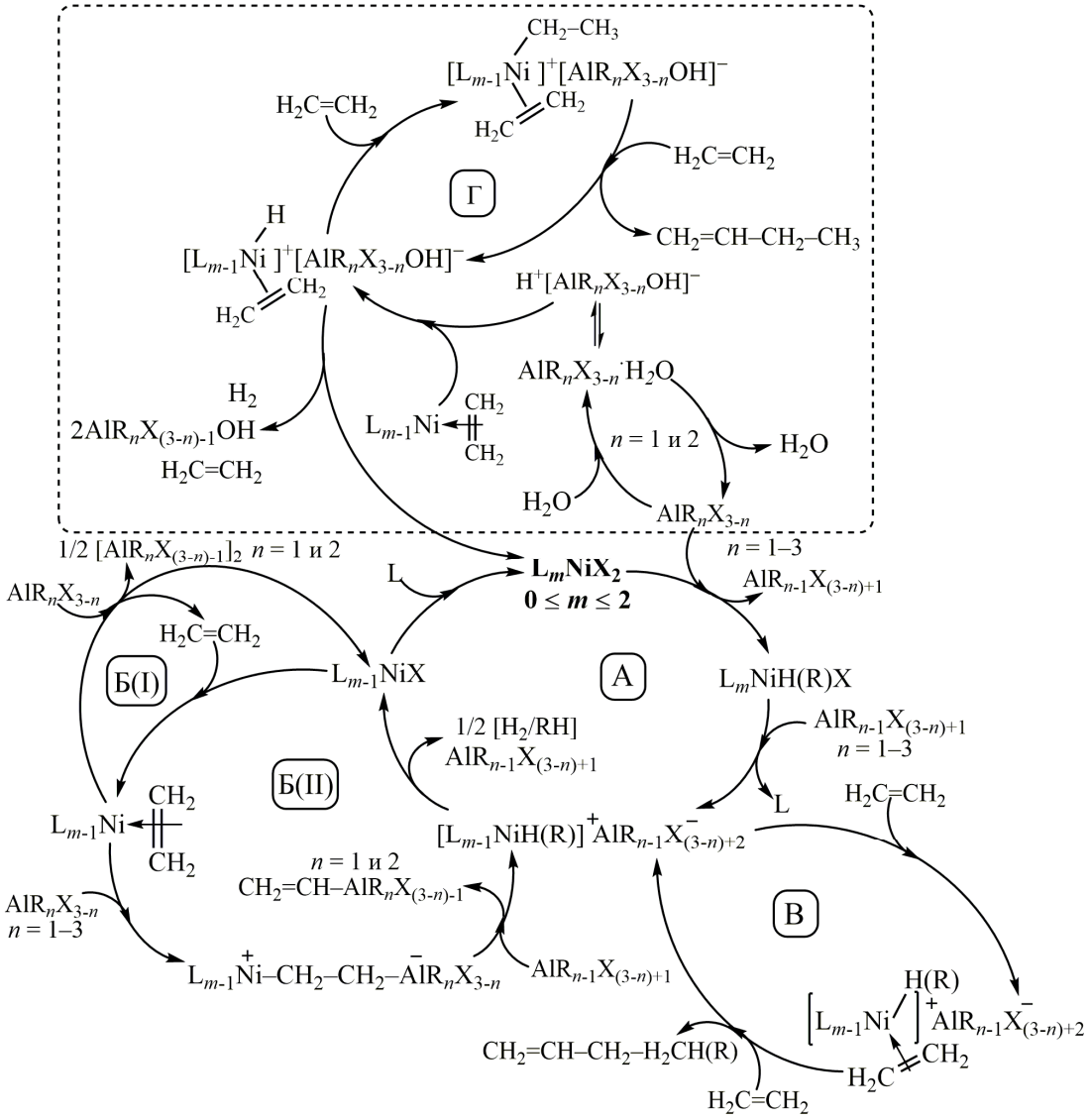


Рис. 3. Схема формирования и функционирования каталитически активных комплексов никеля: А – формирование активных комплексов; Б(I) и Б(II) – регенерация активных комплексов; В – каталитический цикл димеризации этилена; Г – каталитический цикл димеризации этилена, с учётом влияния H_2O.

УДК 547:546.98:541.128.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИД - ДИАРИЛАЦЕТИЛЕН - АРИЛБОРНАЯ КИСЛОТА В ПРИСУТСТВИИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

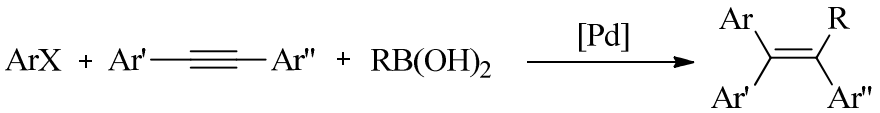
Е.В. Ярош, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт
Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: elodia.fassade@yandex.ru

Проведено кинетическое исследование реакции трёхкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – диарилацетилен – арилборная кислота. Установлены особенности механизмов формирования тетразамещённых алкенов, а также обнаружено образование новых циклических и линейных полиароматических продуктов.

Kinetic investigation of three-component coupling reaction of aryl halide - diarylacetylene - arylboronic acid has been carried out. Some features of the formation mechanisms of tetrasubstituted alkenes have been established and, in addition, the forming of the new cyclic and linear polyaromatic compounds has been found.

Катализируемые соединениями палладия реакции двухкомпонентного сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами известны под названием реакций кросс-сочетания [1]. Широкий набор вовлекаемых в реакции субстратов, толерантность к примесям в реагентах и условиям проведения процесса при одновременной высокой селективности по целевым продуктам привели к тому, что на сегодняшний день исследование процессов этого семейства представляет собой одну из наиболее интенсивно развивающихся областей на стыке металлокомплексного катализа и тонкого органического синтеза [2]. Закономерным результатом развития исследования реакций кросс-сочетания стал перенос обнаруженных при их протекании закономерностей на другие родственные процессы, в частности, трехкомпонентное сочетание в системе типа арилгалогенид – алкин – арилборная кислота. Тем не менее, одновременное присутствие в системе трех отличающихся по химической природе субстратов, очевидно, способно, во-первых, привести к реализации принципиально новых путей реакции, и, во-вторых, сказаться на природе активных комплексов палладия и механизмах их превращения внутри и за пределами основного каталитического цикла.

Впервые одновременная реализация обнаруженной в реакциях кросс-сочетания возможность карбопалладирования ацетиленов с образованием алкенильных комплексов палладия и кросс-сочетания таких комплексов с фенилборной кислотой была представлена в опубликованной в 2003 г работе [3]. В результате развития этого направления в последующих работах авторами был получен широкий ряд тетразамещенных алкенов (Рис. 5) [4,5], представляющих чрезвычайно высокий интерес для тонкого органического синтеза [6].



X = Br; I

Рис. 5. Реакция трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – арилацетилен – арилборная кислота, катализируемая соединениями палладия [3].

При этом авторами была предложена гипотеза механизма образования продукта в результате последовательности известных для металлокомплексного катализа и, в частности, кросс-сочетания арилгалогенидов, стадий: окислительное присоединение арилгалогенида к нульвалентному палладию – карбопалладирование молекулы арилацетилена – трансметаллирование с арилборатным анионом по реакции Сузуки-Мияуры. Однако, авторами не было предпринято попыток подтверждения предполагаемой гипотезы трехкомпонентной реакции, и при этом отмечалось, что вследствие сложности реакционной системы, содержащей три типа субстратов, чрезвычайно важную роль играет подбор условий реакции, природы и соотношения используемых реагентов и каталитических систем [5].

Также было показано, что маршрут окислительное присоединение – карбопалладирование – нуклеофильное замещение может реализовываться и в двухкомпонентной системе арилгалогенид – арилацетилен, приводя к образованию енинов с различными арильными заместителями, где роль нуклеофила, предположительно, выполняет формирующийся в системе ацетиленид-ион [7-10]. В работе [11] было предложено проводить получение тетразамещенных алкенов путем трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – алкин – алкен с образованием тетраарилнафталинов в качестве побочных продуктов.

Еще одним подтверждением реализации маршрута окислительное присоединение (Рис. 6, A) – карбопалладирование (B) является образование циклических полиароматических продуктов - тетраарилбензолов и тетраарилфульвенов - в реакции сочетания арилиодидов с арилацетиленами в присутствии «безлигандных» «безмедных» каталитических систем, обнаруженное нами ранее [10]. Образование этих продуктов, на наш взгляд, обусловлено протеканием последовательного карбопалладирования σ-алкенильного комплекса палладия молекулами арилацетиленов (Рис. 6, C). Таким образом, реакции органических галогенидов с ацетиленами могут стать основой для нового семейства двух- и трехкомпонентных реакций сочетания с различными нуклеофилами, вступающими в реакции карбопалладирования (C), трансметаллирования (D), нуклеофильного замещения (E) с образующимся σ-алкенильным комплексом.

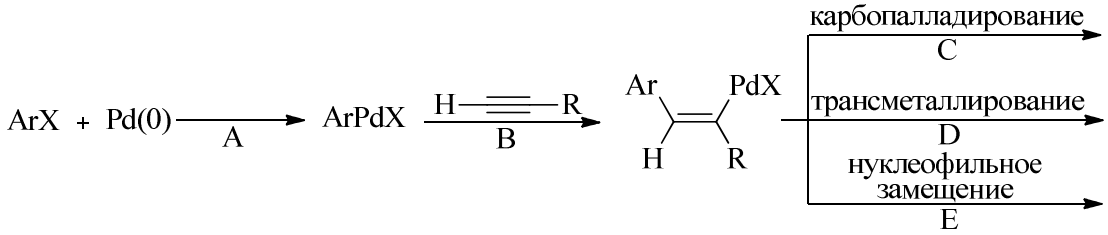


Рис. 6. Образование различных палладиевых интермедиатов в реакции сочетания арилгалогенида с арилацетиленом и различными нуклеофилами.

С учетом полученных ранее экспериментальных данных, нами было проведено исследование закономерностей протекания трёхкомпонентных реакций типа арилгалогенид – арилацетилен – арилборная кислота в условиях использования «безлигандной» каталитической системы на основе ацетата палладия (Рис. 7) В реакции иодбензола, фенилборной кислоты и толана помимо ожидаемых трифенилэтилена (1) и тетрафенилэтилена (2) наблюдалось также образование тетрафенилнафталина (3), пентафенилбутадиена (4) и гексафенилбутадиена (5).

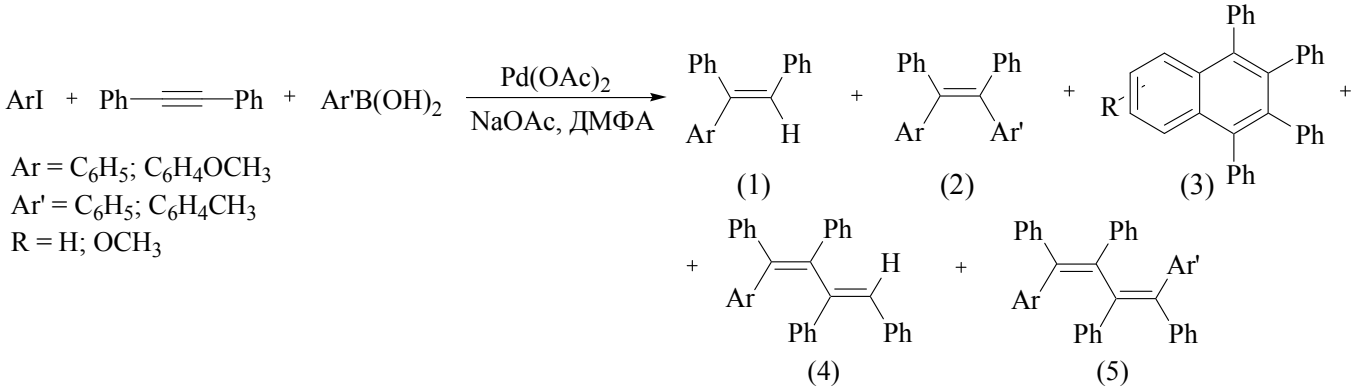


Рис. 7. Реакция трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – толан – арилборная кислота, катализируемая соединениями палладия.

Для установления стехиометрии образования продуктов (1)-(5) нами были проведены эксперименты с варьированием природы заместителей в пара-положении бензольного кольца в иодбензоле и фенилборной кислоте.

Замена фенилборной кислоты на толилборную сопровождалась формированием продуктов, ранее зафиксированных в реакционной системе с фенилборной кислотой, таких как трифенилэтилен (1), тетрафенилнафталин (3) и пентафенилбутадиен (4), что косвенно указывает на участие в их образовании исключительно толана и арилиодида. Кроме того, наблюдалось образование тетраарилэтиленов, массы молекулярных ионов которых были на 14 и на 28 единиц

m/z больше массы молекулярного иона тетрафенилэтилена (2), а также продукт с массой молекулярного иона на 14 единиц m/z больше массы молекулярного иона гексафенилбутадиена (5), что свидетельствует о вхождении одного арильного фрагмента арилборной кислоты в его состав. Стоит отметить, что с наибольшим выходом образовывался 1-метил-3-трифенил-винилбензол (2) (порядка 40%). Также в этой реакционной системе был зафиксирован 4-метилбифенил, который является побочным продуктом сочетания толилборной кислоты с иодбензолом.

Аналогичный эксперимент был проведён с заменой иодбензола на 4-иоданизол. В результате было обнаружено увеличение масс всех наблюдаемых ранее продуктов (1)-(5) на 31 единицу m/z, что свидетельствует о вхождении одного арильного фрагмента молекулы арилгалогенида в состав всех этих продуктов.

Таким образом, проведение реакций с различными заместителями в арилгалогениде и арилборной кислоте позволило сделать предположение о маршрутах образования продуктов в исследуемых системах (Рис. 8). Трифенилэтилен (1) образуется в результате восстановления интермедиата, в состав которого входит одна молекула толана и арильный фрагмент молекулы иодбензола. Образование продуктов (3)-(5), на наш взгляд, обусловлено протеканием последовательного карбопалладирования σ-алкенильного комплекса палладия молекулами толана. Так, формирование тетрафенилнафталина (3) происходит вследствие C-H-активации, следующей за карбопалладированием σ-алкенильного комплекса палладия. Пентафенилбутадиен (4) является продуктом внедрения двух молекул толана в продукт окислительного присоединения арилгалогенида к Pd(0) с его последующим восстановлением при отсутствии C-H-активации и имеет нециклическую структуру. Гексафенилбутадиен (5), вероятно, также образуется в результате внедрения двух молекул толана в ArPdX-интермедиат и его восстановления арилборной кислотой по маршруту реакции Сузуки-Мияуры.

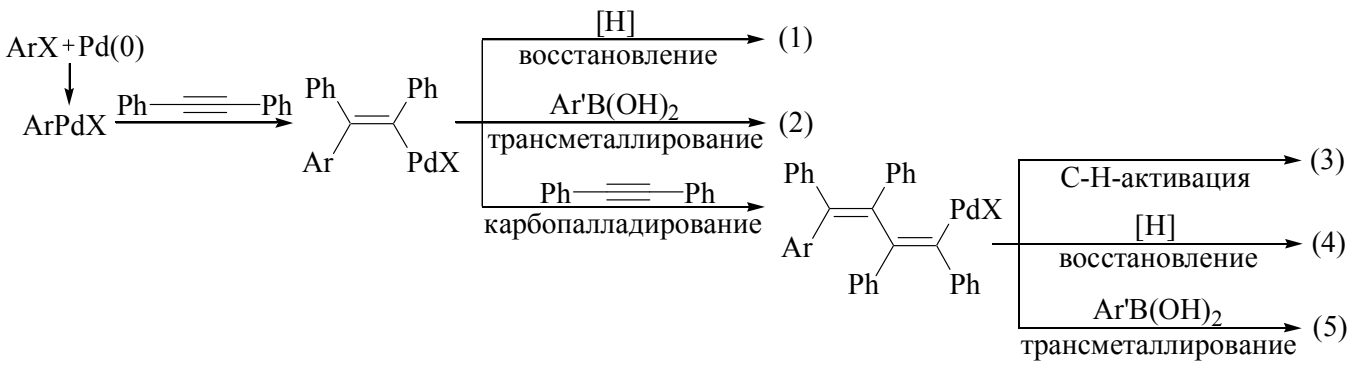


Рис. 8. Предполагаемые маршруты образования продуктов (1)-(5) в системе арилгалогенид – толан – арилборная кислота

Таким образом, путём трёхкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – толан – арилборная кислота в «безлигандных» условиях обнаружено образование синтетически значимых полиароматических непредельных соединений, включающих наблюдаемые ранее в близких условиях тетразамещённые алкены, а также тетраарилнафталины и замещённые бутадиены, детали механизмов формирования которых будут уточнены на дальнейших этапах исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол_а № 18-33-00362.

Список литературы

1. Knochel P. Cross-Coupling Reactions. A Practical Guide. Edited by N. Miyaura // Adv. Synth. Catal. – 2003. – Т. 345. – №. 8. – С. 1031-1031.

2. Corbet J.P. Selected patented cross-coupling reaction technologies / J.P. Corbet, G. Mignani // Chem. Rev. – 2006. – Т. 106. – №. 7. – С. 2651-2710.

3. Zhou C. An efficient, regio-and stereoselective palladium-catalyzed route to tetrasubstituted olefins / C. Zhou, D.E. Emrich, R.C. Larock // Org. Lett. – 2003. – Т. 5. – №. 9. – С. 1579-1582.

4. Zhang X. Synthesis of Highly Substituted 1, 3-Dienes and 1, 3, 5-Trienes by the Palladium-Catalyzed Coupling of Vinylic Halides, Internal Alkynes, and Organoboranes / X. Zhang, R.C. Larock // Org. Lett. – 2003. – Т. 5. – №. 17. – С. 2993-2996.

5. Zhou C. Regio- and stereoselective route to tetrasubstituted olefins by the palladium-catalyzed three-component coupling of aryl iodides, internal alkynes, and arylboronic acids / C. Zhou, R.C. Larock // J. Org. Chem. – 2005. – Т. 70. – №. 10. – С. 3765-3777.
6. Synthesis of Stereodefined Polysubstituted Olefins. 1. Sequential Intermolecular Reactions Involving Selective, Stepwise Insertion of Pd (0) into Allylic and Vinylic Halide Bonds. The Stereoselective Synthesis of Disubstituted Olefins / Organ M.G. et al. // J. Org. Chem. – 2000. – Т. 65. – №. 23. – С. 7959-7970.
7. Djakovitch L. Sonogashira Cross-Coupling Reactions Catalysed by Copper-Free Palladium Zeolites / L. Djakovitch, P. Rollet // Adv. Synth. Catal. – 2004. – Т. 346. – №. 13-15. – С. 1782-1792.
8. Carpita A. Convenient copper-and solvent-free Sonogashira-type alkynylation of aryl iodides and bromides using Pd EnCat™ / A. Carpita, A. Ribecai // Tetrahedron Lett. – 2009. – Т. 50. – №. 2. – С. 204-207.
9. Roberts G.M. Aqueous Sonogashira coupling of aryl halides with 1-alkynes under mild conditions: use of surfactants in cross-coupling reactions / G.M. Roberts, W. Lu, L.K. Woo // RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 24. – С. 18960-18971.
10. Образование полиароматических продуктов в реакции сочетания арилиодидов с арилацетиленами в присутствии «безлигандных» каталитических систем на основе палладия / Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, Е.В. Ярош, Н.А. Лагода, А.Ф. Шмидт // ЖОХ. – 2016. – Т.52, № 9. – С. 1367-1368.
11. Palladium-Catalyzed Three-Component 1: 2: 1 Coupling of Aryl Iodides, Alkynes, and Alkenes to Produce 1, 3, 5-Hexatriene Derivatives / Horiguchi H. et al. // Adv. Synth. Catal. – 2009. – Т. 351. – №. 9. – С. 1431-1436.

УДК 539.217.5; 541.48

PREDICTING CO_2 AND H_2S SELECTIVITY THROUGH SUPPORTED IONIC LIQUIDS MEMBRANES (SILMs) WITH COSMO-RS

A. Mechergui[1], A.I Akhmetshina[1,2], I.V. Vorotyntsev[1]
[1] *Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, 24 Minina str., Nizhny Novgorod 603950, Russia*
[2] *Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx str. Kazan 420015, Russia*
e-mail: amalfatroucha@gmail.com

В настоящей работе приводится оценка растворимости газов в абсорбентах, представляющих собой ионные жидкости, основанная на методах молекулярного моделирования с использованием подхода COSMO-RS (Conductor like Screening Model for Real Solvents). В качестве абсорбентов рассмотрены ионные жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат и 1-бутил-3-метилимидазолия ацетат. Рассчитаны константы Генри для метана, диоксида углерода и сероводорода с последующим определением селективности отделения кислых газов.

Herein we report a modern approach for the study of H_2S and CO_2 solubility and selectivity in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium acetate based SLIMs using the quantum chemistry based theory COSMO-RS. Parameters directly affecting gases behavior through the membranes such as the activity coefficient at infinite dilution and the Henry's Law constant were easily predicted by the aforementioned method. Also, interactions within CO_2/ILs and H_2S/ILs mixtures were quantified in order to analyze their effect on solubilities and selectivities.

Nowadays, membrane gas separation process has become a convenient alternative for the conventional acidic gases absorption and adsorption technologies. The utilization of polymeric membranes has numerous advantages such as their high energy efficiencies, the ease of their preparation and application and their low environmental impact. It is possible to improve the separation by immobilizing solvents with high affinity towards acidic gases in a supporting porous membrane. Supported ionic liquids membranes SILMs have achieved high selectivity and permeability owing to the presence of ILs as good transport medium for gases.

In the present work, the quantum chemistry based model COSMO-RS was applied to describe SLIMs consisting of fluorinated polymers with immobilized 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [bmim][BF_4] and 1-butyl-3-methylimidazolium acetate [bmim][ace] with enhanced capacity of selective separation of CO_2 and H_2S from CH_4. The predictive capability of COSMO-RS was evaluated by a comparison with the already established experimental data [1,2]; then an optimization based on Henry's Law constant of each gas in the ILs [3,4] was developed to improve the prediction of the binary mixtures CO_2/CH_4 and H_2S/CH_4 (table 1) and the ternary mixture $H_2S/CO_2/CH_4$ selectivities in the SLIMs. Additionally to better understand H_2S and CO_2 separation in the SLIMs, selectivities differences by [bmim][BF_4] and [bmim][ace] were related to the excess enthalpy of gases mixtures in ILs predicted by COSMO-RS.

The Henry's law constant is defined as:

$$H_i = \gamma_i^{\infty} P_i^S \quad (1)$$

Where γ_i^{∞} is the the activity coefficient of the compound at infinite dilution, P_i^S and is the saturated pure compound vapor pressure of the gas.

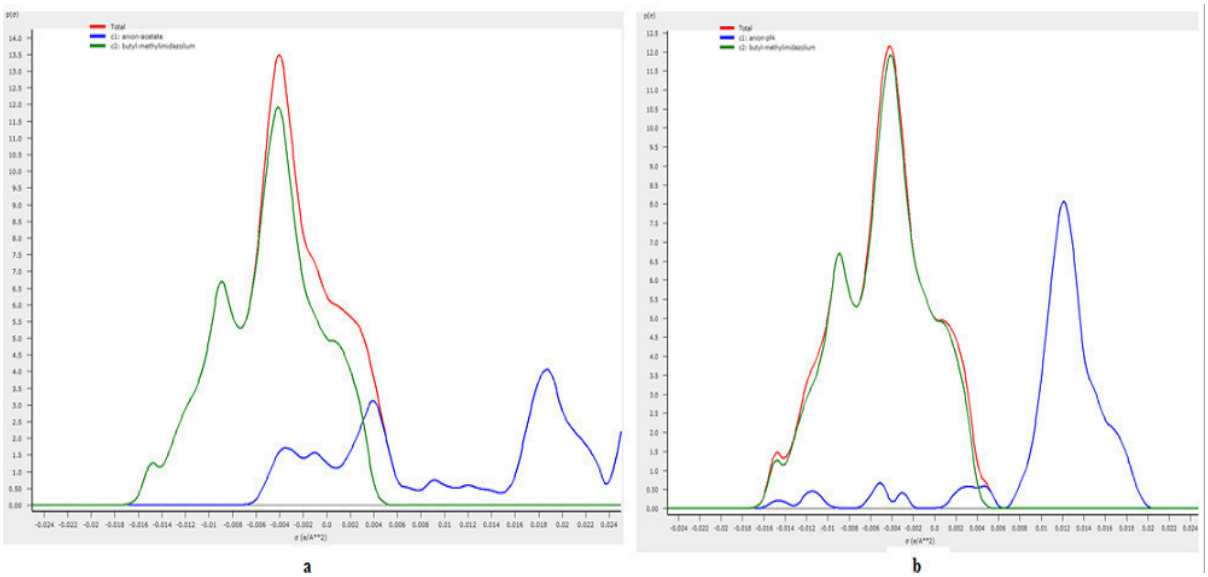
As for the gas selectivity that may be achieved for a SILM is determined by the estimated Henry's Law constant of each gas in the IL:

$$S_{i/j} = \frac{H_j}{H_i} \quad (2)$$

Furthermore, the above mentioned trends of solubility can be explained through interactions between ILs and gases possibly quantified by COSMO-RS. The variations in gas-ILs interactions are considered as the results of differences between the chemical constituents of the ILs, their shapes and their sizes. The consequence of using different anions [ace] and [BF_4] on the ILs properties can be visualized through sigma-profiles (fig. 1) of [bmim][BF_4] and [bmim][ace]. The corresponding sigma-potentials (fig. 2) of the ILs can be used to interpret the affinity of every IL to H_2S and CO_2.

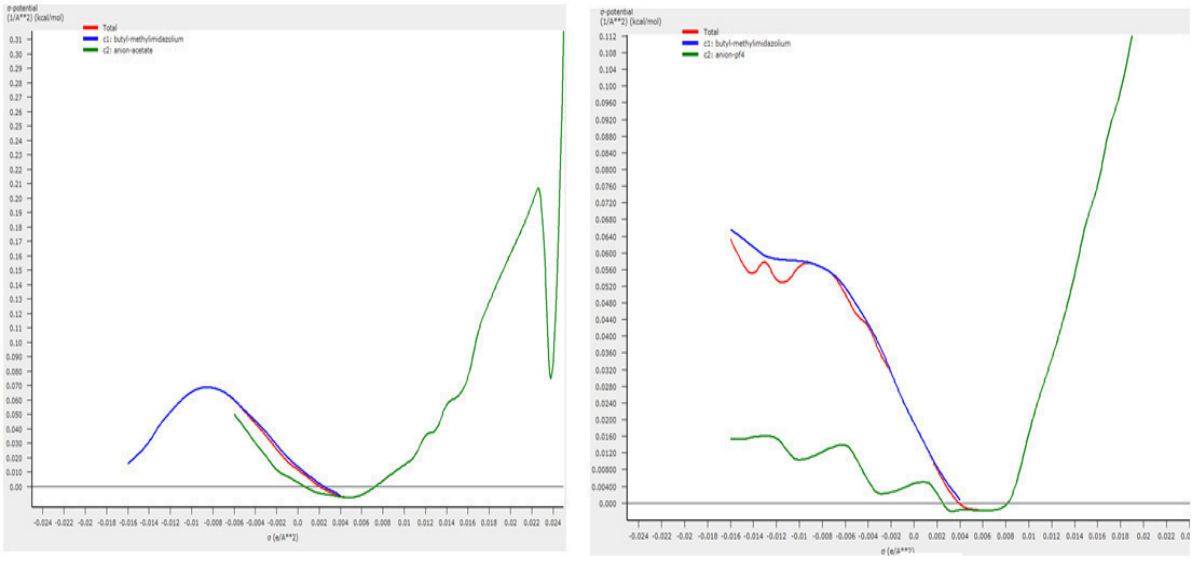
Table 1. COSMO-RS prediction of gases solubilities and selectivities (T=298.15 K)

	Predicted Henry's law constant (MPa)			Predicted gas solubility (molar fraction)			Predicted selectivities	
ILs	CO_2	H_2S	CH_4	CO_2	H_2S	CH_4	CO_2/CH_4	H_2S/CH_4
[bmim][ace]	8.4	6.8	91.6	0.2321	0.6287	0.0407	11	13.5
[bmim][BF_4]	11.6	8.2	98.2	0.1173	0.5787	0.0285	8.5	12



a b

Fig. 1. Sigma-profiles of: a) [bmim][ace] and b) [bmim][BF_4]



a b

Fig. 2. Sigma-potentials of: a) [bmim][ace] and b) [bmim][BF_4]

This work was supported by the grant of the President of the Russian Federation (MD-4990.2018.3)

References

1. Lei Z. Gas solubility in ionic liquids / Z. Lei, C. Dai, B. Chen // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – P. 1289-1326.
2. Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity / A. Finotello, J.E. Bara, D. Camper, R.D. Noble // Industrial & Engineering Chemistry research. – 2008. – V.47. – P. 3453-3459.
3. Shiflett M.B. Solubility of CO_2 in Room Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf_2N] / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V 111. – P. 2070-2074.
4. Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids / M.J. Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J.K. Dixon, J.F. Brennecke // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V. 111. – P. 9001-9009.

УДК 543.05:547.864.6: 547.581.2

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ С АНТИПИРИНОМ (АМИДОПИРИНОМ) И ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Н. Аликина

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д.15

В работе рассмотрены водные расслаивающиеся системы, в которых образование органической фазы происходит за счет кислотно-основного взаимодействия исходных компонентов и ограниченной растворимости продукта этой реакции в воде, процессы фазообразования в них, применение подобных систем для экстракции ионов металлов.

Aqueous stratifying systems in which the organic phase formation occurs due to the acid-base interaction of the initial components and the limited solubility of the product of this reaction in water, the phase formation processes in them, the use of such systems for the extraction of metal ions were considered.

Одной из вечных тенденций развития аналитической химии является повышение чувствительности анализа (то есть снижение предела обнаружения и смещение нижней границы определяемых содержаний). Есть несколько вариантов решения этой проблемы, например, использование стадии концентрирования. Одним из наиболее простых и эффективных методов концентрирования является экстракция.

Обычная жидкостная экстракция требует использования органических растворителей, зачастую пожароопасных и токсичных. В последние годы в связи с ухудшением условий труда и, в целом, экологической обстановки часто возникает требование исключить или уменьшить использование органических растворителей. Возможность осуществления такого подхода в экстракции связана с применением расслаивающихся систем с единственным жидким компонентом – водой.

В качестве компонентов водных расслаивающихся систем в настоящее время используются полимеры (полиэтиленгликоль [1,2]), поверхностно-активные вещества различной природы [3,4], а также смеси органических соединений, проявляющих кислотно-основные свойства, например, смесь антипирина (АП) и монохлоруксусной кислоты [5,6].

Последние системы с органическими основанием и кислотой, на наш взгляд, представляют наибольший интерес. При смешивании компонентов таких систем в определенных мольных соотношениях образуются вязкие жидкости, ограниченно растворимые в воде. Последнее и приводит к их выделению в новую фазу, называемую органической (ОФ).

Это явление полностью соответствует тем условиям (Крупаткин [7]), выполнение которых в тройных системах ведет к возникновению расслаивания. Во-первых, необходимо образование химического соединения (или комплекса), присутствующего в жидкой фазе. Это условие является необходимым, но недостаточным. Поэтому, во-вторых, должен быть такой характер взаимодействия преобладающей системы с третьим компонентом, при котором образующееся соединение и третий компонент ограниченно растворимы друг в друге.

В настоящее время исследованы расслаивающиеся системы с АП, амидопирином (АмП), диантипирилалканами (ДАА), дифенилгуанидином (ДФГ) (органические основания) и галогенуксусными кислотами, производными бензойной кислоты (салициловой (СК), сульфосалициловой (ССК), бромбензойной (ББК), дихлорбензойной (ХБК), ацетилсалициловой (АцСК)), нафталин-2-сульфокислотой (НСК), резорцином (РЦ), пирокатехином (ПК). Рассмотрим подробнее системы с АП и его более основным аналогом – АмП, и производными бензойной кислоты. При исследовании большого количества расслаивающихся систем с представленными выше органическими основаниями и кислотами был обнаружен ряд закономерностей.

Как оказалось, для образования в тройной системе области расслаивания, чем сильнее органическое основание, тем слабее может быть органическая кислота, и наоборот. Например, для ДАА наблюдается расслаивание с бензойной (БК) и салициловой кислотами, но не наблюдается с сульфосалициловой. Или другой пример, АП образует расслаивающуюся систему с ССК, а более сильное основание – АмП – не образует. Таким образом, на возможность расслаивания влияет сила органических протолитов.

Таблица 1. Свойства производных бензойной кислоты [8,9]

Кислота	ПК	БК	СК	ССК	АцСК
pK^{I}_{HA}	9.45	4.21	2.70	2.86*	3.48
s, г/100 г воды	43	**0.29**	**0.18**	неограниченно	**0.33**
$t_{пл}$, °C	105	122	159	177	135
$V_{ОФ}$, мл	1.0	**0.4**	**0.7**	1.4	**0.5**
$C_{АП}$:$C_{ОК}$, моль/л ($V_{общ}$ = 20 мл)	0.5:**0.5**	0.25:**0.1**	0.5:**0.15**	0.5:**0.5**	0.5:**0.15**

* pK^{II}

Другим фактором, влияющим на возможность образования области расслаивания в тройной системе, является растворимость исходных компонентов системы в воде. Вполне очевидно, что чем выше растворимость каждого из компонентов в воде, тем меньше вероятность образования расслаивания. И даже если расслаивание наблюдается, то объем ОФ будет небольшим. Подтверждающие это данные представлены в табл. 1. Для БК, СК и АцСК объем ОФ не превышает 1.0 мл, при этом растворимость данных кислот в воде составляет 0.18–0.33 г/100 г воды. При этом для получения органической фазы в случае этих кислот требуется меньшее количество органических основания и кислоты и, как правило, необходимо нагревание водной смеси до 80–85 °C. Образующаяся при этом ОФ после охлаждения до комнатной температуры становится вязкой и медленно собирается на дне пробирки.

Преимуществом систем с малорастворимыми органическими кислотами является то, что процесс экстракции происходит при нагревании, при этом повышается скорость экстракции. Ограничением таких систем является высокая вязкость ОФ, которую требуется разбавлять для проведения дальнейшего анализа (как правило, органическими растворителями, что уменьшает привлекательность таких систем). Таким образом, совсем избежать использования растворителей не всегда удается, но свести их к минимуму – возможность есть. Несмотря на этот недостаток, системы с малорастворимыми компонентами широко используются для экстракции, так как они характеризуются бóльшей емкостью ОФ.

Стоит также отметить, что для расслаивающихся систем с хорошо растворимыми компонентами часто требуется использование высаливателей, в качестве которых хорошо себя зарекомендовали сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также уротропин. При введении высаливателей с большой энергией гидратации (сульфаты натрия или магния, $\Delta H(SO_4^{2-})$ = -1017 кДж/моль) в водной фазе уменьшается, и, соответственно, в органической фазе увеличивается концентрация органических компонентов, что вызывает увеличение объема этой фазы. Например, в системе *АП – ССК – вода* при создании концентрации Na_2SO_4 1 моль/л объем фазы увеличивается до 1.8 мл, а при такой же концентрации $MgSO_4$ – до 2.1 мл. Введение высаливателей положительно сказывается не только на объеме ОФ, но и на извлечении ионов металлов.

Следует отметить большое содержание воды в ОФ, полученной в расслаивающихся системах с хорошо растворимыми компонентами. Например, в системе с АП и ССК без высаливателя обнаружено примерно 9 молекул воды на 1 молекулу АП, а в присутствии Na_2SO_4 их количество сокращается до 6 молекул. В данном случае органическая фаза является гидрофильной. При уменьшении количества воды в ОФ повышается эффективность экстракции и емкость фазы. Например, в органической фазе, полученной в системе *АП – ССК – вода* в присутствии тиоцианата аммония (высаливателя) содержание воды составляет максимально 6% (или ≈ 1.5 молекулы воды на 1 молекулу АП). Причем, с ростом концентрации гидрофильного реагента – АП – содержание воды в органической фазе увеличивается (табл. 2). То есть, повышение концентрации экстрагента бывает не всегда оправданно.

Содержание воды в ОФ определяли гравиметрическим методом путем высушивания последних при 105 °C, а также по данным термогравиметрических исследований; содержание антипирина определяли йодометрически; содержание тиоциановодородной кислоты определяли аргентометрически; содержание органических кислот определяли методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Таблица 2. Зависимость массовой доли компонентов в органической фазе от концентрации антипирина ($C_{ССК}$ = 0.4 моль/л, C_{SCN^-} = 0.25 моль/л)

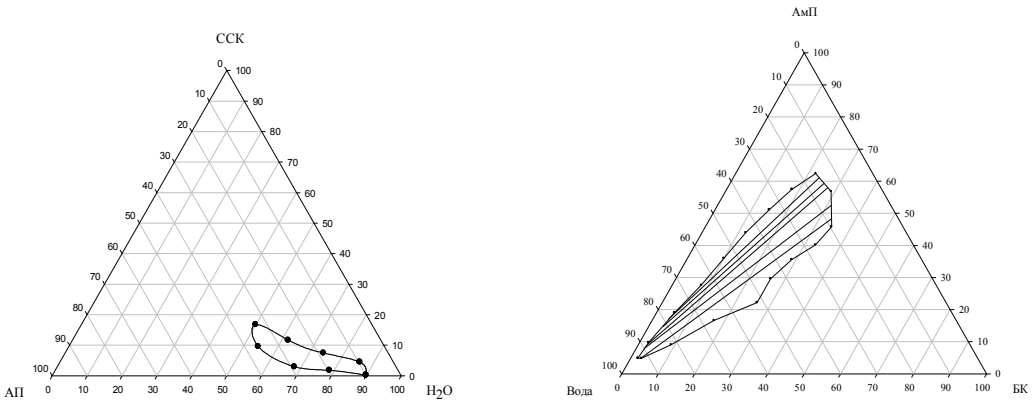
$C_{АП}$, моль/л	ω_{H_2O}, %	$\omega_{АП}$, %	ω_{HSCN}, %	$\omega_{ССК}$, %
0.3	1.44	35.88	8.43	54.25
0.4	5.16	35.96	7.39	51.49
0.5	6.11	38.74	6.99	48.17

Проводились исследования по определению воды и в расслаивающейся системе диантипирилметан (*ДАМ) – БК – HCl – вода*. Было обнаружено, что на 1 молекулу ДАМ приходится примерно 2 молекулы воды при концентрации HCl 0.5 моль/л. При увеличении концентрации HCl до 2 моль/л соотношение ДАМ : вода снижается до 1 : 1. Если БК заменить на СК, то при низких концентрациях HCl отношение будет таким же, как и в случае с БК, а при увеличении концентрации HCl до 2 моль/л содержание воды уменьшается до менее 1 молекулы на 1 молекулу ДАМ.

Наличие воды в составе ОФ, на первый взгляд, должно уменьшать экстракцию. Однако, присутствие воды в органической фазе способствует экстракции в нее кислот и неорганических комплексообразователей в сверхстехиометрических количествах. А это, наоборот, приводит к повышению экстракции ионов металлов в виде ионных ассоциатов с комплексными металлгалогенидными анионами.

Еще одним фактором, который влияет на образование расслаивания, является размер молекулы и ее молекулярная масса. Чем больше размер молекулы кислоты и молекулярная масса, тем легче происходит выделение новой фазы. Подтверждением этого является сравнение объема органической фазы в системах с БК, СК и ССК (табл. 1).

Температура плавления органической кислоты мало влияет на возможность расслаивания и объем органической фазы. Однако, она сказывается на скорости процесса расслаивания в том случае, если необходимо нагревание, т.е. в случае малой растворимости органической кислоты в воде.



А Б

Рис. 1. Концентрационные границы области расслаивания в системах *антипирин – сульфосалициловая кислота – вода* при 298 *К* (25 ºС) (А) и *амидопирин – бензойная кислота – вода* (Б) при 323 *К* (50 ºС)

Для нахождения оптимальных условий фазообразования и экстракции методом сечений были определены концентрационные границы области расслаивания в тройных системах с участием АП и АмП (рис. 1). Обнаружено, что в случае менее растворимых АмП и БК область расслаивания занимает бóльшую площадь. Расположение области расслаивания в обеих системах аналогичное: область протягивается полосой вдоль сечения, выходящего из вершины воды, на сторону треугольника основание – кислота. Ноды расходятся веером в сторону треугольника основание – кислота, что подтверждает их химическое взаимодействие в тройной системе.

Еще одним преимуществом рассмотренных расслаивающихся систем является то, что многие из исходных компонентов проявляют свойства не только фазообразователей, но комплексообразователей: АП (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Hg^{2+}), ДАМ (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}), БК (Ag^{+},

Cu^{2+}), СК, ССК (Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, V^{5+}), ПК (Sb^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Mo^{5+}, РЗЭ). Это заметно расширяет возможности применения данных расслаивающихся систем для выделения, разделения и концентрирования.

Обнаруженные закономерности позволяют подбирать расслаивающиеся системы для группового выделения ряда ионов металлов (они должны обладать большой емкостью), или, наоборот, для селективного выделения какого-либо одного иона или небольшой группы ионов (для этого можно использовать неорганические или органические комплексообразователи).

Список литературы

1. Туранов А.Н. Экстракция галлия в двухфазных водных системах на основе полиэтиленгликолей / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.М. Шкинев // Химия и технология экстракции. 2001 – Т. 1. – С. 278-290.
2. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода / А.М. Розен, А.М. Сафиулина, В.М. Шкинев, В.П. Николаев // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 3. – С. 245-247.
3. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – хлорид аммония – синтамид-5 / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.В. Чепкасова // Журн. физич. химии. – 2008. – Т. 82. – № 6. – С. 1180-1182.
4. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – синтанол / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, М.А. Попова, А.Е. Леснов // Журн. неорган. химии. – 2013. –Т. 58. – № 2. – С. 286-289.
5. Петров Б.И. Об использовании расслаивающихся систем с пограничной тройной системой антипирин – монохлоруксусная кислота – вода для экстракции элементов / Б.И. Петров, С.И. Рогожников, Т.П. Яковлева // Журн. прикладной химии. – 1992. – Т. 65. – № 5. – С. 1000-1007.
6. Петров Б.И. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой / Б.И. Петров, В.М. Чукин, Т.П. Яковлева // Журн. общей химии. – 1991. – Т. 61. – № 5. – С. 1052-1055.
7. Крупаткин И.Л. О тройных системах, содержащих двойные в состоянии скрытого расслаивания / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Журн. физической химии. – 1971. – Т. 45. – № 3. – С. 556-560.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
9. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. / Под ред. Б.П. Никольского, В.А. Рабиновича. М.-Л.: Химия, 1964. – 1162 с.

УДК 90.29

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ОБРАЗЦАХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТАВА ВОДЫ ПРИРОДНОЙ

Т.И. Белова, С.Ю. Лоханина, Л.В. Трубачева
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,
Россия,426034, г.Ижевск, ул.Университетская 1
e-mail: tatyana.belova.96-96@yandex.ru

Создан образец для контроля (ОК) состава воды природной, представляющий собой смесь сухих солей. Установлены метрологические характеристики образца для контроля по некоторым макрокомпонентам. Наряду с макрокомпонентами образец содержал микрокомпоненты (ионы марганца). Содержание марганца определялось несколькими методами: методом инверсионной вольтамперометрии и молекулярно-абсорбционной спектроскопии (по аттестованной методике измерений ПНД Ф 14.12.61 и по неаттестованной). Рассчитаны метрологические характеристики ОК по содержанию марганца.

A sample was created to control (SC) the composition of natural water, which is a mixture of dry salts. Metrological characteristics of the sample for monitoring of some macro components have been evaluated. Along with the macrocomponents, the sample contained microcomponents (manganese ions). The manganese content was determined by several methods: the method of stripping voltammetry and molecular absorption spectroscopy (according to the certified method for measuring HDPE F on 14.12.61 and on the non-attested one). Metrological characteristics of SC for manganese content are calculated.

Качество результатов измерений в лаборатории подтверждается в ходе оперативного внутрилабораторного контроля. При его проведении, как правило, используют специальные образцы [1].

Образец для контроля (ОК) – вещество (материал) с установленными путем аттестации значениями одной или нескольких величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), предназначенное для контроля точности результатов испытаний близких по составу или свойствам веществ (материалов) [2].

Большинство выпускаемых на сегодня ОК состава воды природной представляют собой водные растворы одного из контролируемых показателей качества воды. Однако лаборатории стремятся использовать образцы, которые по своим химическим и физическим свойствам имитируют анализируемый объект. Особенно важно это свойство при определении микрокомпонентов, поскольку в реальных объектах их концентрации на порядок ниже содержаний сопутствующих ионов. Только в этих случаях результаты контрольных процедур будут объективно отражать качество работы лаборатории, включая все этапы реализации методик измерений – перевод анализируемого компонента в соединение, дающее аналитический сигнал, устранение мешающих и сопутствующих влияний. Поэтому ОК должен моделировать объект испытания и при его создании необходимо использовать матрицу, аналогичную анализируемому объекту [3].

В ходе эксперимента создан специальный ОК на основе смеси неорганических веществ, имитирующий содержание основных компонентов природных вод, таких как Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-. С использованием аттестованных методик проведен статистический эксперимент, определено содержание некоторых компонентов ОК. Рассчитаны их аттестованные значения (АЗ) и такие метрологические характеристики образца как неопределенность АЗ, неопределенность от неоднородности и от способа аттестации (табл.).

Наряду с макрокомпонентами матрицы образец содержал ионы Mn^{2+} и других металлов. Содержание ионов Mn^{2+} в ходе установления метрологических характеристик образца для контроля определяли несколькими методами.

1. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) на анализаторах типа ТА-4.

Сущность метода заключается в способности элементов накапливаться на рабочем электроде из исследуемых растворов, а затем электрохимически растворяться при определенном потенциале, который характерен для каждого элемента [4]. Потенциал максимума регистрируемого анодного пика Mn^{2+} на фоне сульфита натрия (-1.5 ± 0.1) В. Массовые концентрации в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей элементов. Данный метод позволяет определять элементы при низких концентрациях с

использованием предварительного концентрирования анализируемого компонента на рабочем электроде.

2. Метод молекулярно-абсорбционной спектроскопии с применением градуировочного графика. В основе метода лежит окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой происходит окисление ионов Mn^{2+} до перманганат-ионов MnO_4^-. Образующийся в ходе реакции перманганат-ион придает раствору розовую окраску [5,6].

- По аттестованной методике ПНД Ф 14.1:2.61 – окисление происходит в азотнокислой среде под действием персульфата аммония в присутствии катализатора – ионов серебра Ag^+ с последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 540 нм. Диапазон определения Mn^{2+} составляет от 0.05 до 5.0 мг/дм^3 [5]. Определению данным способом мешают хлорид-ионы, для их устранения рекомендуется использовать нитрат ртути(II).

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{AgNO_3} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

- По неаттестованной методике – окисление происходит в присутствии периодата калия KIO_4 с последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 525 нм. Этот метод позволяет определять Mn^{2+} в присутствии многих ионов, в том числе и хлоридов [6].

$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

Проведен также статистический эксперимент и рассчитаны метрологические характеристики образца по содержанию Mn^{2+} (табл.).

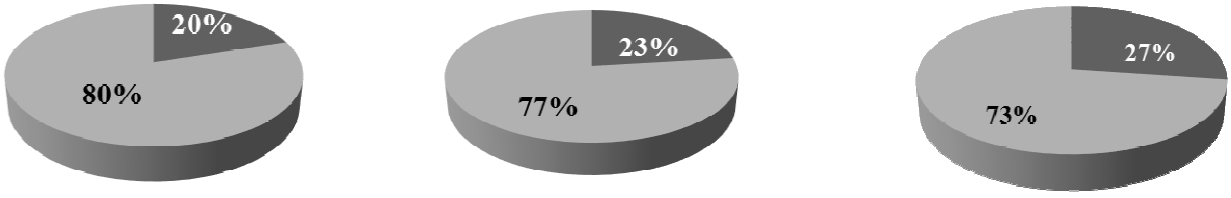
Таблица. Метрологические характеристики ОК

Массовая концентрация, мг/дм^3	АЗ		Неопределенность АЗ (P=0.95)	Неопределенность от	
	Экперим.	Теор.		способа аттестации	неоднородности
хлорид-ионы	285.9	263.9	9.2	0.88	4.36
нитрат-ионы	59.6	57.1	5.6	0.53	2.67
гидрокарбонат-ионы	298.8	335.6	7.2	0.51	3.56
карбонат-ионы	40.5	-	3.3	0.23	1.61
pH, ед. pH	9.72	-	0.15	0.01	0.07
Значение щелочности, ммоль/дм^3					
свободная (A_P)	0.68	-	0.05	0.004	0.03
общая (A_T)	6.25	-	0.04	0.003	0.02
Массовая концентрация Mn^{2+}, мг/дм^3					
ИВА	0.80	1	0.10	0.01	0.04
ПНД Ф 14.1:2.61	1.26	1	0.04	0.006	0.02
Неаттестованная МИ	1.02	1	0.20	0.03	0.08

При установлении аттестованного значения использовали способ с применением стандартизованной методики измерений, согласно требованиям [7]. Методики измерений [4,5] аттестованы и допущены к применению на территории РФ в установленном порядке. Перед применением этого способа аттестации для установления АЗ Mn(II) с предварительным окислением в присутствии периодата калия KIO_4 проведен расчет метрологических характеристик указанной методики по методу сравнения с аттестованной методикой [5].

Наименьшее значение неопределенности аттестованного значения содержания Mn(II) (3.2%) получено в случае определения методом молекулярно-абсорбционной спектроскопии с применением в качестве окислителя персульфата аммония, поскольку эта методика характеризуется наибольшей точностью среди используемых методик измерений.

Вклады составляющих в неопределенность аттестованного значения содержания Mn(II), приведены на рисунке.



ИВА ПНД Ф Неаттестованная МИ

Рис. Вклады составляющих в неопределенность аттестованного значения содержания Mn(II), определенные разными методами

- вклад u_{char} (стандартная неопределенность от способа аттестации СО)
- вклад u_{char} (стандартная неопределенность от неоднородности СО)

На приведенных диаграммах видно, что наибольший вклад вносит неопределенность от неоднородности (для разных методов от 73 до 80%), что вполне ожидаемо, так как марганец микрокомпонент и в дисперсном материале образца для контроля сложно обеспечить однородное его распределение по всему объему.

Наибольшей точностью в диапазоне определяемой концентрации характеризуется методика измерений [5], однако вклад неопределенности от способа установления АЗ наименьший для ИВА, что возможно связано с мешающим влиянием макрокомпонентов образца (в частности хлорид-ионов).

Для того чтобы подтвердить результаты, полученные методами ИВА и молекулярно-абсорбционной спектроскопии, проведено исследование образца с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Данный метод относится к неразрушающим методам анализа и обладает высокой воспроизводимостью результатов и точностью данных [8]. Метод основан на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Спектральный состав вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца, так как атомы химических элементов имеют свои характеристические линии, индивидуальные для данного элемента. Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества [9]. Анализ и обработка результатов измерений проводится в автоматическом режиме.

Таким образом, разработан ОК состава воды природной, являющийся смесью неорганических веществ. Проведена метрологическая аттестация образца по ряду компонентов – установлены АЗ по выбранным показателям и их неопределенности. Установлено также, что неаттестованная методика измерений содержания Mn^{2+} дает результаты, которые хорошо согласуются с рассчитанным по процедуре приготовления значением, в то время как метод ИВА дает заниженные результаты, а аттестованная МИ – завышенные.

Список литературы

1. РМГ 76 – 2014. Внутренний контроль качества результатов КХА. М.: Стандартинформ, 2014. 111с.
2. Р 50.2.011–2005 ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сличений. Екатеринбург.: Издательство УрГУ, 2005. 50 с.
3. ГОСТ 8.315. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. М.: Стандартинформ, 2010
4. ПНД Ф 14.1:2:4.217 – 06. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца методом ИВА на анализаторах типа ТА. Томск, 2006. 21с.
5. ПНД Ф 14.1:2.61-96. Методика измерения массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония. М.: ФБУ «ФЦАО», 2013. 13с.
6. Лазарева В.И. Исследование условий ускоренного фотометрического определения марганца периодатом / В.И. Лазарева, А.И. Лазарев, И.П. Харламов // Журнал «Заводская лаборатория». – 1979. – №45. – 193 с.
7. Р 50.2.058-2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.
8. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие / сост. Л.А. Ширкин. – Владимир, 2009. – 62с.
9. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: учебное пособие / сост. А.А. Комиссаренко, С.Б. Андреев. – СПб, 2008. – 36 с.

УДК:543.552.054.1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАРИЛА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко, А.С. Гусар
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: Asg30@tpu.ru

Карбарил - это инсектицид карбаматной природы контактного и желудочного действия, оказывающий также системное воздействие на зерновые и древесные культуры. В последнее время карбарил активно используется в сельском хозяйстве, а именно против вредных насекомых, имеющих резистентность к хлорорганическим и фосфорорганическим соединениям. Тем не менее, остаточные количества карбарила в пище и окружающей среде могут представлять опасность для жизни человека. Предложены вольтамперометрические условия определения карбарила в биологических объектах.

Carbaryl is an insecticide of the carbamate nature of contact and gastric activity, which also has a systemic effect on cereals and wood cultures. Recently, carbaryl is actively used in agriculture, namely against harmful insects that have resistance to organochlorine and organophosphorus compounds. However, residual amounts of carbaryl in food and the environment can be dangerous to human life. Voltammetric conditions for the determination of carbaryl in biological objects are proposed.

Сельское хозяйство страны за последние 10 лет сильно изменилось. Отмечается устойчивый рост производства основных видов сельскохозяйственной продукции – зерна, картофеля, овощей. В последнее время карбарил активно используется в сельском хозяйстве, а именно против вредных насекомых, имеющих резистентность к хлорорганическим и фосфорорганическим соединениям [1]. Карбарил – 1-нафтил-N-метилкарбамат – является представителем ариловых эфиров N-метил-карбаминовой кислоты и представляет собой белое кристаллическое вещество, почти не растворяющее в воде. Структурная формула представлена на рис. 1.

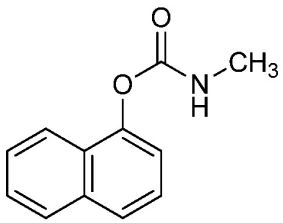


Рис. 1. Структурная формула карбарила

Однако карбарил проявляет эффект биоконцентрирования. Поэтому даже остаточные количества в пище и окружающей среде могут представлять опасность для жизни человека. Поэтому определение инсектицидов на сегодняшний день является актуальной задачей. Существующие инструментальные методы основаны на хроматографическом или спектрофотометрическом определении предварительно модифицированного карбарила [2]. Для выполнения анализа этими методами требуется длительная процедура подготовки образцов и наличие специализированного лабораторного оборудования. Электрохимические методы исследования обладают рядом преимуществ: высокая селективность, точность, низкая стоимость и доступность оборудования и реактивов.

Целью данной работы является вольтамперометрическое определение карбарила на углеродсодержащем электроде.

Для исследования электрохимических свойств карбарила использовались следующие реактивы: серная кислота H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77, х.ч.), спирт этиловый очищенный 96% C_2H_5OH (ГОСТ Р 51723-2001, х.ч.), хлорид калия KCl (ГОСТ 4568-95, х.ч), перхлорат калия (ГОСТ Р 214731, х.ч), карбарил (ГСО 7709).

Все необходимые эксперименты проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА–Lab и композитных электродах с обновляемой поверхностью (производство НПП «Томьаналит» г. Томск). Аналитические сигналы, регистрируемые на анодной вольтамперограмме в виде волны тока, преобразовывали в режиме первой производной $dI/dE – E$, где аналитические сигналы наблюдались в форме пиков. В качестве фонового электролита использовали спиртовой раствор перхлората калия 0.1М. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовались

платиновый и хлоридсеребряный электроды, соответственно. Рабочий раствор карбарила готовили путем растворения определенной навески ГСО в этиловом спирте.

Исследование электрохимических свойств карбарила на углеродсодержащем электроде проводилось в диапазоне потенциалов от -2.0 до +1.5 В при ν = 70 мВ/с.

Контрольные эксперименты по доказательству правильности подобранных условий в анодной области потенциалов включали введение в электрохимическую ячейку этилового спирта в объемах, соответствующих объемам раствора исследуемого карбарила (рис. 2-1).

На рис. 2 представлены анодные вольтамперограммы карбарила в спиртовом растворе перхлората калия (рис. 2-2).

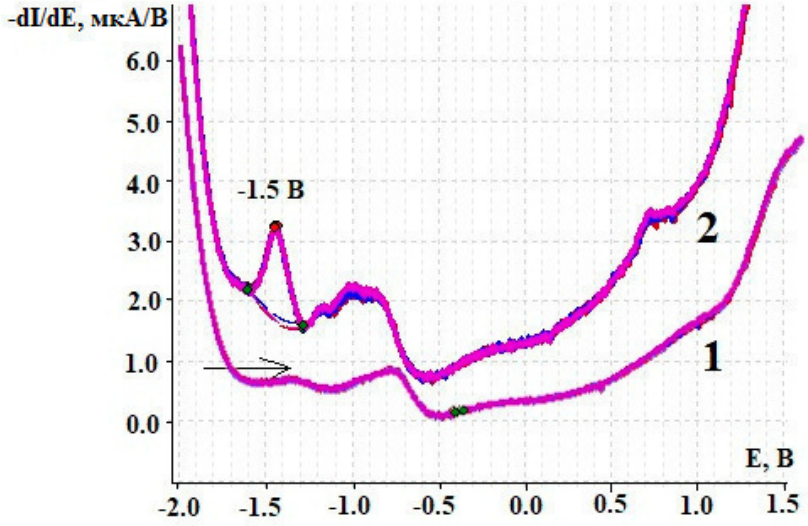


Рис. 2. 1 - Анодные вольтамперограммы этилового спирта в фоновом электролите – перхлорате калия 0.1М. 2 - Анодные вольтамперограммы карбарила в фоновом электролите – перхлорате калия 0.1М. Концентрация рабочего раствора $2 \cdot 10^{-8}$ М

Аналитический сигнал при потенциале -1.5 В соответствует окислению карбарила в фоновом электролите. Сигнал окисления карбарила увеличивался в диапазоне концентраций от $0.2 \cdot 10^{-8}$ до $1.6 \cdot 10^{-8}$ М (рис. 3)

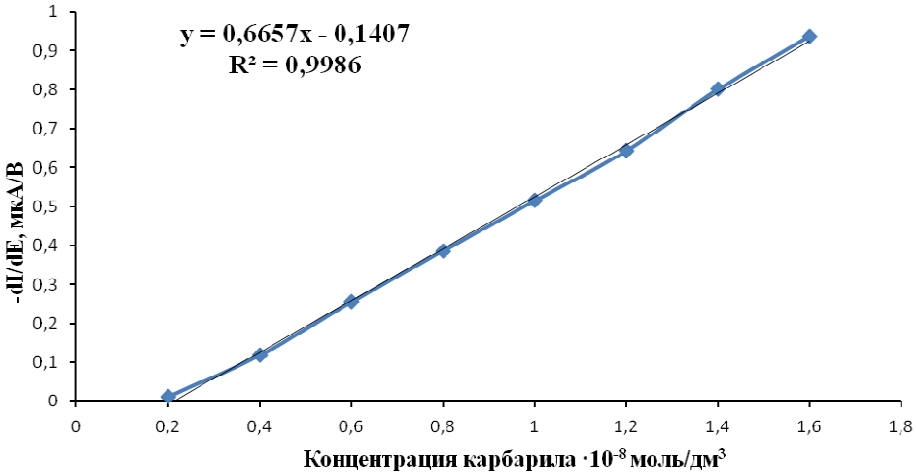


Рис. 3. Линейная зависимость тока окисления карбарила в диапазоне концентраций от 0,2 10^{-8} до $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/дм^3

Данные условия могут быть использованы для определения карбарила в биологических объектах.

Список литературы

1. Soriano J. Analysis of carbamate pesticides and their metabolites in water by solid phase extraction and liquid chromatography / J. Soriano, B. Jimenez, G. Font, J. Molt // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2011. – Vol. 31. – P. 19-52.

2. Venkateswarlu K. Persistence and Biodegradation of Carbaryl in Soils / K. Venkateswarlu, K. Chendrayan, N. Sethunathan // N. Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2015. –№ 26. – P. 548-553.

УДК 543.55

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ ЙОДАТНЫМИ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ

А.О. Гусар, Е.В. Дорожко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: anngsa@mail.ru

В данной работе представлен способ модификации стеклоуглеродного электрода йодатными солями (различной природы) методом выдерживания в растворе. Результаты получены методом вольтамперометрии, проведены анализы на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-7500FA и на ИК-спектрометре Agilent Resolutions Pro. Полученный модифицированный электрод в дальнейшем можно использовать для разработки биосенсора.

In this paper, a method of glass-carbon electrode modification with iodine salts (of different nature) by means of holding in solution is presented. The results were obtained by voltammetry. Analyzes on scanning (raster) electron microscope JEOL JSM-7500FA and IR spectrometer Agilent Resolutions Pro have been performed. The obtained modified electrode can be used for further development of the biosensor.

Поиск новых электродных материалов и модификаторов поверхности, обеспечивающих необходимый уровень аналитических и метрологических показателей, вызывает повышенный интерес у химиков-аналитиков. Среди широкого круга органических модификаторов, используемых для поверхностной модификации твердых электродов, перспективными органическими агентами являются йодатные соли арилдиазония, которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп арила (Ar) [1] с поверхностью электрода. Применение ароматических солей диазония для модификации поверхностей началось с работы Delamar [2]. Большая часть научно-исследовательских работ посвящена электрохимической модификации твердых электродов.

Однако, наложение потенциала на электрод при электрохимической модификации приводит к неконтролируемому росту толщины слоя модификатора и блокированию токопроводящей поверхности электродов [3 с.64].

Новизна данной работы обусловлена подбором оптимальных условий спонтанной химической модификации стеклоуглеродного электрода (СУЭ) йодатными солями арилдиазония без наложения потенциала.

В качестве модификаторов поверхности (СУЭ) были выбраны следующие йодатные соли арилдиазония (рис. 1):

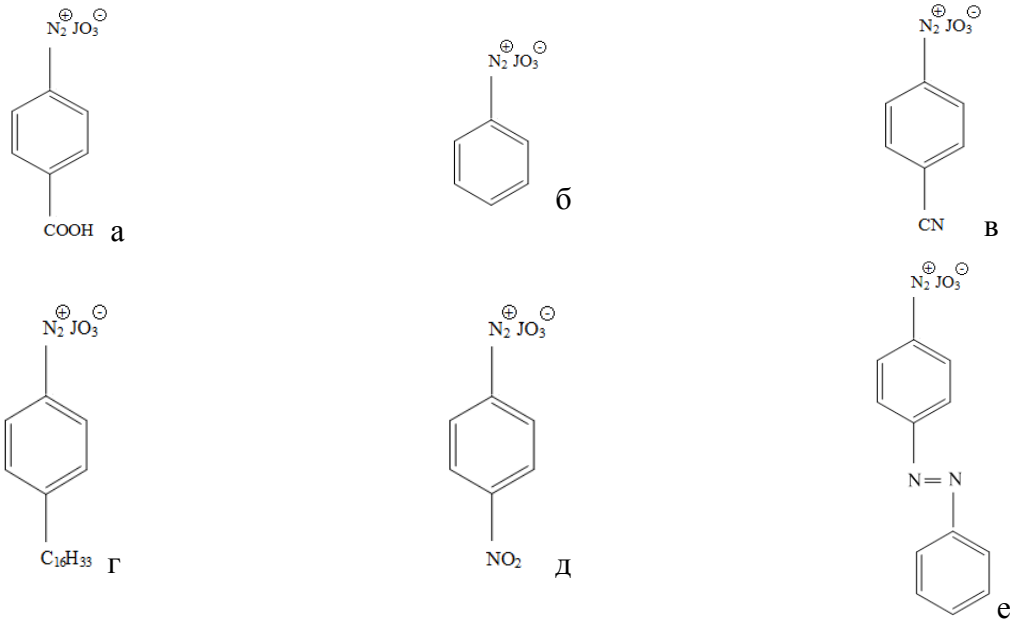


Рис. 1. Структурные формулы арилдиазонивых солей:
а) 4-карбоксибензодиазониум йодат; б) йодат арилдиазония; в) 4-цианобензодиазониум йодат;
г) 4-гексадецилбензодиазониум йодат; д) 4-нитробензодиазониум йодат;
е) 4-(фенилдиазенил)бензодиазониум йодат.

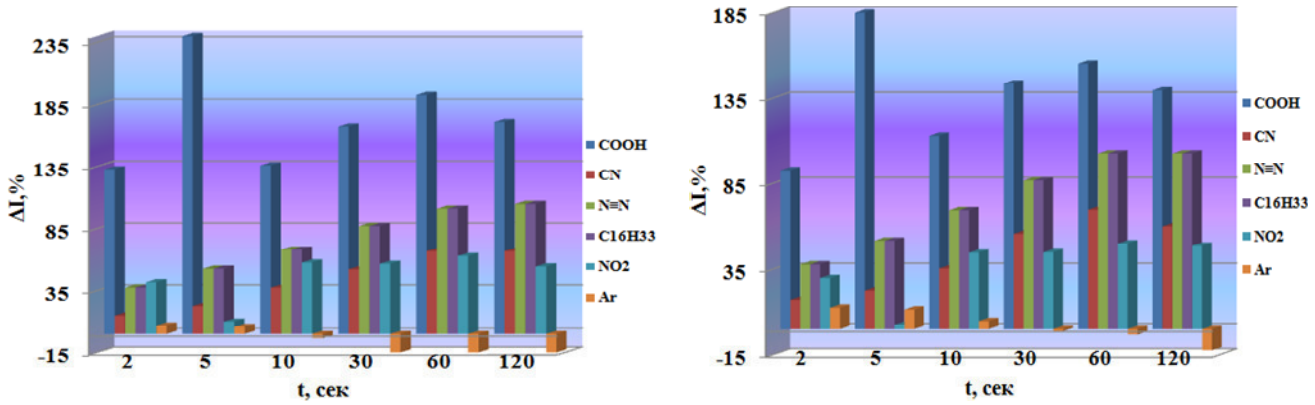
В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды [4]. Для подбора оптимальных условий спонтанной модификации СУЭ йодатными солями арилдиазония варьировали концентрацию модификатора (мг/л) и время выдерживания СУЭ в растворах соответствующих модификаторов (с). Рабочими концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 30, 60 мг/л. Время выдерживания СУЭ в растворах модификаторов составляло 2, 5, 10, 30, 60, 120 с. Для оценки обратимости электродных процессов на СУЭ до и после химической модификации записывали циклические вольтамперограммы (ЦВА) гексацианоферратных солей $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 0.25М (фон 0.5М KCl).

Для оценки эффективности модифицирования СУЭ разными модификаторами в условиях изменения концентрации модификатора и времени выдерживания СУЭ была рассчитана величина ΔI (%):

$$\Delta I = \frac{(I_1 - I_0)}{I_0} \cdot 100\%, \text{где:}$$

I_0 – ток $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ без модификатора;
I_1 – ток $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ после выдерживания в растворе модификатора.

В ходе исследования (рис. 2 а, б), установлено, что токи окисления и восстановления $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ максимальны для СУЭ, модифицированного 4-карбоксибензодиазониум йодатом, при времени выдерживания электрода в растворе модификатора 5 с и концентрации последнего 10 мг/л (ΔI = 230% катодная развертка и ΔI = 185% анодная развертка).



а Б

Рис. 2. Зависимость изменения токов $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (ΔI, %) от времени выдерживания СУЭ в растворе модификаторов йодатных солей арилдиазония (а-катодная развертка потенциала; б-анодная развертка потенциала). Фоновый электролит – KCl 0.5М; υ – 80 мВ/с.

Для более точного описания механизма протекающих на электроде процессов потребовалось проведение исследования морфологии электродной поверхности. Исследования проводились с применением сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA и вольтамперометрического анализатора ТА-2 (производства ООО НПП «Томьаналит», Томск, Российская Федерация).

Первый образец представляет собой поверхность чистого СУЭ, до добавления в ячейку обратимой пары $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. На поверхности образца наблюдается выборочная микропористость (рис. 3 А). Размер пор не превышает 10 мкм. На поверхности наблюдается небольшое загрязнение посторонней фазой, имеющей вид глобулярных частиц. Предположительно, данная фаза представляет собой частицы соли, входящей в состав фонового электролита.

Второй образец представляет собой поверхность СУЭ после внесения в ячейку обратимой пары $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. На микроскопическом снимке наблюдаются агрегаты $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ на поверхности электрода, закрывающие микропоры стеклоуглерода.

Наблюдаются участки с вкраплениями сферической формы (рис. 3 Б). Предположительно, эта фаза соответствует железосодержащему гексацианоферату.

Третий образец представляет собой поверхность СУЭ после модификации 4-карбоксибензодиазониум йодатом (10 мг/л) в течение 5 с.

На микроскопическом снимке (рис. 3 В) наблюдаются слоистые агрегаты неправильной формы, подтверждающие протекание адсорбции на поверхности электродной подложки, что доказывает факт протекания химической реакции на поверхности СУЭ между углеродом и диазониевым модификатором. Очевидно, что ковалентная модификация СУЭ возможна и без наложения потенциала в очень короткий промежуток времени. Кроме того, после модификации отмечен рост токопроводящих свойств СУЭ за счет увеличения токов обратимой пары $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ при потенциалах 0.15 и 0.35 В в оптимальных условиях модификации.

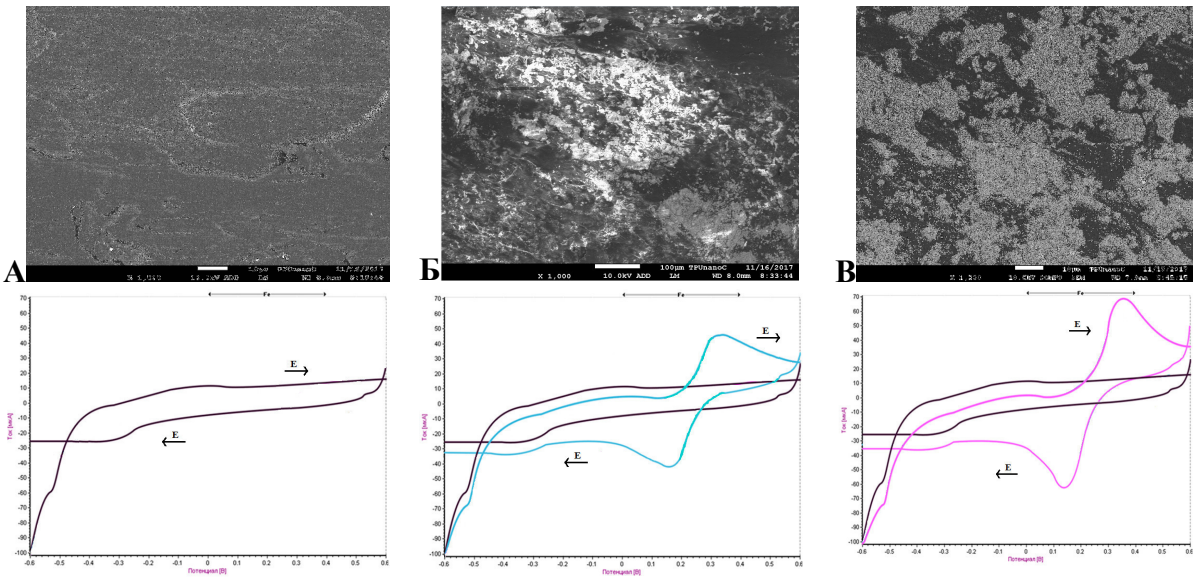


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия поверхностей СУЭ и ЦВА $Fe(CN)_6^{3-/4-}$:
А − поверхность СУЭ без модификатора; Б – поверхность СУЭ после добавления в ячейку обратимой пары $Fe(CN)_6^{3-/4-}$; В − поверхность СУЭ после модификации растворе модификатора 4-карбоксибензодиазониум йодата (10 мг/л) в течение 5 с.

Для дополнительного подтверждения наличия органических функциональных групп на поверхности СУЭ получены спектры отражения ИК поверхностей (рис. 4): 1) модификатор 4-карбоксибензодиазониум йодат концентрацией 10 мг/л; 2) исходная поверхность СУЭ; 3) поверхность СУЭ после модификации. Исследования проводились на ИК-спектрометре Cary 660 (производства «Agilent»). В спектре наблюдаются полосы поглощения при 3659, 1685, 1590, 786 $см^{-1}$, отвечающие карбоксильной группе и фенильному ядру.

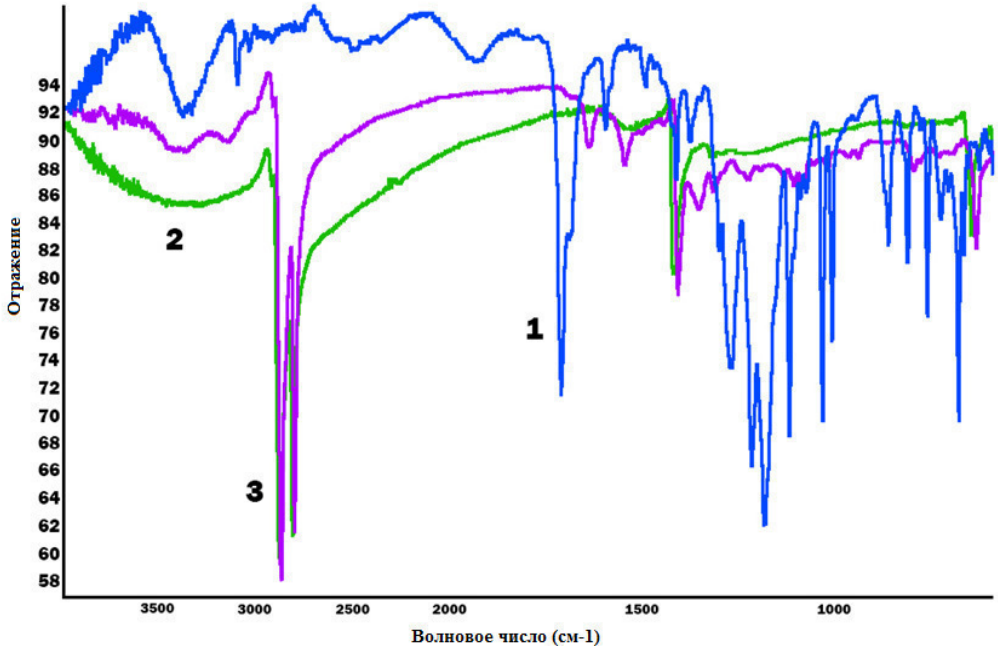


Рис. 4. Спектр отражения ИК поверхности СУЭ: 1 – Модификатор 4-карбоксибензодиазониум йодат с = 10 мг/л; 2 – Исходная поверхность СУЭ; 3 – Поверхность СУЭ после модификации.

Таким образом, установлено, что наиболее подходящим материалом рабочего электрода является СУЭ, а максимальные значения токов достигаются при использовании модификатора 4-карбоксибензодиазониум йодата.

Оптимальными условиями модификации были выбраны: концентрация 4-карбоксибензодиазониум йодата 10 мг/л, время выдерживания электрода 5 с.

Авторы выражают благодарность доценту ОХИ ИШПР НИ ТПУ, канд. хим. наук Губе Г.Я за оказанную помощь в написании работы.

Список литературы

1. Berger F. Hybrid coating on steel: ZnNi electrodeposition and surface modification with organothiols and diazonium salts / F. Berger, J. Delhalle, Z. Mekhalif // Electrochimica Acta. – 2008. – V. 53. – P. 2852-2861.

2. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts / M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant // J. Am. Chem. Soc. – 1992 –V.114 – P.5883-5884.

3. Основы электрохимических методов анализа: учебное пособие. Часть 1 / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 101 с.

4. Определение микроэлементов на срезе бумаги методами атомно-эмиссионной спектрометрии и инверсионной вольтамперометрии для идентификации режущего инструмента / С.В. Нехорошев, Г.Б. Слепченко, Т.М. Гиндуллина, И.О. Максимчук, М.Н. Вторушин, И.В. Рамусь // Известия вузов. Химия и химическая технология. − 2014 - Т. 57 − №. 11. − С. 13-15.

УДК 543.51

ДЕРИВАТИЗАЦИЯ КЕТОСТЕРОИДОВС ВВЕДЕНИЕМ ФИКСИРОВАННОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

Д.И. Жиляев[1,2], В.В. Ильюшенкова[2], М.Д. Матвеева[1], С.В. Горяинов[1]
[1]*Российский Университет Дружбы Народов,*
Россия,117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,*
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект 29.
e-mail: dimzhi@mail.ru

Предложен способ дериватизации кетостероидов для их изучения методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Подход основан на взаимодействии аналитов с α,ω-N,N-диметиламиноалкиламинами с образованием оснований Шиффа и последующей кватернизацией алкил (дейтероалкил) галогенидами. Полученные масс-спектры содержали пики ионов, соответствующие катионным частям получаемых производных. Показано, что применение дейтерированных алкилгалидов позволяет получать изотопномеченные стандарты.

Ketosteroids reaction with α,ω-N,N-dimethylaminoalkylamines yeilding Schiff bases followed by the quaternization by alkyl (deuteroalkyl) halids has been suggested for characterization of carbonyl compounds by MALDI massspectrometry. The proposed approach has been tested on several ketosteroids. Mass spectra of the derivatives were registered using both MALDI and NALDI conditions. It was shown that the use of deuterated alkyl halids allows preparing deuterium-labeled standards for quantitative analysis by isotope dilution approach.

Одним из наиболее востребованных классов низкомолекулярных аналитов являются широко используемые в фармации и синтетической органической химии карбонильные соединения. Однако, анализ альдегидов и кетонов с использованием матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) часто ограничивается низкой эффективностью десорбции/ионизации этого класса соединений. Поэтому зачастую требуется их предварительная дериватизация с целью уменьшения летучести, увеличения эффективности ионизации, увеличения молекулярной массы анализируемых веществ, а также получения конкретной информации относительно их структуры [1,2]. Для анализа карбонильных соединений с помощью масс-спектрометрии МАЛДИ проводится их дериватизация различными аминами, гидразинами и гидразидами с образованием обладающих высокой эффективностью десорбции/ионизации оснований Шиффа [3]. Также описана возможность получения иминов с использованием дифениламина [4]. Интересен подход, основанный на использовании для такой дериватизации реакционноспособных матриц, которые одновременно проявляют двойственные свойства: агентов для модификации аналитов и матриц для МАЛДИ [5-8]. Однако особенно перспективными для анализа карбонильных соединений выглядят реагенты, позволяющие вводить в молекулу аналита группу с фиксированным зарядом. Катионы соответствующих производных легко десорбируются, что позволяет регистрировать ожидаемые масс-спектры МАЛДИ. Известны коммерчески доступные дериватизационные агенты такого типа – реактивы Жирара Т и П [9]. Такие реагенты широко используются для анализа стероидных кетонов [10-11]. Однако в случае применения этих агентов для количественного определения аналитов методом изотопного разбавления, получить их меченые аналоги затруднительно.

Ранее нами были представлены предварительные результаты применения нового типа реагентов для анализа карбонильных соединений с помощью масс-спектрометрии МАЛДИ [12]. Эти соединения – α,ω-N,N-диметиламиноалкиламины – обладают терминальной первичной аминогруппой, которая способна вступать в реакцию с карбонилом с образованием оснований Шиффа. При этом в составе таких дериватизационных агентов присутствует и N,N-диметиламиногруппа, способная взаимодействовать с алкилгалогенидами с образованием соответствующих аммониевых солей (рис. 1). В этом случае можно также использовать дейтеромеченные алкилгалогениды для получения стандартов, которые можно использовать для количественного определения. Подход был испытан с использованием нескольких типов карбонильных соединений (алифатических альдегидов, циклических и некоторых стероидных кетонов). В настоящей работе представлены результаты применения этого дериватизационного подхода для анализа кетостероидов, которые обладают высокой биологической активностью,

широко используются в фармацевтических препаратах, участвуют в регуляции метаболизма и некоторых физиологических функциях.

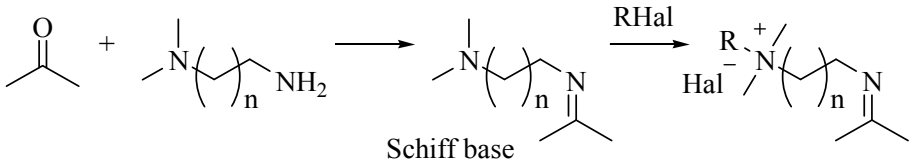


Рис. 1. Схема дериватизации карбонильных соединений в присутствии α,ω-N,N-диметиламиноалкиламина и алкилгалогенида

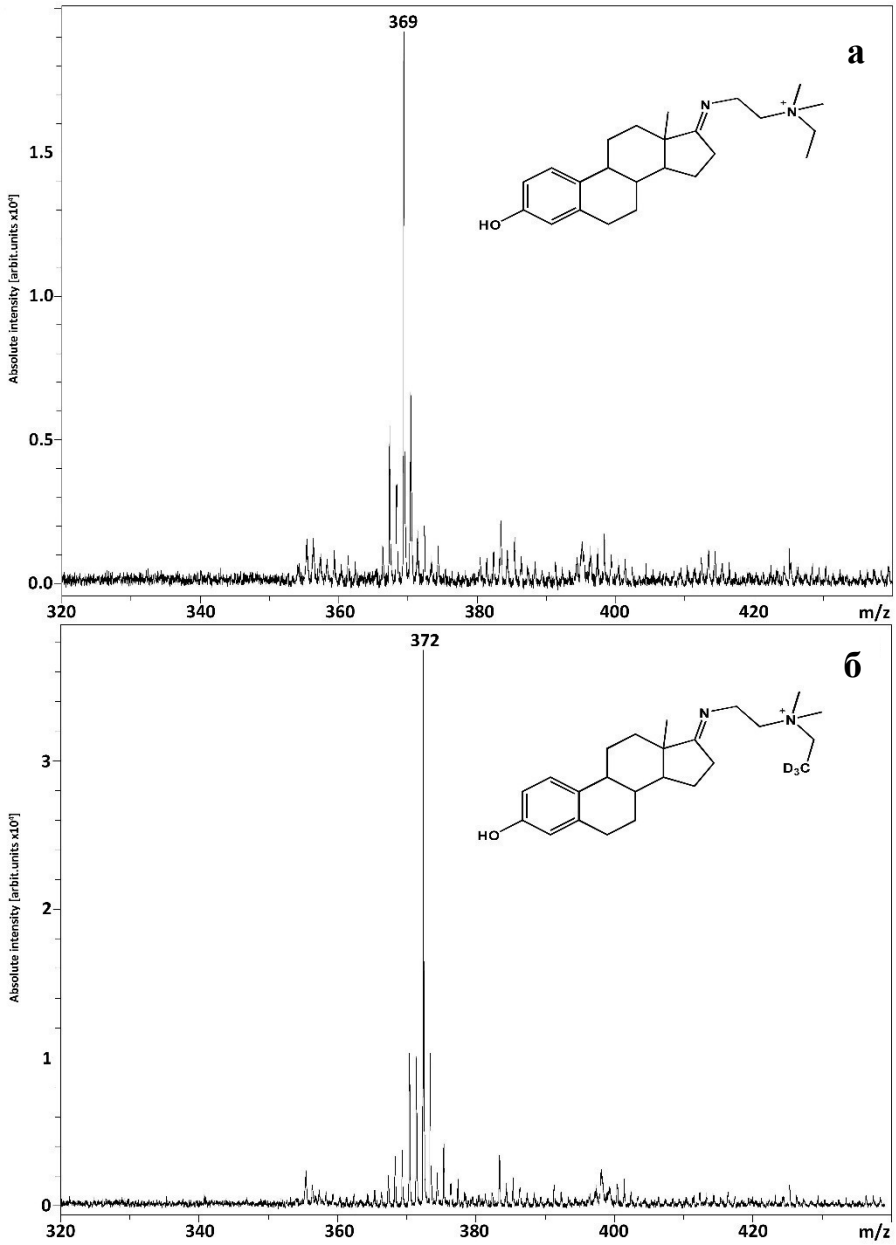


Рис. 2. Масс-спектр МАЛДИ эстрона, дериватизированного 2-диметиламиноэтиламином + этилиодид (а) и + 2,2,2-тридейтероэтилиодид (б) (матрица IAA).

В работе использовались коммерчески доступные соединения: тестостерон, транс-андростерон, прогестерон, бетаметазон 17,21-дипропионат, кортикостерон, эстрон, 5α-андростан-17β-ол-3-он, 19-норэтиндрон, 11-деоксикортизол, кортизона ацетат; α,ω-N,N-диметиламиноалкиламины (2-диметиламиноэтиламин, 3-диметиламинопропиламин, 4-диметиламинобутиламин), а также алкилгалогениды (метилиодид, этилиодид, тридейтерометилиодид, 2,2,2-тридейтероэтилиодид). Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ производных, полученных как из индивидуальных соединений, так и их смесей, содержали только пики катионных частей этих молекул. Сравнение интенсивностей пиков ионов продуктов

дериватизации с использованием алкилгалогенида и его меченого аналога показало, что эффективность десорбции/ионизации дейтеромеченых и немеченых производных практически идентична (рис. 2).

Этот факт может быть использован для количественного анализа и профилирования альдегидов и кетонов в различных природных объектах. Была проведена проверка воспроизводимости масс-спектров МАЛДИ путем повторения съемки дериватизированных образцов в течение семи дней. Кроме того, был идентифицирован предел обнаружения, то есть минимальная концентрация, необходимая для достижения 3-кратного предела шума. В случае транс-андростерона предел обнаружения был равен 39 мкг/мл.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-33-00329мол_а.

Список литературы

1. V.G. Zaikin and J. Halket // A Handbook of Derivatives for Mass Spectrometry. IMP Publications, Chichester. - 2009.
2. Derivatization in mass spectrometry - Soft ionization mass spectrometry of small molecules / V.G. Zaikin, J.M. Halket // Eur. J. Mass Spectrom. - 2006. – 12. – P. 79. - doi: 10.1255/ejms.798.
3. The use of hydrazine-based derivatization reagents for improved sensitivity and detection of carbonyl containing compounds using MALDI-MSI / B. Flinders, J. Morrell, P. Marshall, L. Ranshaw, M. Clench // Anal. Bioanal. Chem. – 2015. – 407. – P. 2085. - doi: 10.1007/s00216-014-8223-8.
4. Extraction and derivatization in single drop coupled to MALDI-FTICR-MS for selective determination of small molecule aldehydes in single puff smoke / J. Xie, J. Yina, S. Sun, F. Xie, X. Zhang, Y. Guo // Analytica Chimica Acta. – 2009. – 638. – P. 198–200.
5. Improved analysis of oligosaccharides for matrixassisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry using aminopyrazine as a derivatization reagent and a co-matrix / Y. Cai, Y. Zhang, P. Yang, H. Lu // Analyst. – 2013. – 138. – P. 6270.
6. Hydrazide and hydrazine reagents as reactive matrices for MALDI-MS to detect gaseous aldehydes / Y. Shigeri, S. Ikeda, A. Yasuda, M. Ando, H. Sato, T. Kinumi // J. Mass Spectrom. – 2014. – 49. P. 742. - doi: 10.1002/jms.3408.
7. Hydrazide and hydrazine reagents as reactive matrices for MALDI-MS to detect steroids / Y. Shigeri, A. Yasuda, M. Sakai, S. Ikeda, H. Sato, T. Kinumi // Eur. J. Mass Spectrom. – 2015. – 21. P. 79. - doi: 10.1255/ejms.1336.
8. 2-Hydrazinoquinoline: a reactive matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry to detect gaseous carbonyl compounds / Y. Shigeri, T. Kamimura, M. Ando, K. Uegaki, H. Sato, F. Tani, R. Arakawae, T. Kinumif // Eur. J. Mass Spectrom. – 2016. – P. 22.
9. Derivatization for the characterization of neutral oxosteroids by electrospray and matrix-assisted laser desorption ionization tandem mass spectrometry: the Girard P derivative / W.J. Griffits, S. Liu, G. Alvelius and J. Sjöval // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2003. – 17. P. 924.
10. Analysis of derivatised steroids by matrix-assisted laser desorption/ionisation and post-source decay mass spectrometry / M.A. Khan, Y. Wang, S. Heidelberger, G. Alvelius, S. Liu, J.S. Ëovall, W.J. Griffiths // Steroids. – 2006. – 71. P. 42-53.
11. Mass Spectrometry Imaging for Dissecting Steroid Intracrinology within Target Tissues / D.F. Cobice, C.L. Mackay, R.J.A. Goodwin, A. McBride, P.R. Langridge-Smith, S.P. Webster, B.R. Walker, R. Andrew// Anal. Chem. – 2013. – 85. – P. 11576-11584.
12. α,ω-*N*,*N*-Dimethylaminoalkylamines as possible derivatization agents for the analysis of small carbonyl compounds by low energy mass spectrometry/ D.I. Zhilyaev, R.S. Borisov, N.Yu. Polovkov, V.G. Zaikin // Eur. J. Mass Spectrom. – 2016. – 22. P. 151-158.

УДК 543.51

НОВЫЙ ДЕРИВАТИЗИРУЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ АНАЛИЗА КАБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИОНИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ

В.В. Ильюшенкова[1,2], Д.И. Жиляев[1], М.М. Матвеева[2], С.В. Горяинов[1,2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.29*

[2]*Российский университет дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6*

e-mail: v.ilyushenkova@gmail.com

Описаны результаты применения дериватизации алифатических и стероидных карбонильных соединений при помощи ω-диалкиламинозамещенных аминов с последующей кватернизацией алкилгалогенидами для их исследования методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Индуцируемая соударениями диссоциация (ДИС) позволила изучить фрагментацию для полученных производных.

The paper describes the results of application of derivatization of carbonyl compounds by reaction with ω-dialkylamino-substituted amines followed by quaternization with alkyl halides for their analysis by electrospray ionization (ESI) mass spectrometry. Collision-induced dissociation (CID) let to study fragmentation for the derivatives.

При анализе различных органических соединений широкое распространение получили методы масс-спектрометрии с «мягкими» методами ионизации, одним из которых является ионизация электрораспылением (ИЭР). Одна из основных проблем этого метода заключается в затрудненности анализа слабополярных соединений, не способных претерпевать свойственные для ИЭР процессы ионообразования. Решением этой проблемы может служить предварительная дериватизация таких аналитов, основанная на введении в молекулу фиксированного заряда. Одним из примеров такого класса неполярных соединений являются вещества с карбонильной группой, которые распространены в природных, лекарственных и многих других объектах. Поэтому целью данной работы является разработка новых подходов к дериватизации подобных аналитов для последующего анализа масс-спектрометрией с ионизацией электрораспылением в сочетании с индуцируемой соударением диссоциацией (ДИС). Для этого была рассмотрена возможность использования ранее разработанной методики дериватизации аналитов для их изучения методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) [1].

В качестве объектов дериватизации были использованы алифатические альдегиды, кетоны и кетостероиды (тестостерон, эстрон, кортизон, прогестерон). Химическую модификацию аналитов проводили с помощью ω-диалкиламинозамещенных аминов с последующей обработкой получаемых производных алкилгалогенидами без промежуточного выделения (рис. 1). Эти соединения – α,ω-N,N-диметиламиноалкиламины – обладают терминальной первичной аминогруппой, которая вступает в реакцию с карбонилом с образованием оснований Шиффа, и N,N-диметиламинной группой, способной к взаимодействию с алкилгалогенидами с образованием соответствующих аммониевых солей. Для дериватизации использовали коммерчески доступные N,N-диметиламиноалкиламины (N,N-диметилэтилендиамин, N,N-диметилпропилендиамин), а в качестве кватернизирующих агентов были выбраны йодистый метил и этил.

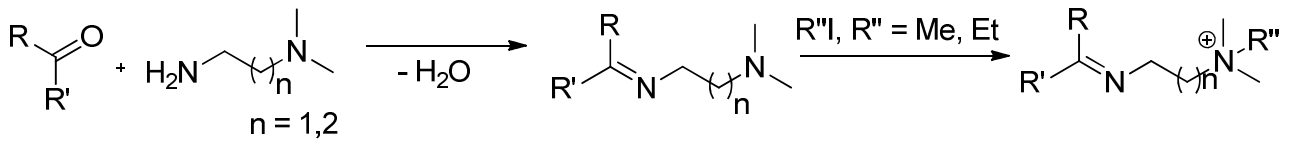


Рис. 1. Схема дериватизации соединений, содержащих карбонильную группу.

Масс-спектры продуктов дериватизации без их предварительного разделения или очистки регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040. Зарегистрированные масс-спектры ИЭР содержали пики, соответствующие катионным частям анализируемых соединений. Их

массовые числа отвечали молекулярной массе молекулы аналита, увеличенной на инкремент введенной группы.

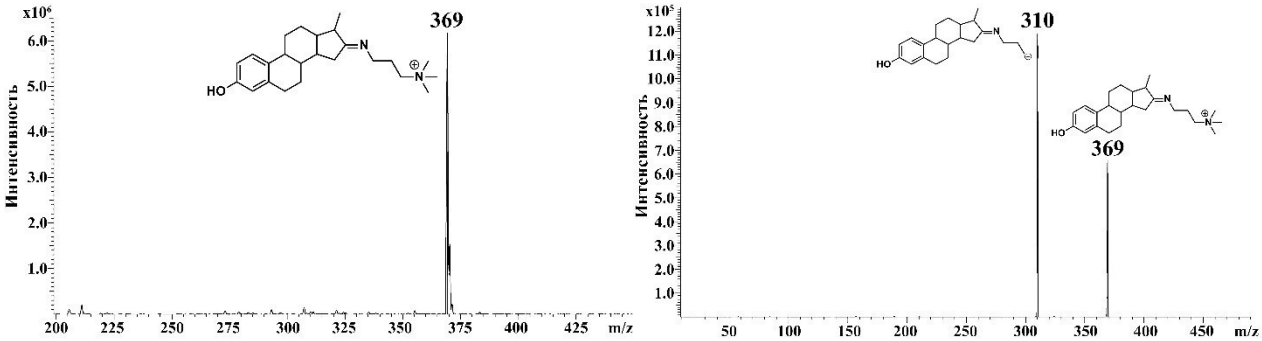


Рис. 2. Масс-спектр ионизации ИЭР и тандемный масс-спектр производного эстрона с энергией соударения 25 эВ (ИЭР ДИС МС/МС).

Анализ продуктов ДИС полученных производных показал, что они претерпевают предсказуемую фрагментацию с элиминированием фрагмента аммонийной соли с локализацией заряда на углеродном фрагменте (рис. 2), что может быть использовано для разработки методов на основе мониторинга выбранных реакций. В то же время применение дейтерированных алкилгалидов позволяет получать изотопномеченные стандарты, которые в дальнейшем можно использовать для количественного анализа методом изотопного разбавления.

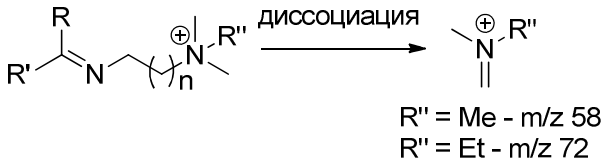


Рис. 3. Образование катиона в результате ДИС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект №18-33-00329 мол_а.

Список литературы

1. α,ω-N,N-dimethylaminoalkylamines as possible derivatization agents for the analysis of small carbonyl compounds by low energy mass spectrometry / D.I. Zhilyaev, R.S. Borisov, N.Yu. Polovkov, V.G. Zaikin // Eur. J. Mass Spectrom. – 2016. – Vol. 22, N 3. – P. 151-158.

УДК 243.2

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЭЛЕТРОЛИТЕ ИММЕРСИОННОГО ЗОЛОЧЕНИЯ

Т.В. Калабина, Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», Россия, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
e-mail: kalabina.95@inbox.ru

Проведена сравнительная характеристика возможностей применения методов гравиметрии и титриметрии при определении содержания золота в электролите иммерсионного золочения. Установлена воспроизводимость полученных результатов.

The comparative characteristics of gravimetry and titrimetry in determining the content of gold in the immersion gold plating electrolyte have been studied. The reproducibility of the results is established.

Золочение печатной платы является финишным этапом нанесения покрытия. Основная функция финишного покрытия – защита поверхности контактных площадок и других открытых элементов печатного рисунка, а также обеспечение качественной пайки электронных компонентов на печатную плату, в течение определенного срока хранения.

Одной из перспективных технологий нанесения золотого покрытия является химическая иммерсия, в литературе [1,2] указывается на ряд преимуществ этого метода:

1) толщина покрытия составляет (0.05–0.15) мкм;
2) иммерсионное золото является безопасным бессвинцовым покрытием; покрытие мелкокристаллическое и беспористое;
3) имеется возможность проводить дополнительное внутрисхемное тестирование;
4) создаются идеально плоские, гладкие контактные площадки;
5) обеспечивается хорошая паяемость. Это позволяет проводить несколько циклов паек (в отличие от гальванического осаждения золота);
6) материал долговечен (средний срок хранения 1 год), не подвержен ионному загрязнению, не окисляется.

На сегодняшний день часто применяемыми электролитами иммерсионного золочения можно назвать условно бесцианистые. Согласно [3] они подразделятся на три группы в зависимости от кислотности среды: щелочные, нейтральные и кислые. Для соблюдения технологического режима важно поддержание содержания основных компонентов в растворе электролита в рабочем диапазоне. Золото – драгоценный металл, поэтому, согласно ФЗ №41-фз [4], необходимо не только определять содержание золота в растворе, но и вести его строгий учет. В связи с этим целью работы явилось определение содержания золота в цианистом электролите иммерсионного золочения гравиметрическим и титриметрическим методами и проведение их сравнительной характеристики.

Для достижения данной цели необходимо решить ряд задач:

1. Определить содержание золота в электролите гравиметрическим и титриметрическим методами.
2. Сопоставить результаты, полученные двумя методами.

Нами разработана методика измерений, в основу которой положен гравиметрический метод анализа, она аттестована и внесена в Государственный Реестр [5]. Согласно этой методике определение золота состоит из следующих этапов:

- Подготовка электролита: объем электролита, находящийся на производственной линии, доводили до заданного значения с последующим подогревом до оптимального значения с непрерывной фильтрацией.
- Отбор проб и пробоподготовка: точечные пробы отбирали из 3-5 мест на разной глубине ванны золочения. Затем получали объединенную пробу в общей емкости, из которой после перемешивания отбирали требуемый объем лабораторной пробы.
- Разрушение цианидных комплексов золота: пробу электролита обрабатывали смесью концентрированных кислот (азотной х.ч. ГОСТ 701-89 и серной х.ч. ГОСТ 4204-77) и нагревали.

• Восстановление золота: вносили раствор пероксида водорода, после чего отфильтровывали маточный раствор через гладкий обеззоленный фильтр «синяя лента» и осадок промывали горячей дистиллированной водой (50-70) °С.

• Получение гравиметрической формы: фильтры высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния, переносили в фарфоровые тигли и прокаливали при температуре (800 ± 20) °С в течение 1 часа, далее охлаждали в эксикаторе и взвешивали. По массе осадка рассчитывали концентрацию золота в электролите иммерсионного золочения. Пробы анализировали в день отбора.

Реакции восстановления, протекающие в ходе анализа [6]:

$$2Au^{3+} + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au^0 + 3O_2 + 6H^+ \quad (1)$$

$$2Au^{+} + H_2O_2 \rightarrow 2Au^0 + O_2 + 2H^+ \quad (2)$$

Титриметрическое определение проводится согласно следующему алгоритму:

• Подготовка электролита: объем электролита, находящийся на производственной линии, доводили до заданного значения с последующим подогревом до оптимального значения с непрерывной фильтрацией.

• Отбор проб и пробоподготовка: точечные пробы отбирали из 3-5 мест на разной глубине ванны золочения. Затем получали объединенную пробу в общей емкости, из которой после перемешивания отбирали требуемый объем аликвоты пробы.

• Разрушение цианидных комплексов при нагревании в присутствии соляной (х.ч ГОСТ 3118-77), а затем азотной (х.ч. ГОСТ 701-89) кислот с последующим йодометриметрическим определением.

Основные реакции, протекающие в ходе определения [6]:

$$Au^{3+} + 3J^- \rightarrow AuJ + J_2 + 4CN^- \quad (3)$$

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2J^- + S_4O_6^{2-} \quad (4)$$

В ходе эксперимента проведен анализ электролита ванны иммерсионного золочения, определено содержание золота в объекте, находившемся в динамическом режиме. Исследование осуществляли в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, одновременно двумя указанными методами. В ходе реализации методики гравиметрического определения за результат анализа принимали среднее арифметическое из результатов трех параллельных определений, прошедших контроль повторяемости. Для титриметрического метода число параллельных определений равнялось двум.

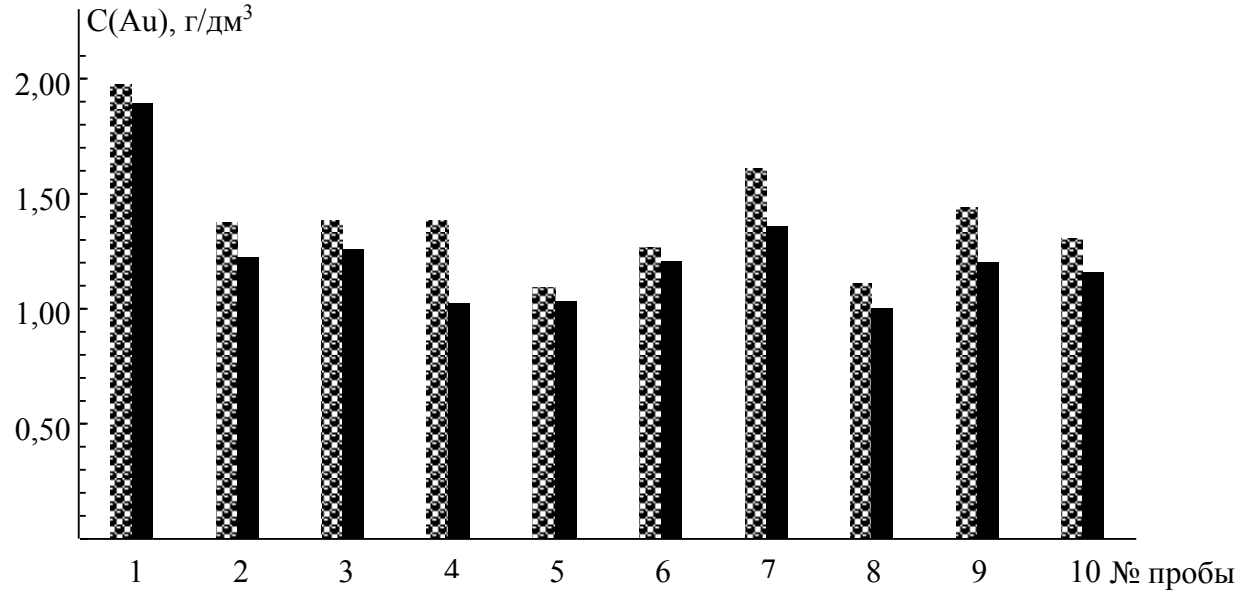


Рис. Сравнение результатов, полученных гравиметрическим (▩) и титриметрическим (▬) методами

Для обеспечения технологического режима в ванне необходимо поддерживать содержание золота не менее 1 г/дм^3, более высокие концентрации (> 2 г/дм^3) экономически нецелесообразны, поэтому содержание золота во всех исследованных пробах электролита находилось в диапазоне от 1 до 2 г/дм^3. Для этого диапазона концентраций установлено значение показателя точности (границы относительной погрешности при P=0.95) равное 20%.

На рисунке приведена сравнительная характеристика полученных результатов. Из приведенной диаграммы можно заключить, что значения содержания золота, полученные титриметрическим методом, занижены относительно результатов гравиметрических определений.

За методику сравнения приняли [5], поскольку она аттестована и отвечает всем требованиям, предъявляемым к допускаемым к применению на территории РФ методикам. В ходе проведения эксперимента в подавляющем большинстве случаев (9 из 10), занижение результатов составляет меньше 20%, что является границей допустимой погрешности результатов, полученных в соответствии с нормативным документом на методику измерений [5].

Таблица. Воспроизводимость результатов определения содержания золота, полученных разными методами.

№ пробы	$\lvert C_{грав.} - C_{титр.} \rvert$, г/дм^3	$\frac{\lvert C_{грав.} - C_{титр.} \rvert}{C_{грав.}} \cdot 100\%$
1	0.07	3.6
2	0.15	11
3	0.12	8.7
4	0.36	26
5	0.06	5.5
6	0.06	4.7
7	0.25	16
8	0.11	9.9
9	0.24	17
10	0.15	11

Установленная закономерность может быть объяснена тем, что в электролите иммерсионного золочения наряду Au(III) содержится Au(I). При проведении титриметрического определения устанавливается концентрация Au(III), а в ходе предварительной пробоподготовки Au(I) в окисленную форму переводится не полностью, что приводит к занижению результатов.

Полученные данные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- результаты измерений содержания золота в электролите иммерсионного золочения, полученные гравиметрическим и титриметрическим методами, воспроизводимы;
- метод титриметрического определения дает несколько заниженные результаты измерений, которые не превышают границы допустимой погрешности.

Список литературы

1. Медведев А.М. Печатные платы. Требования для поверхностного монтажа / А.М. Медведев // Компоненты и технологии. – 2007. – №10. – С. 166.

2. Ерендеев Ю. Финишные покрытия печатных плат в промышленных технологиях производства современной аппаратуры / Ю. Ерендеев // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2012. – № 7. – С. 167.

3. Вячеславов П.М. Гальванотехника благородных и редких металлов / П.М. Вячеславов, С. Я. Грилихов и др. – Изд-во «Машиностроение», 1970. – 99 с.

4. Федеральный закон от 26 марта 1998 г. № 41-ФЗ "О драгоценных металлах и драгоценных камнях" от 26 марта 1998 № 41-ФЗ (с изм. и доп. от 2 мая 2015)// СЗ РФ. – 1998. ст.10.

5. МИ №88-16207-084-RA.RU.310657-2016 Методика измерений массовых концентраций золота в электролите иммерсионного золочения гравиметрическим методом. 2016. –1с.

6. Бусев И.А. Аналитическая химия золота. / И.А. Бусев, М.В. Иванов. – М.: Наука, 1973. – С. 110-113.

УДК 547.1’128, 547.442.3

НОВЫЙ ФОТОАКТИВНЫЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ ДЕНДРИМЕР ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕТРАВИНИЛСИЛАНА И РОДАМИНА 6Ж

Е.И. Карпова, П.И. Мусатова, Н.А. Любых, М.В. Тутов
Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.
e-mail: karpova.ei@bk.ru

В настоящей работе был получен новый фотоактивный карбосилановый дендример первого поколения на основе тетравинилсилана и родамина 6Ж. Синтез дендримера был осуществлен по дивергентному способу – от ядра (тетравинилсилана) к периферии – в 4 стадии.

In the present work, a new photoactive first generation carbosilane dendrimer based on tetravinylsilane and rhodamine 6G was obtained. Synthesis of dendrimer was carried out in 4 stages by a divergent method - from the core (tetravinylsilane) to the periphery.

Синтез 12-родамин-функционализированного дендримера первого поколения на основе тетравинилсилана проводился в четыре стадии (рис. 1). Первая стадия – реакция гидросилилирования тетравинилсилана силикохлороформом проводилась в среде абсолютированного диэтилового эфира в присутствии катализатора гексахлорплатиновой кислоты. Полученное 12-хлор-функционализированное производное тетравинилсилана после отгонки диэтилового эфира и избытка силикохлороформа на второй стадии вводилось во взаимодействие с 1.5 кратным избытком винилмагнийбромида в среде абсолютированного тетрагидрофурана. После перемешивания в течение 8 часов при комнатной температуре и последующего кипячения в течение 8 часов с обратным холодильником, реакционная смесь обрабатывалась водным раствором хлористого аммония и экстрагировалась диэтиловым эфиром. После сушки над сульфатом натрия и упаривания растворителя продукт хроматографировали на силикагеле (элюент гексан/диэтиловый эфир – 95/5). Выход целевого 12-винил-функционализированного дендримера составил 65%. Третья стадия – тиол-ен присоединение цистеамина гидрохлорида. Синтез проводили в смеси тетрагидрофуран/этанол – 2/1 для того, чтобы обеспечить полное растворение исходных реагентов и выпадения в осадок продукта реакции. Продукт реакции выделялся центрифугированием, промывался тетрагидрофураном и сушился в вакуумном шкафу при 65 °С. Выход 12-аминофункционализированного дендримера в данной реакции составил 99.5%. К суспензии амино-функционализированного дендримера в абсолютированном этаноле прибавлялся раствор трет-бутилата натрия. Реакция продолжалась в течение часа до полного выпадения хлорида натрия, который центрифугировался, а полученный раствор упаривался до небольшого объема. К полученному раствору добавляли 5 мл ДМСО, избыток карбоната натрия и полуторакратный избыток родамина 6Ж, и нагревали при перемешивании в течение 4 часов. Затем выливали в воду и центрифугировали. Целевой дендример выделяли осаждением аммиаком из подкисленного раствора в этаноле. Выход на данной стадии составил 65%. Суммарный выход в пересчете на исходный тетравинилсилан составил 42%.

Состав и строение полученных винил-, амино- и родамин-функционализированных дендримеров были подтверждены данными ЯМР ^{1}H. ^{13}C, ^{29}Si, ИК-спектроскопией и элементным анализом.

Таким образом, в настоящей работе были получены новые родамин-функционализированные карбосилановые дендримеры первого поколения на основе тетравинилсилана, содержащие 12 фотоактивных групп, которые в дальнейшем будут использоваться как фотоактивные сенсоры на катионы металлов.

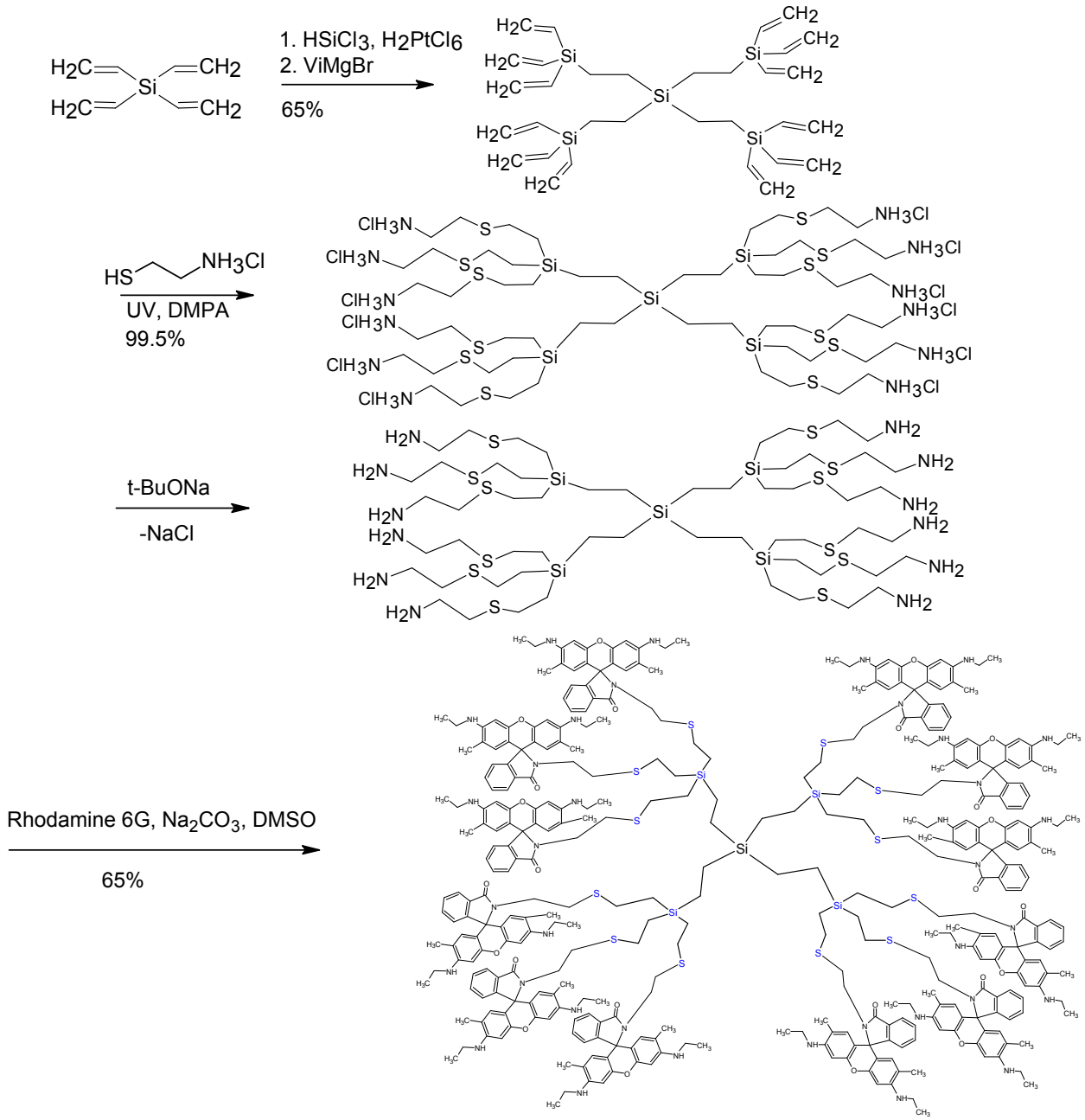


Рис. 1. Схема синтеза родамин-функционализированного дендримера на основе тетравинилсилана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-00459 мол_а.

УДК 543.421/.424

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РЯДА ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

О.Д. Киреева, Е.В. Булычева
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 43а
e-mail: kireevaod@gmail.com

В работе рассмотрены проблемы исследования антиокислительной способности ряда пищевых добавок спектрофотометрическим методом. Указаны основные проблемы в сфере исследования и получены результаты анализа антиокислительной способности пищевых добавок Е310, Е319, Е320 и Е321 в модельных растворах. Установлена зависимость антиокислительной способности добавки от её химического строения и концентрации.

The problems of studying the reducing power of antioxidant food additives are examined by the spectrophotometric method. In particular, the main problems in the research field are indicated and the analysis results of the food additives E310, E319, E320 and E321 antioxidant power are obtained in model solutions. The dependence of the antioxidant power of the additive on its chemical structure and concentration is established.

В настоящее время в пищевой, косметической, фармацевтической отраслях используется огромное количество разнообразных добавок, в том числе антиокислительных. Антиокислители позволяют продлить сроки годности продуктов, улучшить их качество, повысить пищевую ценность продуктов питания и сохранить их товарный вид. Наиболее востребован такой класс добавок при производстве жиросодержащих продуктов – мясных продуктов питания, кремов и мазей.

Однако известно, что при определенной концентрации антиокислители могут начать способствовать процессам окисления жиров, а не ингибировать их [1]. Также ведутся исследования по выявлению токсичности таких добавок, в том числе их канцерогенности. Это, наряду с наличием прописанной нормы содержания в продукции данных добавок [2], указывает на необходимость аналитического контроля их концентрации. Благодаря зависимости антиокислительной способности системы от концентрации антиокислителей есть возможность контроля концентрации по измерению антиокислительной способности.

Выбор спектрофотометрического метода анализа обусловлен его простотой, экспрессностью, доступностью материалов, лёгкостью интерпретации полученных данных, а также недостаточной изученностью метрологических характеристик такого анализа в России [3].

Целью работы является количественное определение антиокислительной способности пищевых добавок Е310, Е319, Е320, Е321 методом спектрофотометрии в модельных растворах.

Наиболее актуальными методами спектрофотометрического исследования антиокислителей сейчас можно назвать методы DPPH, ABTS, FRAP, TAC и некоторые более специфические.

Метод TAC (Total antioxidant capacity) основан на оценке восстановительного эффекта от индивидуальных веществ по реакции окисления кроцина [4]. Метод DPPH (diphenylpicrylhydrazyl) основан на реакции восстановления вещества DPPH. Метод FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) основан на восстановлении комплекса железа. Метод ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)) основан на использовании системы ABTS-H_2O_2-пероксидаза.

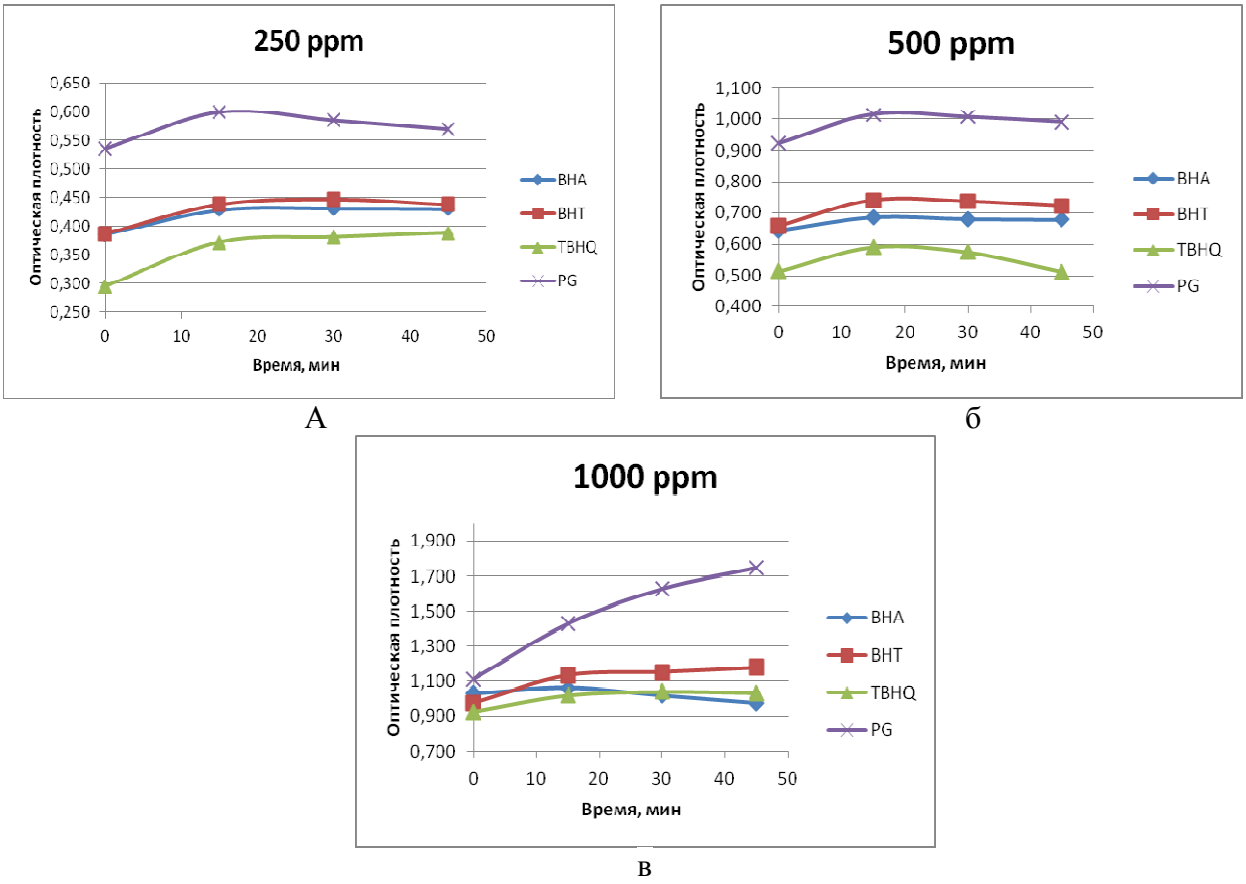
Интерес представляет феррицианидный метод, описанный в [5]. Он позволяет определять восстанавливающую способность добавки в реакции восстановления гексацианоферрата(III) калия исследуемым антиокислителем с дальнейшим определением окрашенного комплекса Fe^{2+} (λ = 700 нм) и был применён первым. В ходе дальнейшей работы планируется определить применимость данного метода для анализа смесей пищевых добавок. Восстановительная способность добавок в данном случае объясняется специфическим взаимодействием антиокислителя с электроном в реакции:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$$

Антиокислитель нарушает процесс окисления за счет окисления самой добавки и, таким образом, проявляет свою антиокислительную активность. Фосфатный буфер необходим для поддержания условий, предотвращающих протекание побочных реакций. Проведя

соответствующую пробоподготовку, мы произвели регистрацию спектров поглощения в диапазоне от 500 до 900 нм в моменты времени 0, 15, 30 и 45 мин. Кроме того, мы замерили оптическую плотность контрольного раствора, с которым были произведены все те же манипуляции, но вместо раствора пищевой добавки была добавлена дистиллированная вода. Максимум поглощения растворов соответствовал 700 нм, что согласуется с литературными данными.

Ниже приведены графики, полученные при анализе растворов добавок Е319, Е320, Е321 и Е310 в концентрациях 250, 500 и 1000 ppm (рис. 1). В контрольном растворе значение оптической плотности оставалось постоянным и приблизительно равным 0.173.



А б в

Рис. 1 Изменение оптической плотности растворов пищевых добавок Е319 (TBHQ), Е320 (BHA), Е321 (BHT), Е310 (PG) при концентрациях 250 ppm (а), 500 ppm (б) и 1000 ppm (в).

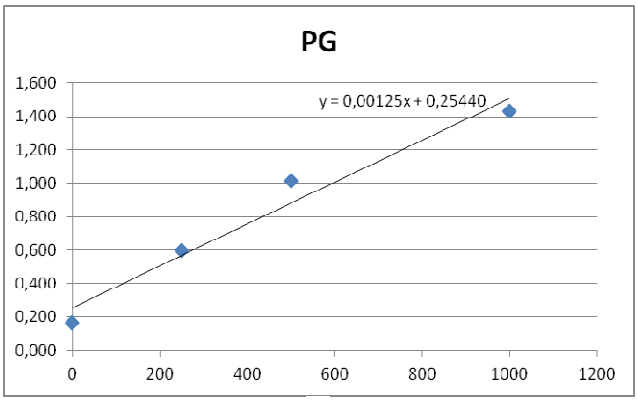
Как видно из графиков, при малой концентрации все добавки сначала показывают рост оптической плотности, а затем показывают постоянное значение (кроме добавки PG, показывающей небольшое падение оптической плотности). При концентрации 500 ppm так же все добавки показывают небольшой рост оптической плотности через 15 минут, а затем показывают постоянное значение (кроме добавки TBHQ, у которой оптическая плотность снижалась до исходного значения). При концентрации 1000 ppm все добавки снова показали небольшой рост оптической плотности через 15 минут, после чего давали постоянные значения (кроме PG, оптическая плотность которой значительно возрастала).

В качестве количественного показателя восстанавливающей способности добавок использовали величину тангенса tgα угла наклона зависимости оптической плотности от концентрации введенного антиокислителя [6]. Графики представлены ниже (рис. 2).

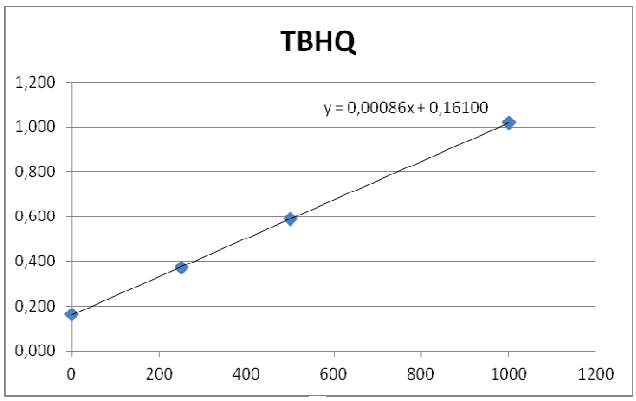
Данные, полученные из анализа рис. 2, сведены в таблицу 1 и согласуются с литературными данными [6]. Наибольшую активность проявляет добавка Е310, а наименьшую – Е319.

Таблица 1. Результаты количественного определения антиокислительной активности добавок.

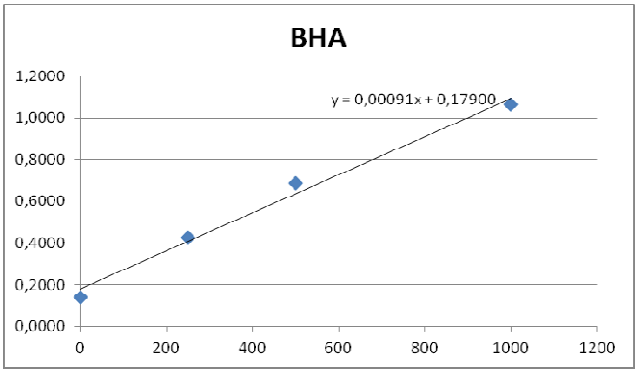
Добавка	Е310	Е319	Е320	Е321
$tg\alpha \cdot 10^4$	12.5	8.6	9.1	9.7



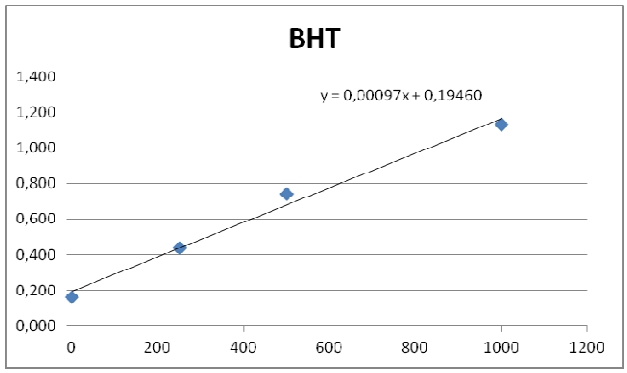
А



б



В



г

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации добавки для Е310 (а), Е319 (б), Е320 (в), Е321 (г).

Таким образом, в ходе работы была качественно и количественно проанализирована антиокислительная активность пищевых добавок Е310, Е319, Е320, Е321 путем измерения их восстанавливающей способности феррицианидным методом. Установлено, что наибольшей активностью среди исследованных добавок обладает добавка Е310, а наименьшей – Е319. Интересно поведение добавок с ростом концентрации: активность добавки Е310 растет, у остальных меняется незначительно. Сходное поведение добавок Е319, Е320 и Е321, их близкие tgα, а также их схожее химическое строение позволяет предположить наличие связи между химическим строением и антиокислительной способностью: все три соединения являются стерически затрудненными фенолами, содержащими трет-бутильные радикалы. Добавка Е310 также является стерически затрудненным фенолом, но не содержит трет-бутильного радикала, зато включает в себя более одной функциональной группы –ОН. Возможно, именно фенольные функциональные группы повышают её антиокислительную способность по сравнению с добавками Е319-321.

Список литературы

1. Зиятдинова Г. Квадратно-волновая вольтамперометрия пространственно-затрудненных фенолов в мицеллярной среде Brij ® 35 // Г. Зиятдинова и др. – 2014. - №2. – С. 51-61.
2. Технический регламент Таможенного союза. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств от 20 июля 2012 с изм. на 18 сентября 2014 г.
3. Наумова Н. Современный взгляд на проблему исследования антиоксидантной активности пищевых продуктов. / Н. Наумова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2014. – №1. – С. 5-8.
4. Хасанов В. Методы исследования антиоксидантов. / В. Хасанов, Г. Рыжова, Е. Мальцева // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С. 63-75.
5. Jayaprakasha G.K. Radical scavenging activities of Rio Red grapefruits and Sour orange fruit extracts in different in vitro model systems. / G.K. Jayaprakasha, B. Girennavar, B.S. Patil // Bioresource technology. – 2008. – №99. – С. 4484-4494.
6. Одарюк В.В. Антиоксидантная активность дигидроксифенилтиазолов / В.В. Одарюк и др. // Вісник Донецького Національного Університету. Сер. А: Природничі науки. – 2010. - №2. – С. 204-204.

УДК 54-386

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С МЕТИОНИНОМ И ЛИЗИНОМ

И.И. Кожухова[1], Н.Я. Есина[1], М.Н. Курасова[1], О.И. Андреева[1],
В.Н. Хрусталев[1], Р.Д. Светогоров[2], А.Л. Тригуб[2]
[1]*Российский университет дружбы народов,*
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
[2]*НИЦ «Курчатовский институт»,*
123182, *Москва, пл.* Академика Курчатова, д.1
e-mail: kozhuxova.1995@mail.ru

Синтезированы координационные соединения меди(II) с биологически активными лигандами прямым взаимодействием сульфата меди(II) с натриевой солью аминокислот. Изучены некоторые свойства полученных веществ методами элементного анализа, дифференциально-термического анализа, порошковой дифракции, ИК- и EXAFS-спектроскопии.

Copper(II) coordination compounds with biologically active ligands were synthesized by the direct interaction of copper(II) sulfate with the sodium salt of amino acids. Some properties of the obtained substances were studied by the methods of elemental analysis, differential thermal analysis, powder diffraction, IR and EXAFS spectroscopy.

Исследования последних трех десятилетий однозначно доказали противомикробные и противовирусные свойства координационных соединений металлов с биологически активными лигандами и возможность их использования в качестве химиотерапевтических средств, сочетающих в себе высокую активность с низкой токсичностью. В результате резистентности к медицинским препаратам, которые в настоящее время используются, а также появления новых заболеваний, существует постоянная потребность в синтезе и идентификации новых соединений как потенциальных противомикробных агентов [1,2].

Катион меди(II) – биологически активный ион, принимающий участие в реакциях биологического транспорта и образующий активные центры многих металлопротеинов. Все аминокислоты являются хорошими хелатирующими агентами и могут координироваться переходными металлами через амино- и карбоксильную группы. Установлено, что взаимодействие аминокислот и ионов металлов отвечает за ферментативную активность, поэтому данные координационные соединения широко используются в качестве типичных модельных систем для понимания взаимодействия металл-белок в биологических системах и их метаболической ферментативной активности.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию взаимодействия иона меди(II) с аминокислотами, строение и свойства твердых бинарных и тройных соединений изучены недостаточно. Одной из причин этого является трудность их получения и выделения в кристаллическом состоянии.

Координационные соединения меди(II) с метионином (MetH) и лизином (LysH) были получены прямым взаимодействием сульфата меди(II) с натриевой солью аминокислоты согласно апробированной методике [3].

$$CuSO_4 + 2MetNa \rightarrow [Cu(Met)_2] + Na_2SO_4 \qquad (pH6) \quad (I)$$

Выделенный продукт – порошок сине-фиолетового цвета, нерастворимый в воде, спирте, эфире, ацетоне и хлороформе. Результаты химического анализа (найдено/рассчитано): Cu (17.05/17.68), C (32.22/33.15), H (5.44/6.08), N (7.29/7.73), S (17.31/17.68).

$$CuSO_4 + 2LysNa \rightarrow [Cu(Lys)_2] + Na_2SO_4 \qquad (pH7) \quad (II)$$

Выделенный продукт – порошок светло-фиолетового цвета, растворимый в воде, частично в спирте, нерастворимый в эфире, ацетоне и хлороформе. Результаты химического анализа (найдено/рассчитано): Cu (17.12/17.30), C (37.52/38.92), N (14.49/15.13), H (6.17/7.03).

Химический анализ на C, N, H, S проводили на CHN-анализаторе EuroVector EA3000 (Италия, 2008 г.) с точностью 0.01-0.1%. В случае комплексного соединения (I) медь определяли термогравиметрическим способом из-за нерастворимости полученного соединения. Для соединения (II) содержание меди определяли комплексонометрическим титрованием с трилоном Б [4].

Методом ДТА (термоанализатор T.A.Instruments SDT Q600 (USA)) изучена термическая устойчивость синтезированных комплексов в интервале температур 20 °С-800 °С, скорость нагрева – 5 °С/мин, Pt/PtRh термопара, Pt тигли.

Согласно данным ДТА комплексное соединение меди с метионином начинает разрушаться при температурах около 200 ºС (рис. 1). Разрушение сопровождается сильным экзоэффектом (268 ºС), соответствующим выгоранию органической части молекулы. Так как при температурах до 200 ºС не наблюдается потери массы, очевидно, что данное соединение не содержит координационной воды (рис. 2). Конечным продуктом термолиза является черный порошок CuO (21.31%). Термолиз комплексного соединения меди с лизином начинается с удаления 1 молекулы H_2O. Можно констатировать, что данное соединение разлагается в две стадии, при этом наблюдаются 2 экзотермических эффекта – при 223 ºС и 457 ºС. Конечным продуктом термолиза является черный порошок CuO (19.83%).

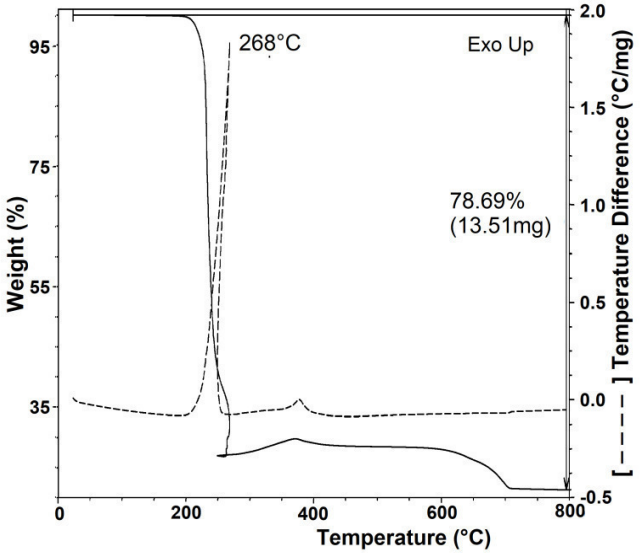


Рис. 1. Термограммы $Cu(Met)_2$

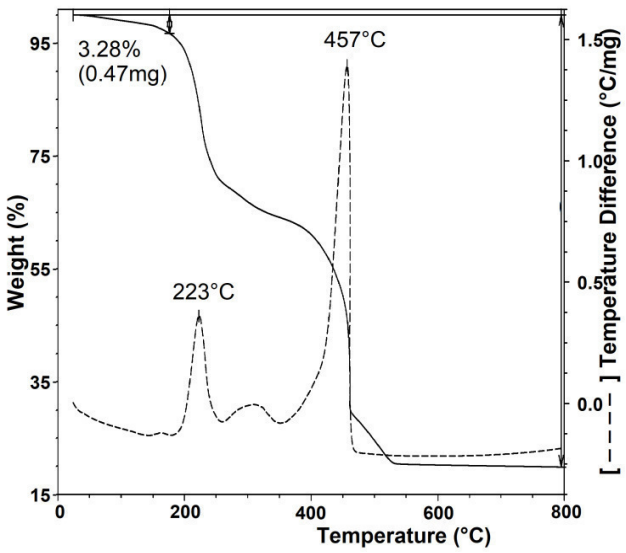


Рис. 2. Термограммы $Cu(Lys)_2$

ИК-спектры поглощения записаны на спектрометре Nicolet 6700 в области 4000–400 $см^{-1}$ на приставке НПВО (Pike), алмаз.

В ИК-спектрах синтезированных соединений наблюдается смещение полос в области 3300-2900 $см^{-1}$, относящихся к колебаниям N-H связи, по сравнению со спектрами исходных лигандов. Данный факт говорит об участии аминогруппы лизина и метионина в координации с ионом Cu^{2+}. Еще одним доказательством взаимодействия аминогруппы с ионом-комплексообразователем является отсутствие обертона валентных колебаний NH_3^+ группы аминокислоты в спектрах полученных соединений (2107 $см^{-1}$ – метионин, 2050 $см^{-1}$ – лизин). Смещение полос асимметричных и симметричных колебаний COO^- группы (1580, 1447 $см^{-1}$ (метионин), 1614, 1394 $см^{-1}$ ($Cu(Met)_2$), 1563, 1420 $см^{-1}$ (лизин), 1615, 1393 $см^{-1}$ ($Cu(Lys)_2$), подтверждает участие карбоксильной группы лигандов в координации с катионом металла. Таким образом, на основании ИК-спектров можно предположить хелатное строение комплексов Cu(II) с метионином и лизином.

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) проводились на экспериментальной станции «РСА» с использованием дифрактометра станции «Белок» [5] Курчатовского источника синхротронного излучения. Использовалось монохроматическое излучение с длиной волны λ =0.802575 Å (энергия фотонов E=15448.3 эВ), фокусированное на образце до размера 400 мкм. Время экспозиции – 5 мин.

Сравнение дифрактограмм L-метионина и полученного соединения меди(II) с метионином показало индивидуальность последнего (рис. 3). Синтезированное вещество, вероятнее всего, имеет кристаллическую решетку, схожую с метионином. Была создана модельная дифрактограмма, наиболее точно совпадающая с экспериментальной кривой. В результате были рассчитаны параметры решетки и пространственная группа исследуемого порошка.

Измерения рентгеновских спектров поглощения проведены на экспериментальной станции синхротронного излучения национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Энергия электронов в накопительном кольце 2.5 GeV, средний ток проведения экспериментов – 80 mA. Первичная обработка спектров и подгонка модельных EXAFS спектров выполнены по стандартной процедуре с использованием программ Iffefit [6].

Пространственная группа Monoclinic (Space group - P 1 21/c 1 (№ 14))

Параметры ячейки a = 15.5816(9); b = 5.0621(3); c = 9.4792(7)
alpha = 90; beta = 92.373(6); gamma = 90
V= 747.04(8). Scherrer size ~ 1140 nm

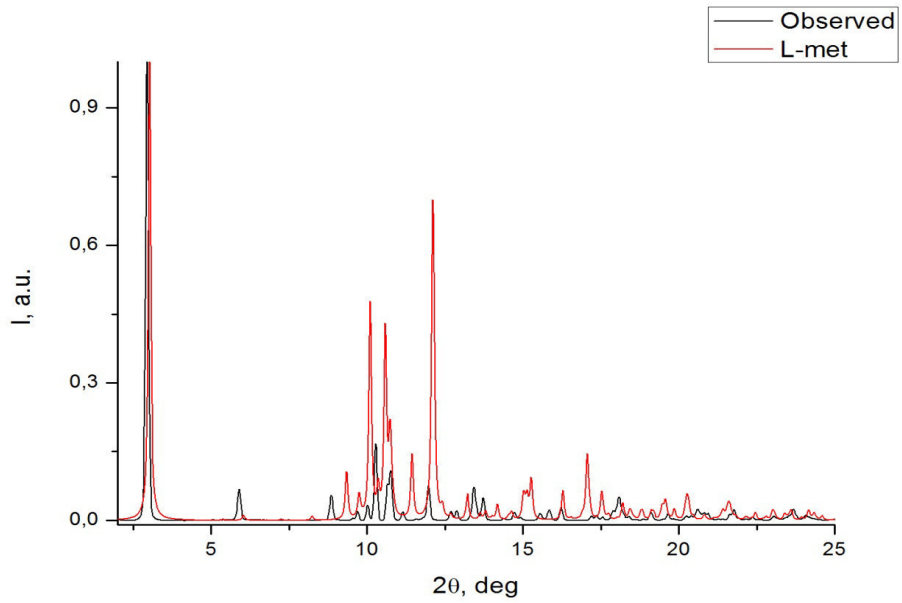


Рис. 3. Дифрактограмма $Cu(Met)_2$ – черного, L-метионин – красного цвета.

Определено ближайшее координационное окружение атома меди(II) в соединении с метионином и лизином к.ч. (Cu^{2+}) = 4. Возможно межмолекулярное взаимодействие, о чем свидетельствуют наличие в спектрах более удаленных легких атомов (Cu-N) (табл. 1).

Таблица 1. Результаты EXAFS

Образец	Cu-O (или Cu-N)			Cu-O (или Cu-N)		
	К.ч.	R,Å	σ^2, Å^2	К.ч.	R,Å	σ^2, Å^2
Cu_Met_solid	4	1.94	0.004	2	2.69	0.006
Cu_Lys_solid	4	1.96	0.005	1	2.70	0.004

Таким образом, проведённые анализы позволяют предложить хелатное строение полученных комплексов. Присутствие атомов N и O во второй координационной сфере катиона Cu^{2+} представляет интерес для дальнейшего исследования синтезированных соединений с целью выявления межмолекулярных взаимодействий.

Данные исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-29-10782 офи_м).

Список литературы

1. Srivastava K.P. Facile Eco-friendly Synthesis, Spectral and Antimicrobial Activities of Copper - Amino Acid Complexes. // Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 9, N 11. – Ver. II. – P. 1-6.
2. Interaction studies of human prion protein (HuPrP109–111:methionine-lysine-histidine) tripeptide model with transition metalcations. / V.M.C. Pitchumani, R. Shankar, S. Vijayakumar, P. Kolandaivel // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2016. – P. 111-126.
3. Кадырова Р.Г. Синтез и свойства комплексных солей биогенных кислот щелочных, щелочноземельных и двухвалентных 3d-элементов. / Р.Г. Кадырова, Г.Ф. Кабиров, Р.Р. Муллахметов. – Казань: КГАВМ им. Н.Э. Бакмана, 2016. – 169 с.
4. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование. / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. Химия, 1970. – 297 с.
5. Station for X-ray structural analysis of materials and single crystals (Including nanocrystals) on a synchrotron radiation beam from the wiggler at the Siberia-2 storage ring. / D.M. Kheiker, M.V. Kovalchuk, V.N. Korchuganov, Y.N. Shilin, V.A. Shishkov, S.N. Sulyanov, P.V. Dorovatovskiĭ, S.V. Rubinsky, A.A. Rusakov // Crystallogr. Reports. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 1108-1115.
6. Newville M., Synchrotron Rad.J. (2001) 96.

УДК 543.641

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА *С* В ДЕТСКИХ БАД

Л.Н. Лоскутова, Е.В. Булычева
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 43а
e-mail:loskuto4ek@mail.ru

В работе рассмотрены физико-химические методы анализа для определения витамина С. Указаны основные методы пробоподготовки исследуемых объектов. Установлено содержание витамина С в коммерческих БАД.

The paper deals with physico-chemical methods of analysis for determination of vitamin C. The main sample preparation methods for the investigated objects are presented. The content of vitamin C in commercial biologically active additives is determined.

Современные родители часто задают вопрос о необходимости приема витаминов, об эффективности и безопасности применения тех или иных витаминных комплексов для их детей, а также о том, каким именно витаминам следует отдавать предпочтение и почему [1].

Научно доказано, что недостаточное поступление витаминов с пищей приводит кразвитию гиповитаминоза [1]. Но не всем детям удается привить привычку употребления в своем рационе фруктов и полезных овощей. Кроме того, не исключены аллергические реакции ребенка на тот или иной продукт питания, содержащий нужный комплекс витаминов.

Для обеспечения поступления достаточного количества витаминов в организм ребенка, родители часто отдают предпочтение коммерческим витаминам, витаминно-минеральным комплексам и биологически активным добавкам (БАД).

Особый интерес представляют именно БАДы, так как их производство недостаточно контролируется законодательством, зачастую невозможно сделать вывод о составе употребляемых БАД и их безопасности, так как производитель не всегда указывает данную информацию на упаковке продукции.

Интерес к данному исследованию детских БАД возникает в основном из-за широкого потребления подобной продукции населением и массовыми продажами на фармацевтическом рынке. Детские БАД не всегда отвечают основополагающим нормам по количеству витаминов в своем составе.

В качестве определяемого витамина в работе был выбран водорастворимый витамин С.

Целью данной работы является определение содержания витамина С в составе детских БАД.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих задач:

1) подбор физико-химических методов анализа для определения витамина С;
2) подбор простой и экспрессной пробоподготовки исследуемых объектов;
3) определение содержания витамина С выбранными физико-химическими методами анализа.

В качестве объектов исследования были выбраны наиболее популярные коммерческие БАД: Пиковит («Образец 1»), Юнивит – кидс («Образец 2»), Витамишки («Образец 3»), Дюфа-мишки («Образец 4»).

Перед проведением исследования был проведен литературный обзор по методам определения витамина С. В результате выбраны наиболее простые и экспрессные методы анализа: титриметрический и спектрофотометрический [2].

Титриметрический безиндикаторный метод заключался в прямом титровании исследуемого образца витамина С раствором йода. Конечная точка титрования определялась по изменению окраски анализируемого раствора при добавлении лишней капли титранта.

Спектрофотометрический метод заключался в регистрации спектров поглощения растворов витамина С в соляной кислоте в диапазоне длин волн от 220 до 400 нм. В соответствии с литературными данными максимум поглощения в соляной кислоте должен соответствовать длине волны 243 нм (в воде – 256 нм) [3].

Анализ реальных объектов

Для анализа выбранных объектов была предложена схема анализа, представленная в таблице 1.

Таблица 1. Схема анализа коммерческих БАД

Титриметрия	Спектрофотометрия
Растворение анализируемого препарата в воде	Растворение анализируемого препарата в HCl
Фильтрование	Фильтрование
Титрование раствором йода	Регистрация спектров поглощения
Расчет содержания витамина С	Расчет содержания витамина С

В случае титрования препарат растворяли в воде, фильтровали и титровали раствором йода с концентрацией 0.01 моль/л. В спектрофотометрическом методе объект растворяли в соляной кислоте концентрацией 0.1 моль/л, фильтровали и регистрировали спектры поглощения.

Определение содержания витамина С методом спектрофотометрии проводилось по градуировочному графику. Для его построения были приготовлены модельные растворы с концентрациями от 0.1 до 1.0 г/мл.

Градуировочная зависимость представлена на (рис. 1).

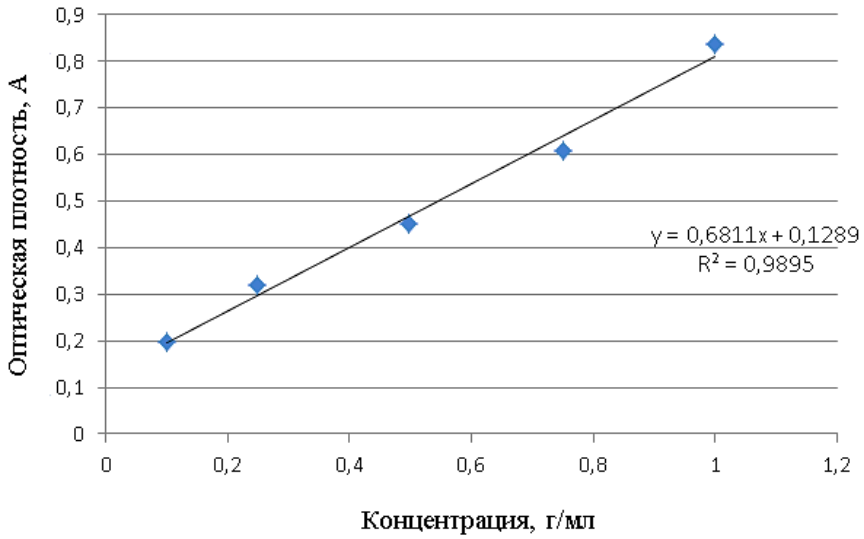
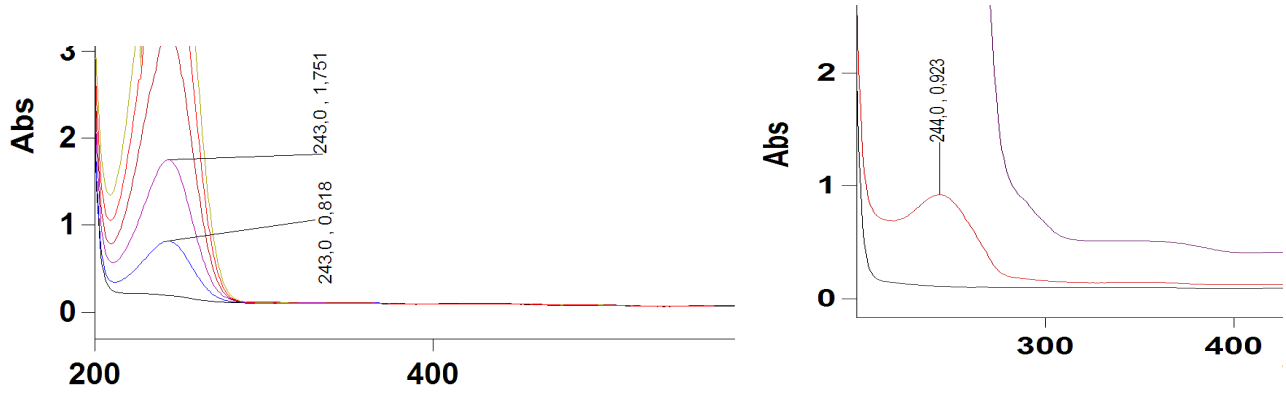


Рис. 1. Градуировочный график зависимости оптической плотности модельных растворов от концентрации аскорбиновой кислоты.

На рис. 2 представлены спектры поглощения растворов аскорбиновой кислоты в HCl и раствора образца коммерческого БАД №1. Как видно из рисунка, максимумам поглощения отвечаеи длина волны 243 нм, что соответствует поглощению аскорбиновой кислоты в соляной кислоте [3].



а б

Рис. 2. Спектры поглощения растворов аскорбиновой кислоты в HCl (а) и раствора образца коммерческого БАД №1 (б)

В таблице 2 представлены данные анализа четырех образцов коммерческих БАД.

Таблица 2. Результаты определения содержания витамина С

Наименование	Титриметрия, мг	Спектрофотометрия, мг
Образец 1 (заявлено на упаковке 60 мг)	64.7	58.3
Образец 2 (заявлено на упаковке 45 мг)	50.2	41.9
Образец 3 (заявлено на упаковке 30 мг)	33.4	31.5
Образец 4 (на упаковке не заявлено)	-	-

В образцах 1, 2 и 3 найденное содержание витамина С соответствует заявленному на упаковке. В образце 4 витамин С на упаковке не заявлен, однако было предположено его наличие, так как в составе есть экстракт смородины, который, в свою очередь, является источником витамина С. Однако, в ходе проведенного титриметрическим и спектрофотометрическим методами анализа, витамин С обнаружить не удалось.

Список литературы

1. Сало В.М. Витамины и жизнь. / В.М. Сало. – М.: Наука, 1969.
2. Девис М. Витамин С: химия и биохимия / М. Девис, Дж. Остин, Д. Татридж. – М.: Мир, 1999. – 176 с.
3. Фармакопейная статья. Аскорбиновая кислота. Взамен ГФ XII, ч.1, ФС 42-0218-0

УДК 543(075.8)

АСПЕКТЫ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАТИВНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

А.И. Макарова, Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», Россия, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
e-mail: makarovaalex2607@gmail.com

Исследованы почвы различных типов по ряду реперных агрохимических показателей с целью выявления особенностей их дальнейшего применения в виде нативных образцов для контроля качества результатов определений. Проведен статистический эксперимент в ходе установления аттестованных значений показателей-реперов и их неопределенностей.

Soils of different types have been studied for a number of reference agrochemical indicators to identify the features of their further application in the form of native samples to control the determinations results quality. A statistical experiment was performed during the establishment of certified values of benchmarks and their uncertainties.

Аналитическое исследование почв позволяет провести оценку их экологического состояния и безопасности, оценить пригодность для сельскохозяйственной деятельности. Требования к качеству почв установлены СанПиН 2.1.7.1287-03 [1] и ГН 2.1.7.2041-06 [2].

С помощью агрохимических показателей определяют тип почв, а также их пригодность с целью использования. Важнейшими из показателей являются кислотность солевой вытяжки, гидролитическая кислотность, содержание органического вещества и макрокомпонентов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}). Микрокомпоненты (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}) позволяют оценить техногенную загрязненность почвенного покрова. Анализом почв занимаются аккредитованные лаборатории, которые должны подтверждать качество полученных результатов в ходе внутрилабораторного контроля.

Стандартные образцы, в том числе специально созданные образцы для контроля (ОК), являются одним из основных средств решения указанной задачи, и обеспечивают единство, согласованность и прослеживаемость результатов измерений [3]. Одна из значимых характеристик образцов – степень близости их по составу к анализируемым объектам. Это особенно важно для такого объекта как почва, поскольку она представляет собой сложную биохимическую систему, характеризуется дисперсностью, поликомпонентностью, многофазностью, полихимизмом, неоднородностью, буферностью [4]. Таким образом, применение почвенных образцов на естественной основе – единственное решение, обеспечивающее адекватность материала стандартного образца такому сложному анализируемому объекту как почва. При аттестации образцов применяются регламентированные методики измерений, занесенные в Госреестр. Цель работы – установление химического состава почвенных образцов, разработка и создание на их основе специальных ОК.

Для достижения поставленной цели отобраны три типа почв (суглинистая, лесная и супесчаная) на территории Малопургинского района УР. Отбор и пробоподготовку осуществляли согласно природоохранным нормативным документам [5-7]. Отобранные образцы почв доводили до воздушно-сухого состояния, подвергали измельчению и просеиванию через сито.

Проведен эксперимент по определению основных агрохимических показателей почвенных образцов (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика почв по агрохимическим показателям

Показатель	Суглинистая	Лесная	Супесчаная
pH солевой вытяжки, ед. pH	6.07 ± 0.03*	4.20 ± 0.02*	7.44 ± 0.02*
Гидролит. кисл., ммоль/100 г	2.24 ± 0.03*	6.85 ± 0.13*	0.46 ± 0.01*
Органическое вещество, %	0.96 ± 0.19	1.67 ± 0.33	3.32 ± 0.50
Cl^-, ммоль/100 г	0.548 ± 0.058*	0.641 ± 0.061*	0.694 ± 0.068*
Ca^{2+}, Mg^{2+}, ммоль/100 г	Менее 0.5		
SO_4^{2-}, ммоль/100 г	Менее 0.5		
Mn^{2+} (подвижн.), млн$^{-1}$	4 ± 1	32 ± 5	Менее 5.5

* - указаны аттестованные значения и их неопределенности, оцененные согласно [8].

Лесная почва имеет кислую реакцию за счет преобладания фульвокислот, гидролитическая кислотность ее выше, чем у других исследованных, что характерно для этого типа почв Удмуртии.

Супесчаная почва характеризуется высоким содержанием органического вещества, по сравнению с исследованными суглинистой и лесной. Однако она отличается низким содержанием обменного Mn^{2+} за счет большого количества органического вещества и нейтральной реакции, уменьшающих подвижность марганца [9].

По содержанию хлорид-ионов можно сделать вывод об общей засоленности почв. Супесь содержит больше Cl^--ионов, поскольку ее поглотительная способность выше.

Содержание SO_4^{2-}, Ca^{2+} и Mg^{2+} в образцах невелико. К снижению их концентрации за счет вымывания приводят осадки, увеличивающие количество влаги в почве.

Микрокомпоненты (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}) а также валовое содержание Ca^{2+} определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа (табл. 2). Из приведенных данных видно, что содержание Zn^{2+} и Pb^{2+} превышает ПДК.

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Показатель качества	Суглинистая	Лесная	Супесчаная
MnO, мг/кг	> 950 (~ 1288)	> 950 (~ 1717)	> 950 (~ 1042)
в пересчете на Mn^{2+}	~ 998	~ 1330	~ 807
Cu^{2+}, мг/кг	< 20		67 ± 22
Zn^{2+}, мг/кг	50 ± 11	38 ± 9	33 ± 8
Pb^{2+}, мг/кг	55 ± 24	46 ± 21	61 ± 25
CaO, мг/кг	1.15 ± 0.10	0.926 ± 0.084	3.85 ± 0.25

Выполнена работа по созданию и аттестации образцов почв, предназначенных для контроля точности измерений показателей качества: pH солевой вытяжки, гидролитическая кислотность, содержание хлорид-ионов.

Оценивание неопределенности от неоднородности (u_h) и способа установления аттестованного значения (u_{char}) ОК по результатам исследований с использованием аттестованных методик измерений (МИ) проводили по вышеуказанным аттестуемым показателям качества в соответствии с Р 50.2.058-2007 [8] (табл. 3).

Таблица 3. Результаты расчета значений аттестованных характеристик и неопределенности аттестованного значения

Показатель качества		Суглинистая	Лесная	Супесчаная
pH солевой вытяжки, ед. pH	АЗ ± U	6.07 ± 0.02	4.20 ± 0.02	7.44 ± 0.02
	$U_{отн.}$, %	0.41	0.46	0.29
	u_{char}, %	0.29	0.34	0.20
	u_h, %	0.29	0.31	0.20
Гидрол. кисл., ммоль/100 г	АЗ ± U	2.24 ± 0.03	6.85 ± 0.13	0.46 ± 0.01
	$U_{отн.}$, %	1.4	1.8	3.1
	u_{char}, %	1.1	1.4	2.2
	u_h, %	0.79	1.2	2.1
Хлорид-ионы, ммоль/100 г	АЗ ± U	0.548 ± 0.058	0.641 ± 0.061	0.694 ± 0.068
	$U_{отн.}$, %	11	9.5	9.8
	u_{char}, %	4.5	5.2	6.6
	u_h, %	9.5	8.0	7.3

Из таблицы 3 следует, что большей неоднородностью по содержанию хлорид-ионов обладает суглинистая почва, однако, она отличается меньшей погрешностью от способа установления аттестованного значения (АЗ). Величина расширенной неопределенности этой почвы наибольшая из-за сложной пробоподготовки для визуального определения конечной точки титрования.

Цветность и мутность почвенных вытяжек не влияют на результаты определения pH солевой вытяжки и гидролитической кислотности, поскольку эти методы определения являются инструментальными.

Наибольшими значениями неопределенностей обладают супесчаная почва (при определении гидролитической кислотности) и лесная (при определении pH солевой вытяжки), что, возможно, обусловлено их наименьшими АЗ.

МИ ГОСТ 26483-85 [10] и ГОСТ 26212-91 [11] имеют постоянные метрологические характеристики на всем диапазоне их действия. Данные методики внесены в Госреестр еще в 90-е годы, когда не предъявлялись жесткие требования к эксперименту, который необходимо проводить на этапе аттестации методики для определения значений пределов повторяемости и воспроизводимости, а также расширенной неопределенности. Новые требования по метрологии в области количественного химического анализа касаются проведения метрологического эксперимента для нескольких диапазонов определения, и, возможно, методику следовало бы разбить на несколько диапазонов.

В расширенную неопределенность аттестованного значения по всем показателям входят величина неопределенности от способа характеризации, то есть установления АЗ (u_{char}), и от неоднородности материала образца (u_h). Оценили вклад указанных составляющих в неопределенность аттестованного значения. Результаты приведены на рисунке.

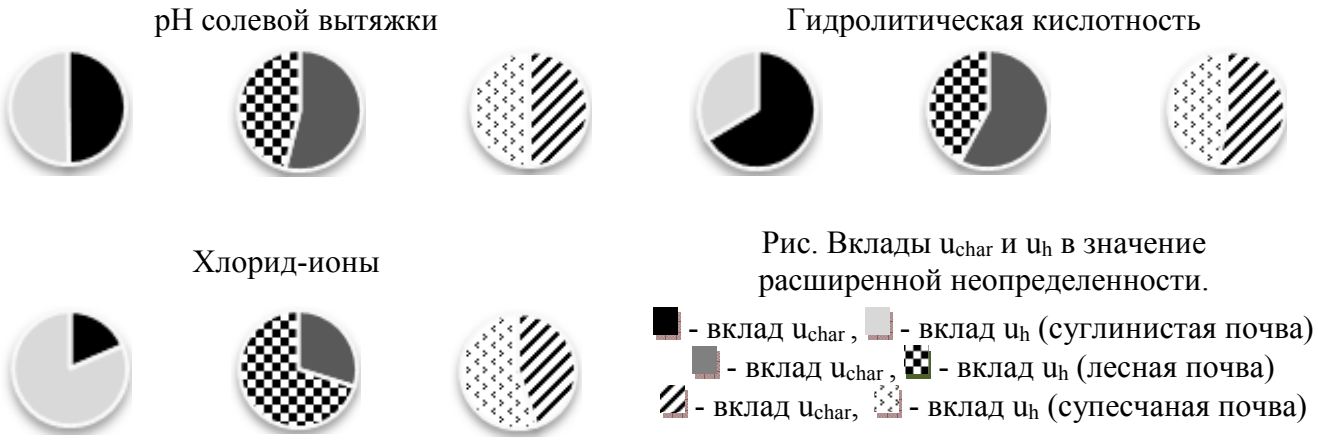


Рис. Вклады u_{char} и u_h в значение расширенной неопределенности.

Как видно по диаграммам, приведенным на рисунке, для супесчаной почвы независимо от показателя качества, вклады неопределенностей одинаковы, что говорит о достаточной однородности материала образца. Это может служить основанием для рекомендации создания почвенных нативных образцов для контроля качества результатов определения агрохимических показателей именно на основе супесей.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 16 с.
2. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
3. Осинцева Е.В. Задачи и функции ФГУП «УНИИМ» - научного методического центра государственной службы стандартных образцов / Е.В. Осинцева. // Стандартные образцы. – 2012. – №3. – С. 15.
4. Тетиор А.Н. Городская экология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.Н. Тетиор. – 3-е изд., стер. – М.: Издателский центр «Академия», 2008. – 336 с.
5. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М.: Изд-во «Стандартинформ», 2008. – 7 с.
6. ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03. Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов и промышленных сточных вод, отходов производства и потребления. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 14 с.
7. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 10 с.
8. Р 50.2.058-2007. Рекомендации по метрологии. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2008. – 28 с.
9. Побилат А.Е. Марганец в почвах и растениях южной части Средней Сибири / А.Е. Побилат, Е.И. Волошин // Микроэлементы в медицине. – 2017. – Т. 18. - №2. – С. 43-47.
10. ГОСТ 26483-85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с.
11. ГОСТ 26212-91. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 7 с.

УДК 543.426

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А.А. Николаева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: ivanovaaa@tpu.ru

Предложен люминесцентный (флуориметрический) способ совместного качественного и количественного определения натурального и синтетического пищевых красителей одного цвета. Разрабатываемая методика позволит выявить фальсификат продуктов питания – замену безопасных натуральных пищевых красителей на более дешевые, но опасные для здоровья синтетические красители.

A luminescent (fluorimetric) method for the joint qualitative and quantitative determination of natural and synthetic food dyes of the same color is proposed. The developed method will allow to identify the falsification of food products by means replacement of safe natural food colors by cheaper but hazardous to health synthetic dyes.

Бурное развитие органической химии привело к возможности синтеза красителей, которые являются более дешевыми и устойчивыми к различным видам технологических обработок (нагревание, замораживание и др.). Синтетические красители имеют яркие легко воспроизводимые цвета по сравнению с натуральными красителями, которые в свою очередь имеют небольшой срок хранения и нестабильны при изменениях pH и температуры.

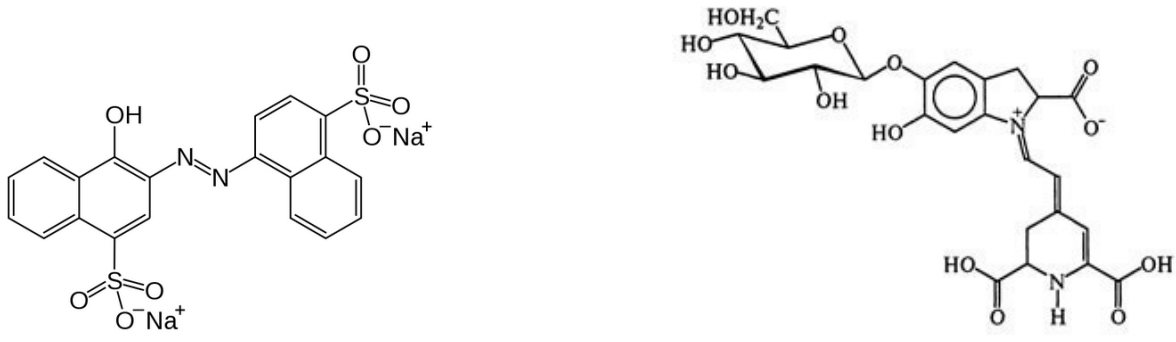
К сожалению выгодные для промышленности синтетические красители являются токсичными и вредными для здоровья человека, в особенности детей (практически все синтетические азокрасители вызывают аллергические реакции, считаются потенциальными канцерогенами, а также являются причиной гиперактивности и снижения концентрации внимания у детей) [1]. В связи с этим применение синтетических красителей в пищевой промышленности в последние годы ограничивается.

На сегодняшний день существуют различные методы анализа синтетических красителей в продуктах питания [2]. Основными методами определения пищевых красителей в продуктах питания являются: спектрофотометрические [3], хроматографические [4] и электрохимическе методы анализа [5], а также капиллярный электрофорез [6]. Анализ натуральных красителей возможен только дорогостоящими хроматографическими методами.

В литературе также встречаются упоминания о применении метода флуориметрии для определения красителей [7,8]. Однако, несмотря на ряд достоинств флуориметрического анализа, таких как высокая чувствительность, широкий диапазон определяемых концентраций, простота аппаратурного оформления, вопросу применения данного метода в исследованиях красителей уделено недостаточно внимания.

Целью научной работы является разработка флуориметрической методики совместного определения натурального красителя красного свекольного (Е162) и синтетического кармуазина (азорубина, Е122) одинакового оттенка в продуктах питания.

Данные красители очень распространены в пищевом производстве. Авторы связывают способность к люминесценции (флуоресценции) исследуемых красителей с наличием сопряженных бензольных колец (рис. 1).



а **б**

Рис. 1. Структурные формулы красителей: а – синтетический кармуазин (Е122); б – натуральный красный свекольный (Е162)

Предлагаемый люминесцентный метод (флуориметрический) позволяет установить факт фальсификации продуктов питания (замены безопасных натуральных на более дешевые и токсичные синтетические красители) без необходимости предварительного разделения анализируемых красителей (одновременно в смеси), что упрощает процесс анализа.

Кроме качественного и количественного определения натуральных и синтетических пищевых красителей, еще одной важной задачей является разработка более упрощенной и безопасной пробоподготовки исследуемых продуктов питания для достижения максимальной чувствительности и селективности флуориметрической методики анализа. Пробоподготовка исследуемых пищевых объектов заключалась в разбавлении исходной пробы дистиллированной водой в 100 раз для безалкогольных напитков, растворении пробы в 10 мл дистиллированной воды с последующим центрифугированием в течение 10 минут для конфет.

Совместное определение двух красителей проведено на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» в синхронном режиме сканирования (рис. 2). Для определения длин волн возбуждения, при которых происходит флуоресценция водных растворов кармуазина и красного свекольного, проводилось синхронное сканирование спектров при следующих условиях: возбуждение от 180 до 800 нм, смещение монохроматора от 0 до 100 нм, число вспышек 10. В ходе проведенного исследования установлены рабочие длины волн возбуждения, при которых наблюдается наибольшая интенсивность флуоресценции красителей.

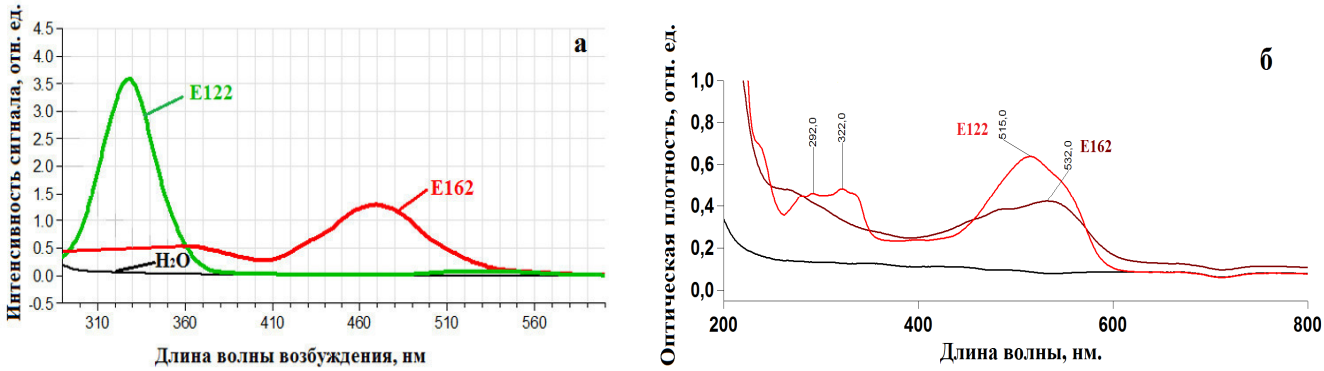


Рис. 2. (а) Синхронный режим сканирования красителей натурального красного свекольного (Е162) и синтетического кармуазина (Е122); (б) Спектры поглощения красителей натурального красного свекольного (Е162, А = 532) и синтетического кармуазина (Е122, А = 515).

Как видно из рисунка 2, спектры поглощения синтетического Е122 и натурального Е162 пищевых красителей находятся в одной области, что не позволяет обнаружить смесь данных красителей спектрофотометрически. Спектры люминесценции (флуоресценции) синтетического и натурального красителей находятся в разных областях, что позволяет обнаружить исследуемые красители в смеси.

Определение исследуемых красителей в пищевых продуктах производили с помощью градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресцентного сигнала от концентрации красителя. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Флуориметрическое определение натурального (Е162) и синтетического (Е122) красителей в смеси.

Анализируемый объект	Найденное содержание кармуазина (Е122), мг/л	Найденное содержание красного свекольного (Е162), мг/л
«Королевский пингвин» (Вишня)	30.28 ± 2.21	-
«Королевский пингвин» (Вишня)+введено мг/л красного свекольного	22.73 ± 3.19 (введено 25.00)	1249.86 ± 3.97 (введено 1300.00)
Конфета «Тик-так» (Малина)	-	78.37 ± 1.91

Проведенные исследования показывают возможность применения флуориметрического метода анализа для качественного и количественного совместного определения синтетического кармуазина Е122 и натурального красного свекольного Е162 пищевых красителей в смеси в продуктах питания без использования сложной и длительной пробоподготовки.

В отличие от спектрофотометрической методики определения красителей в пищевых продуктах, флуориметрическая методика отличается более высокой чувствительностью, селективностью и несложной пробоподготовкой, а также дает возможность одновременного обнаружения двух красителей красных оттенков в смеси. Кроме того, флуориметрическая методика позволяет количественно определить натуральный и синтетический красители при их совместном присутствии.

Список литературы

1. Feketea G. Common food colorants and allergic reactions in children: Myth or reality? / G. Feketea, S. Tsadouri // Journal Food Chemistry. – 2017. – Vol. 230. – P. 578-588.
2. Yamjala K. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry–a review / K. Yamjala, M.S. Nainar, N.R. Ramisetti // Food chemistry. – 2016. – Vol. 192. – P. 813-824.
3. Kaur A.D. The Review on Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes / A.D. Kaur, U. Gupta //Gazi University Journal of Science. – 2012. – Vol. 25. – P.579-588.
4. Kucharska M. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes / M. Kucharska, J. Grabka //Talanta. – 2010. – Vol. 80. – P. 1045-1051.
5. Липских О.И Определение кармуазина в безалкогольных напитках методом вольтамперометрии / О.И. Липских, Е.И. Короткова, Е.В. Дорожко, К.В. Дёрина, О.А. Воронова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – № 6. – Т. 82. – С.22-26.
6. Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / M. Ryvolová, P. Táborský, P. Vrábel, et. al. // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1141. – P. 206-211.
7. Determination and identification of synthetic food colors based on fluorescence spectroscopy and radial basis function neural networks / G.Q. Chen, Y.M. Wu, H.J. Liu, S.M. Gao, Y. Kong, B.L. Wei, T. Zhu // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. – 2010. Vol.30. – P. 706-709.
8. Shi AM, Zhu T, Gu ED, Liu ZY, Xu H. Fluorescence spectra of ponceau-4R//Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. – 2009. Vol. – 29. P. 192 – 195.

УДК 546.719

ПЕРРЕНАТЫ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПУРИНОВОГО РЯДА

А.П. Новиков[1], В.А. Ильин[3], А.В. Сафонов[2], К.Э. Герман[2], М.С. Григорьев[2], В.Н. Хрусталев[1]

[1]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Россия, 117198, ЮЗАО, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 6*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31, корпус 4*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, г Москва, Ленинский проспект, дом 31*

e-mail: Tony.novickoff@yandex.ru

Были синтезированы перренаты гуанина и аденина в виде монокристаллов из солянокислого раствора и изучены структуры их соединений. Азотистые основания протонированные по одному или нескольким атомам азота образовывали водородные связи с перренат-ионами.

The guanine perrhenate and adenine perrhenate monocrystals were obtained from a hydrochloric acid solution. The compounds structure was studied. Nitrogenous bases protonated on one or several nitrogen atom formed hydrogen bonds with perrhenate ions.

Поиск и получение органических соединений рения является важной задачей для ядерной медицины, ввиду активного использования его изотопов для диагностики и лечения онкологических заболеваний. Особое внимание уделяется препаратам на основе изотопа рения-188, не имеющих аналогов в мире и являющихся результатом разработки российских ученых [1]. Препараты на основе рения-186 и рения-188 для лечения различных злокачественных опухолей на сегодняшний день уже широко применяются [2] и показали высокую эффективность для лечения пациентов с метастазами различных костных опухолей. Наиболее распространенным является препарат ^{188}Re-гидроксиэтилидендифосфонат (^{188}Re-КЭДФ) [3] и препарат для лечения рака печени Re-188 HDD Lipiodol, прошедший клинические испытания [4]. Основой медицины с использованием металлов является поиск органических биологически-активных лигандов для обеспечения его поступления в клетки. Перспективными соединениями являются пуриновые основания, поскольку они являются основой многих макромолекул и имеют эффективные механизмы проникновения в клетку. Пуриновые основания – органические природные соединения, производные пурина – простейшего представителя имидазо[4,5-d]пиримидинов. К пуриновым основаниям относятся аденин, гуанин, которые входят в состав нуклеиновых кислот; продукт азотистого обмена – мочевая кислота; лекарственные вещества – кофеин, теобромин.

Целью работы был синтез и изучение особенностей структуры соединений перренат-иона с азотистыми основаниями пуринового ряда – важными биологически-активными молекулами для высокоэффективной доставки рения в клетку.

В работе были использованы два основания пуринового ряда: аденин и гуанин, основное внимание было уделено аденину.

Для получения монокристаллов перренатов аденина и гуанина в качестве исходных компонентов использовали 200 мг химически чистого тетрагидрата перрената магния (Sigma Aldrich), растворенного в 1 мл 1М HCl. Азотистые основания вносили в виде навесок по 20 мг в раствор и нагревали на водяной бане (при 75 ^{o}C) до полного растворения компонентов. Кристаллизация происходила при изотермическом испарении полученного раствора при комнатной температуре в течение нескольких недель. Был проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов на автоматическом четырехкружном автодифрактометре Bruker APEX II (MoKα излучение, λ = 0.71073 Å) по стандартной методике. Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H объективно локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены в идеализированной геометрии с изотропными температурными факторами, равными 1.2 Uэкв(N, C).

При взаимодействии перрената с аденином в среде 1М HCl образуется диперренат аденития, фрагмент структуры которого представлен на рис. 1.

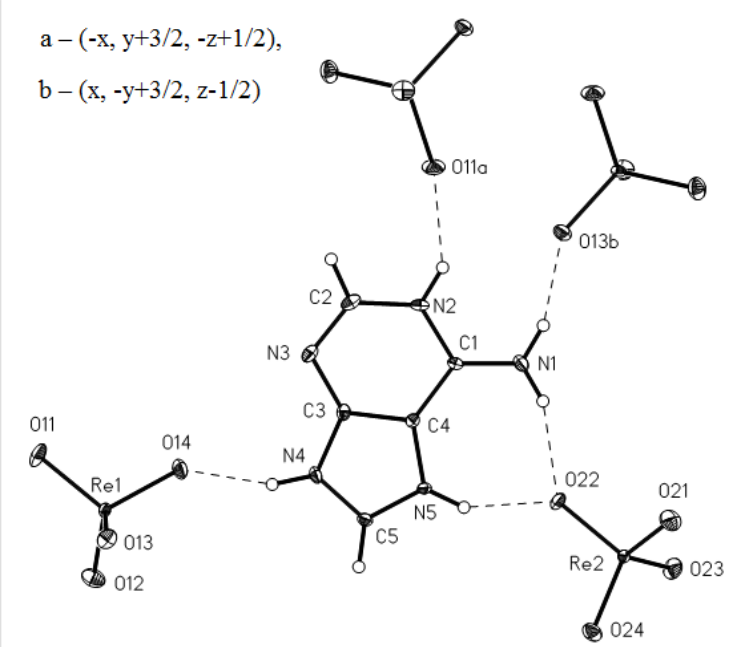


Рис. 1. Фрагмент структуры I при 100 *K*, содержащий $(C_5H_7N_5)(ReO_4)_2$.и два ReO_4^-, показывающий водородные связи катиона аденииния и расположение протонов в нем.

Молекула аденина в структуре дважды протонирована, один из протонов связан с атомом N(4) пятичленного кольца, второй – с атомом N(2) шестичленного кольца (ближайшим к аминогруппе).

Кристаллическая структура представлена чередующимися слоями катионов и анионов, расположенных параллельно плоскости (100). Расстояния Re-O в перренатных группах примерно одинаковы. Наблюдаемое небольшое удлинение у Re(1)-O(11) и Re(1)-O(13) по сравнению с Re(2)-O(23) и Re(2)-O(24) можно объяснить участием атомов кислорода O(11) и O(13) в образовании водородных связей. Происходит смещение электронной плотности, приводящее к «оттягиванию» атомов кислорода и уменьшению прочности связи.

Параметры ВС в диперренате аденииния представлены в таблице 1. В структуре образуются связи двух типов – между атомами кислорода перренатных групп и атомами азота экзоциклической аминогруппы аденииния, а также между атомами кислорода и атомами азота в цикле- N(2), N(4), N(5). Водородные связи атомов азота аминогруппы с атомами кислорода (N(1)···O(13) 2.773(3), N(1)···O(22) 2.835(3) Å) менее прочны, чем ВС атомов азота в цикле и атомов кислорода, средняя величина которых 2.717(3) Å. Связь N(1)···O(22) слабее остальных, предположительно потому, что атом кислорода образует еще одну ВС и смещен к атому H(5B).

Таблица 1. Геометрические параметры водородных связей для структуры **I**.

Контакт	Расстояние, Å			Угол (DHA),
D-H···A	D-H	H···A	D···A	град
N(1)-H(1A)···O(13)	0.88	1.93	2.773(3)	160.3
N(1)-H(1B)···O(22)	0.88	2.03	2.835(3)	151.5
N(2)-H(2B)···O(11)	0.88	2.01	2.767(3)	143.7
N(4)-H(4A)···O(14)	0.88	1.85	2.692(3)	158.4
N(5)-H(5B)···O(22)	0.88	1.94	2.693(3)	142.4

Список литературы

1. Ценный промышленный металл – рений: сайт Драгоценные металлы. [Электронный ресурс]. 2014. URL: http://gold-silver.com.ua/valuable_metals/rhenium.html (дата обращения: 10.05.2018).

2. Кодина Г.Е. Пробл. ядер. мед.: 1 Съезд Рос. о-ва ядер. мед., Дубна, 9-12 июня, 1997. – 1997. – С. 94

3. Крылов В.В. Радионуклидная терапия ^{188}Re-гидроксиэтилидендифосфонатом в лечении больных с метастазами в кости / В.В. Крылов, Т.Ю. Кочетова // Медицинская радиология и радиационная безопасность. – 2014. – Т. 59, №6. – С. 54-62.

4. Опыт трансартериальной радионуклидной эмболизации рений-188 HDD Lipiodol в лечении рака печени / П. Онхуудай, Д. Гончигсурэн, С. Эрдэнэчимэг, Л. Цэвэлмаа, Н. Туул // Сибирский медицинский журнал (Иркутск). – 2003. – Т. 41, №6. – С. 89-92.

УДК 543.05

РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ АЦЕТОНА В ВОЗДУШНЫХ СРЕДАХ

И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, Д.Д. Карапетян
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Россия, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34
e-mail: dianik2@mail.ru

В работе представлены результаты исследований по разработке методических приёмов для количественного определения микропримесей летучих органических соединений (ЛОС) в воздушных средах. Сравнительный анализ реализации предложенного способа показал целесообразность его применения при определении микропримесей ацетона в пробах атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, при этом точность анализа повышается на 30%.

The results of research on development of methodical receptions for quantitative determination of volatile organic substances (VOC) microimpurities in air environments are presented. The comparative analysis of the offered technique realization has shown expediency of its application when determining acetone microimpurities in tests of atmospheric air and air of a working zone, herewith the accuracy of the analysis increases by 30%.

На сегодняшний день экологическую ситуацию в стране можно охарактеризовать высоким уровнем антропогенного воздействия на природную среду. Кроме того, в последнее время резко изменилась среда обитания человека, в том числе в связи с загрязнением мутагенными и тератогенными факторами различного происхождения, что ставит подавляющее большинство населения в иные, в сравнении с предыдущими поколениями, условия существования [1].

Химические загрязнения окружающей среды вызывают повышенный интерес экологов, поскольку являются наиболее опасными для населения. В Российской Федерации широко распространены химические, металлургические, нефтеперерабатывающие и газоперерабатывающие виды промышленности, которые приводят к нарастанию выброса производственных отходов. Одним из распространённых производственно обусловленных загрязнителей является ацетон, повышенное содержание которого в воздушной среде может нанести серьёзный вред человеческому организму [2].

Для контроля содержания экологически опасных веществ в воздушных средах требуется постоянное совершенствование существующих методик анализа. При этом точность анализа зависит от эффективности пробоотбора, пробоподготовки и градуировки аналитического оборудования. В связи с этим, разработка методических приёмов для повышения точности количественного определения экологически опасных компонентов в воздухе жилых помещений и административных зданий является актуальной задачей.

Цель данного исследования – разработка методических приемов и средств, позволяющих повысить точность количественного определения микропримесей ацетона в воздушных средах газохроматографическим методом.

В данной работе были исследованы два способа построения градуировочных зависимостей: с использованием жидких градуировочных смесей и парогазовых градуировочных смесей. Проведено сопоставление метрологических характеристик полученных результатов.

Жидкие градуировочные смеси ацетона в диапазоне измеряемых концентраций от 0.05 до 5 мг/м^3 готовили объемометрическим методом, путём последовательного разбавления чистого вещества.

Парогазовые градуировочные смеси ацетона в диапазоне измеряемых концентраций от 0.0005 до 5 мг/м^3 получали с применением статической газовой экстракции [3,4].

Эксперимент проводился на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором. Объём вводимой пробы для жидких смесей 1 мм^3, для парогазовых смесей 1 см^3.

Типовая хроматограмма парогазовой градуировочной смеси ацетона на капиллярной колонке HP-FFAP приведена на рис. 1.

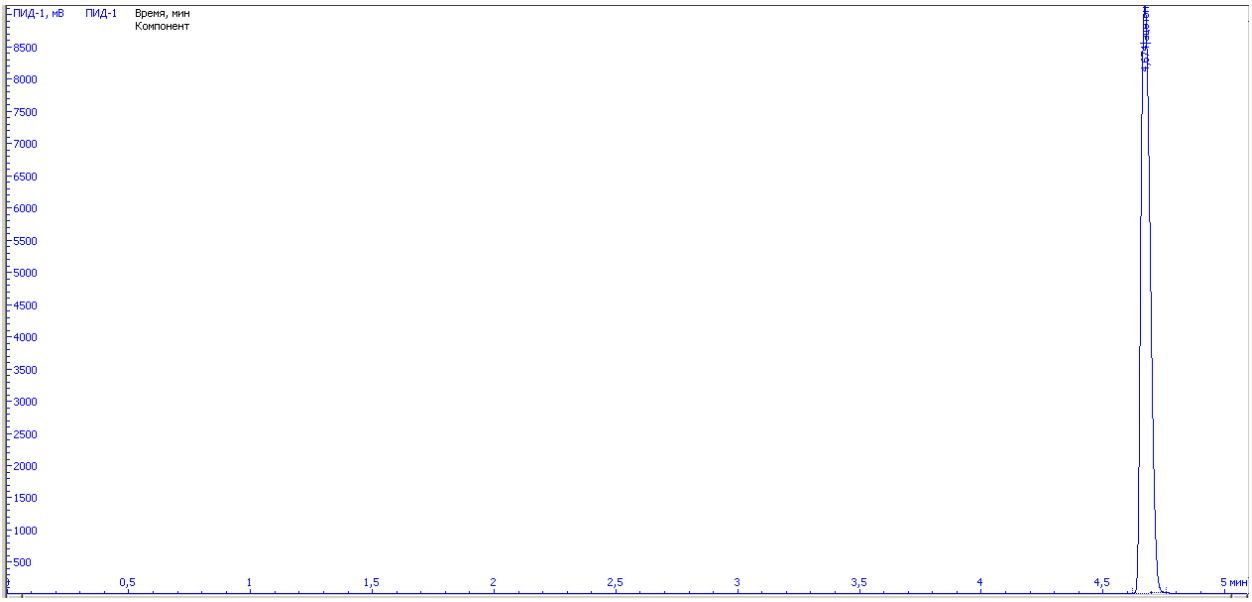


Рис. 1. Типовая хроматограмма парогазовой градуировочной смеси ацетона.

Результаты градуировки, проведенной с использованием жидких и парогазовых градуировочных смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты хроматографирования градуировочных смесей ацетона.

Концентрация вводимой пробы C_i, мг/м^3	Средняя площадь пика $\bar{Q}$, mV·c	$\overline{C_i^2}$	$C_i \cdot \bar{Q}_i$	S_{Q_i}	$S_{\bar{Q}_i}$
Жидкие градуировочные смеси					
0.05	1.17	0.0025	0.003	0.58	0.33
0.5	13.67	0.25	3.42	1.53	0.88
5	43.33	25	1083.33	0.12	0.67
Парогазовые градуировочные смеси					
0.0005	24.0	$0.25 \cdot 10^6$	0.012	1.42	0.82
0.05	319.3	$2.5 \cdot 10^3$	16.0	2.17	1.25
5	57732.4	25	288662.0	400.4	231.2

По полученным результатам анализа построены градуировочные характеристики (рис. 2,3).

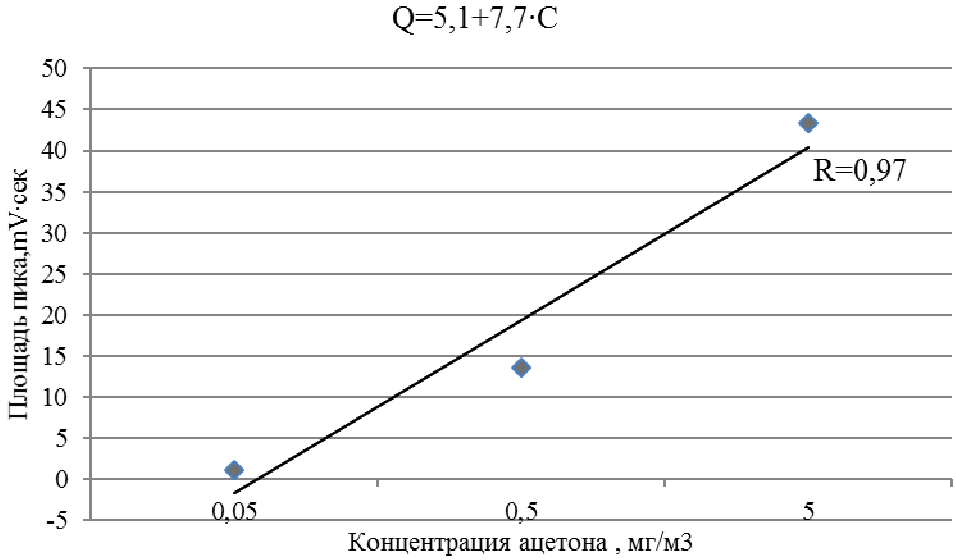


Рис. 2. График градуировочной зависимости, полученный методом абсолютной калибровки по жидким смесям

Значения коэффициентов корреляционных уравнений градуировки и погрешность их определения при использовании жидких и парогазовых градуировочных смесей ацетона даны в табл. 2.

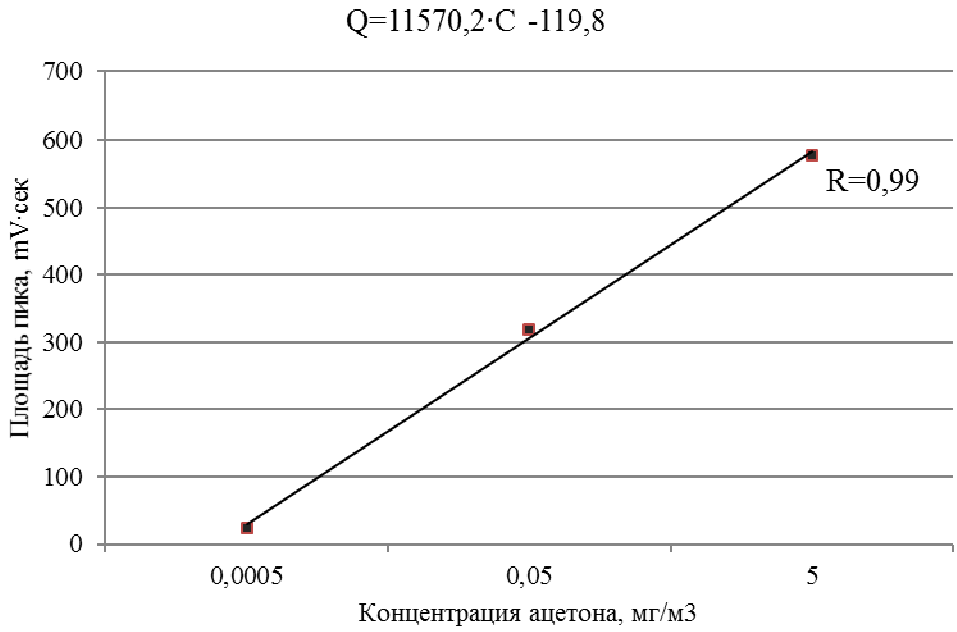


Рис. 3. График градуировочной зависимости, полученный методом абсолютной калибровки по парогазовым смесям.

Таблица 2. Коэффициенты корреляционных уравнений градуировки и погрешность их определения

Жидкие градуировочные растворы				Парогазовые градуировочные смеси			
a	Δ_a	b	Δ_b	a	Δ_a	b	Δ_b
5.1	0.6	7.7	0.2	-119.8	17.7	$1.2 \cdot 10^4$	$0.06 \cdot 10^4$

Из полученных данных видно, что в обоих случаях $R \to 1$, следовательно, оба метода приготовления градуировочных смесей применимы, однако, поскольку $R_{\text{пге}} > R_{\text{жге}}$, использование парогазовых градуировочных смесей предпочтительнее. При применении жидких градуировочных смесей большой вклад в погрешность измерения вносят матричные микропримеси. Уменьшить погрешность измерения возможно с применением метода вычитания фона растворителя, однако даже в этом случае не удаётся достичь необходимой точности.

Таким образом, оценив параметры точности проведения градуировки, можно говорить о том, что для калибровки и поверки аналитического оборудования предпочтительнее применять парогазовые смеси с постоянными микроконцентрациями летучих органических соединений в широком диапазоне концентраций, нижняя граница которого ограничивается только порогом чувствительности применяемого детектора. При этом такие градуировочные смеси не имеют в своем составе матричных компонентов. Таким образом, парогазовые смеси смогут обеспечить достаточную точность при количественном определении микропримесей летучих полярных органических соединений в пробах атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, при мониторинге атмосферы жилых зданий и выявлении «синдрома больных зданий».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/8.9).

Список литературы

1. Тимченко О.И. Здоровье и окружающая среда: необходимость и возможность оценки влияние факторов среды обитания на состояние человека генофонда населения Украины / О.И. Тимченко, В.А. Галаган, О.В. Линчак. // Гигиена и санитария. – 2014. – Вып.5. – С.18-19.
2. Губернский Ю.Д. Экология жилой среды / Ю.Д. Губернский. // Вестник АМН. – 2003. №3. С. 9-17.
3.Витенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения / А.Г. Витенберг. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т.69. – № 1. – С. 7-22.
4. Мариничев А.Н. Закономерности многоступенчатой газовой экстракции растворов / А.Н. Мариничев, А.Г. Виттенберг. // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т.63. – №10. – С. 2385-2388.

УДК 546.94

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ (X=Cl, Br) МЕТОДАМИ ЯМР И ЭЛЕКТРОННО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т.А. Терёшина, Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина, О.В. Рудницкая
Российский университет дружбы народов,
Россия, г. Москва, Миклухо-Маклая, д. 6
e-mail: tereshina_ta@pfur.ru

Впервые методами ЭСП и ЯМР (^1H и ^{13}C) изучено поведение соединений $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ (X=Cl, Br) в ацетоновых растворах. Показано, что при растворении катион $[H(dmso)_2]^+$ и анион $[OsX_6]^{2-}$ сохраняют свое строение; во времени в $[OsX_6]^{2-}$ происходит замещение атома галогена во внутренней сфере с образованием $[OsX_5(L)]^-$, (L = dmso, $(CH_3)_2CO$).

For the first time, the behavior of $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ (X = Cl, Br) compounds in acetone solutions was studied by UV-Vis and NMR (^1H and ^{13}C) spectroscopy. It is shown that upon dissolution, the cation $[H(dmso)_2]^+$ and the anion $[OsX_6]^{2-}$ retain their structure; in time the substitution of the halogen atom in the inner sphere of $[OsX_6]^{2-}$ takes place with the formation of $[OsX_5(L)]^-$, (L = dmso, $(CH_3)_2CO$).

Диметилсульфоксид – амбидентный лиганд, способный координироваться через атомы кислорода (dmso-*O*) и серы (dmso-*S*). Атом кислорода обеспечивает ДМСО свойства жёсткого основания, а атом серы – мягкого. Поскольку ионы металлов с электронной точки зрения все являются кислотами – жесткими или мягкими, то ДМСО должен образовывать координационные соединения со всеми ними. Надежным методом определения координации ДМСО в растворах диамагнитных комплексов является ЯМР. В спектрах ПМР сигналы метильных протонов смещаются в слабое поле на ~0.5 м.д. (3.0-2.6 м.д.) (dmso-*O*) или ~1 м.д. (3.1-3.6 м.д.) (dmso-*S*) относительно сигнала свободного ДМСО (2.5-2.6 м.д.). ЯМР на ядрах ^{13}C дает однозначный ответ на вопрос о способе координации ДМСО: сигналы координированных молекул смещаются в противоположные стороны относительно сигнала свободного ДМСО (40.32 м.д.) в случае dmso-*O* (38.9-36.2 м.д.) и dmso-*S* (47.7-44.4 м.д.) [1,2]. Как известно, для парамагнитных диметилсульфоксидных комплексов Os(IV) смещение сигналов в спектрах ПМР трудно предсказать.

В настоящей работе представлены результаты исследования растворов $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ (**1**) и $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ (**2**) методами ЯМР и электронно-абсорбционной спектроскопии, совокупность которых позволяет более полно охарактеризовать происходящие в растворах процессы. Обработка ЭСП проводилась методом математического разложения спектра на компоненты, основанном на законе аддитивности величины поглощения и материальном балансе. Соединения **1** и **2** синтезированы по известной методике и идентифицированы методами ИК, ЭСП и ЯМР [3].

ЭСП свежеприготовленных ацетоновых растворов соединений **1** (λ_{max} = 335пл, 350, 373, 415 нм, рис. 1а) и **2** (λ_{max} = 400пл, 423, 455, 498, 537пл, 580 нм, рис. 2а) по форме и положению полос близки к спектрам соответствующих $[OsCl_6]^{2-}$ и $[OsBr_6]^{2-}$-ионов [3].

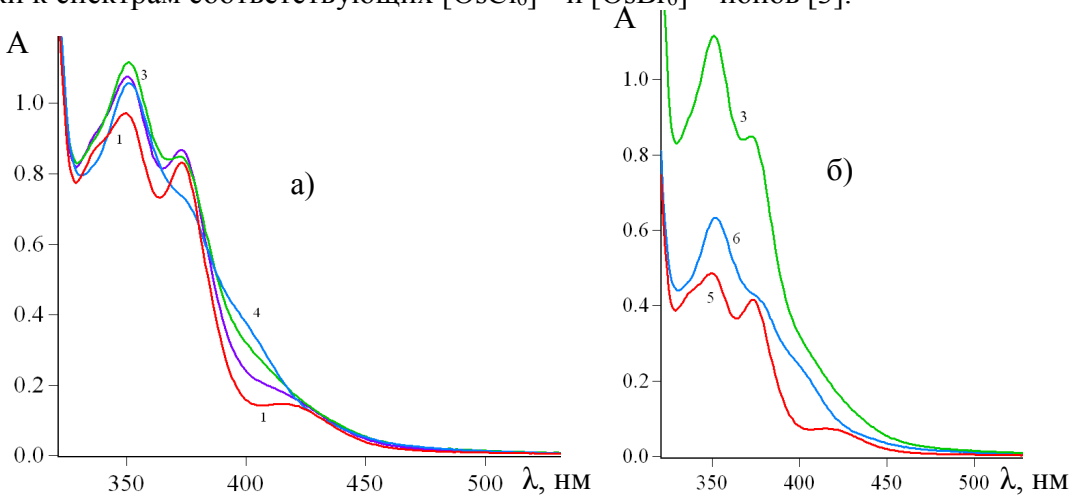


Рис. 1. Изменение ЭСП раствора $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ в ацетоне
а) $C_{Os} = 6.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; l = 0.2 см; τ = 15 мин (1); 1 ч (2); 2 ч (3); 7 ч (4).
б) Разложение кривой 3 на компоненты: 50% $[OsCl_6]^{2-}$ (5) и 50% $[OsCl_5(L)]^-$ (6).

При выдерживании раствора **1** во времени в ЭСП наблюдались изменения, причем положение максимумов и интенсивность полос практически не менялось, что сильно затрудняло интерпретацию. Через час выдержки полоса при 415 нм практически исчезла, а соотношение интенсивностей полос при 350 и 373 нм увеличилось от 1.17:1 для свежеприготовленного раствора до 1.24:1, а через 2 ч полоса при 373 нм перешла в плечо (рис. 1, кривая 3), что свидетельствует об образовании монозамещенной формы. Математическое разложение спектра раствора, выдержанного в течение 2 ч (рис. 1б, кривая 6), показало что ~50% осмия существует в форме исходного $[OsCl_6]^{2-}$-иона, а еще ~50% – в форме $[OsCl_5(L)]^{-}$-иона (L = $(CH_3)_2CO$ или dmso). Ответить однозначно, чему соответствует L не предоставляется возможным, так как спектры $[OsCl_5((CH_3)_2CO)]^{-}$-иона и $[OsCl_5(dmso)]^{-}$-иона имеют схожую форму и положение максимума [5].

Аналогичная картина наблюдается и при изменении ЭСП раствора **2** во времени (рис. 2а). Серия ЭСП проходит через изобестическую точку, что указывает на наличие в растворе двух поглощающих форм. Математическое разложение спектра выдержанного в течение 8 ч, показало, что ~50% осмия существует в форме исходного иона $[OsBr_6]^{2-}$, а еще ~50% – в форме иона $[OsBr_5(L)]^{-}$ (рис. 2б, кривая 6). Причем в данном случае L, наиболее вероятно, соответствует молекуле ацетона.

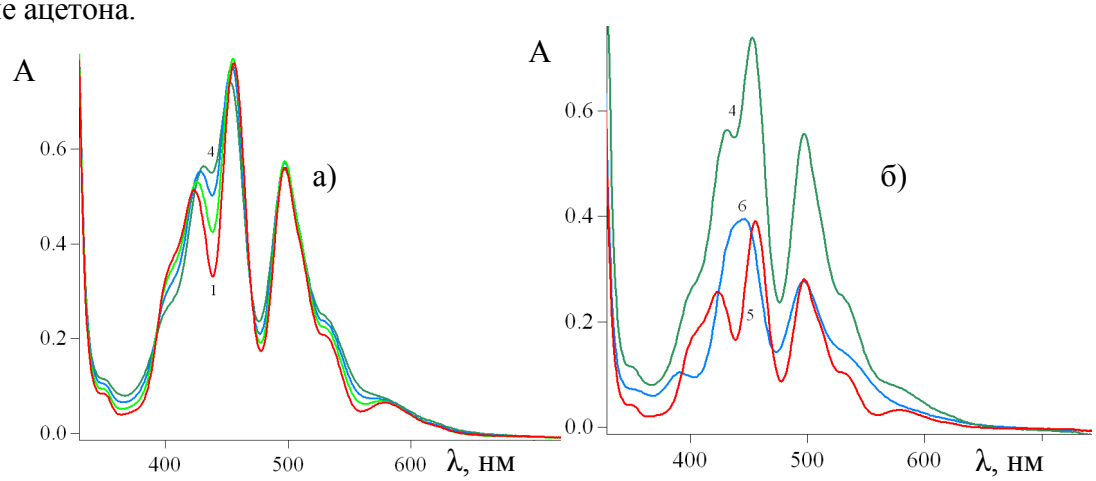


Рис. 2. Изменение ЭСП раствора $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ в ацетоне
а) $C_{Os} = 6.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; l = 0.2 см; τ = 7 мин (1); 2 ч (2); 4 ч (3); 8 ч (4);
б) разложение кривой 4 на компоненты: 50% $[OsBr_6]^{2-}$ (5) и 50% $[OsBr_5(L)]^{-}$ (6).

В спектрах ЯМР (^1H) свежеприготовленных растворов **1** и **2** в $(CD_3)_2CO$ присутствуют сигналы метильных протонов ДМСО при 2.97 (**1**) и 3.06 (**2**) м.д. (рис. 3а, рис. 4а). Очевидное смещение относительно сигнала свободного ДМСО (2.52 м.д. [4]) позволяет предположить, что в ацетоне катион устойчив и сохраняет своё строение $[H(dmso)_2]^{+}$.

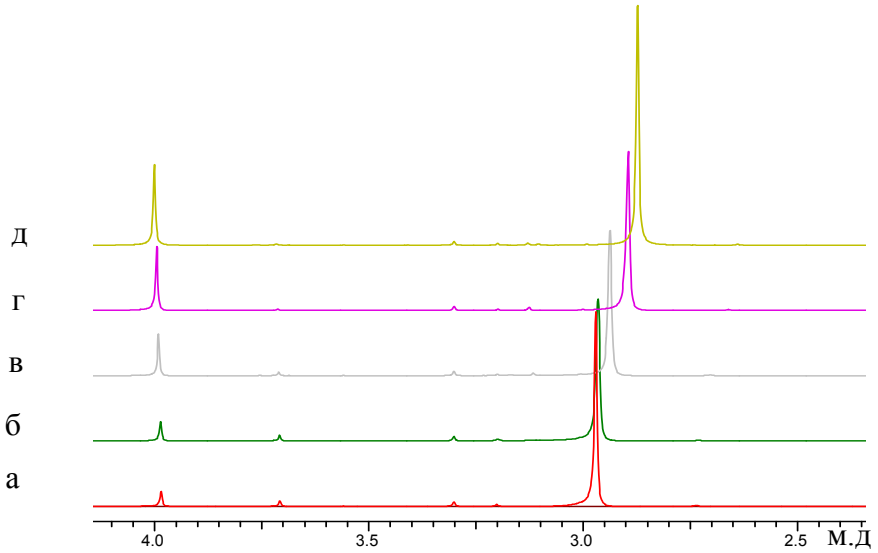


Рис. 3. Изменение ЯМР спектров раствора **1** в $(CD_3)_2CO$ во времени:
а) свежеприготовленный; б) 4 ч; в) 8 ч; г) 12 ч; д) 24 ч

Во времени в спектре ПМР раствора соединения **1** интенсивный сигнал при 2.97 м.д., отнесенный к сигналу катиона, смещается на ~0.2 м.д. в сторону свободного ДМСО, и появляется второй сигнал в области 4 м.д. (рис. 3б). Слабый сигнал при 3.99 м.д. был отнесён к координированному диметилсульфоксиду [5]. Интенсивность этого сигнала увеличивается (рис. 3б-д). Исходя из данных ЯМР ^{1}H, можно сделать вывод, что в ходе выдерживания раствора $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ (**1**) образуются и накапливаются $[OsCl_5(dmso)]^-$-ионы.

В спектре ПМР раствора соединения **2**, как и в спектре соединения **1**, интенсивный сигнал, отнесенный к катиону, при 3.06 м.д. сильнее (~0.3 м.д.) смещается в сторону свободного ДМСО, чем в случае **1,** и становится более широким (рис. 4а-е). Также наблюдается очень слабый второй сигнал при 3.56 м.д., отнесенный к метильным протонам координированного ДМСО [5]. Интенсивность данного сигнала во времени меняется немонотонно, проходя через максимум при 4-6 ч., что указывает на большую лабильность координированного ДМСО, чем в случае **1**, что согласуется с данными ЭСП.

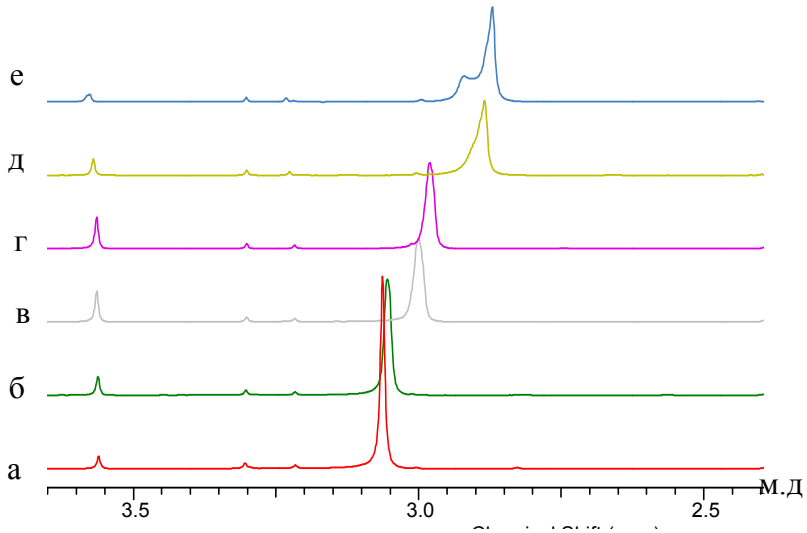


Рис. 4. ПМР спектр в $(CD_3)_2CO$ соединения **2** во времени:
а) свежеприготовленный; б) 2 ч; в) 4 ч; г)6 ч; д) 8 ч; е) 24 ч

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, в ацетоновых растворах **1** и **2**, во времени протекают процессы сольватации

$$[OsX_6]^{2-} + (CH_3)_2CO \longrightarrow [OsX_5((CH_3)_2CO)]^- + X^- \text{ или}$$

$$[OsX_6]^{2-} + (CD)_3)_2CO \longrightarrow [OsX_5((CD)_3)_2CO)]^- + X^- \text{ и}$$

Андерсоновская перегруппировка, которую схематично можно записать:

$$[H(dmso)_2]_2[OsX_6] \longrightarrow [OsX_5(dmso)]^- + [H(dmso)]^+ + X^-.$$

Список литературы

1. Fotheringham J.D. Unequivocal characterization of the bilding mode for dialkyl sulphoxide ligands by 13C-{1H} nuclear magnetic resonance spectroscopy / J.D. Fotheringham, G.A. Heath, A.J. Lindsay // J. Chem. Res. (S). – 1986. – P. 82-83.
2. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes / E. Alessio // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, № 9. – P. 4203-4242.
3. Синтез и строение $[H(DMSO)_2]_2[OsX_6]$ (X = Cl, Br) / О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, Е.В. Доброхотова, И.В. Ананьев // Коорд. химия – 2014. – Т. 40, № 12. –С. 741–747.
4. Gottlieb H.E. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. / H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62, № 21. – P. 7512-7515.
5. Исследование комплексов осмия(IV) с ДМСО методом ЯМР / Т.А. Терёшина, О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, Е.В. Доброхотова, В.А. Ивлев // XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». Сборник тезисов докладов. Туапсе, 2017. – С. 297-298.

А
Абрамов З.Д. *94*
Абсалямов Д.З. *79*
Алексеенко А.-М.В. *53*
Аликина Е.Н. *111*
Андреева О.И. *137*
Б
Барашкин А.А. *66*
Белова Т.И. *115*
Белоглазкина А.А. *66*
Белоглазкина Е.К. *66*
Белых Л.Б. *97,99*
Берберова Н.Т. *22,56*
Булычева Е.В. *134,140*
Бурдейный М.Л. *18,53*
В
Вакулин И.В. *43*
Валиев Р.И. *15, 43*
Василькова О.В. *18,53*
Вахромова Н.А. *22*
Вернигора А.А. *10*
Г
Гаеткулова Г.К. *25*
Гашевская А.С. *118*
Гвоздовская К.Л. *97,99*
Герман К.Э. *149*
Гоголишвили В.О. *82*
Горностаев Л.М. *45*
Горяинов С.В. *124,127*
Гребенников Е.П. *48*
Григорьев М.С. *149*
Грин М.А. *68*
Гусар А.С. *118,120*
Гусев В.Ю. *82*
Д
Дарьин Д.В. *50*
Джемилев У.М. *28,64*
Доброхотова Е.В. *154*
Дорожко Е.В. *118,120*
Дремук А.П. *92*
Дуйкова М.В. *62*
Дьяконов В.А. *28,64*
Е
Есина Н.Я. *137*
Ж
Жиляев Д.И. *124,127*
З
Зорина А.Д. *73*
Зык Н.В. *66*
И
Ибрагимов А.Г. *31*
Ибрагимов А.Г. *40*
Ильин В.А. *149*
Ильюшенкова В.В. *124,127*
Исмагилов Р.А. *31*
Ишмуратов Г.Ю. *43*
Ишмухаметова С.Р. *64*
К
Кадикова Г.Н. *28*
Калабина Т.В. *129*
Карапетян Д.Д. *151*
Карпов И.Д. *18,53*
Карпов Н.А. *66*
Карпова Е.И. *132*
Киреева О.Д. *134*
Кирин Н.С. *68*
Кирсанов В.Ю. *31*
Кожухова И.И. *137*
Колесниченко И.Н. *151*
Колмогорцева В.В. *18*
Коляда М.Н. *71*
Конченко С.Н. *11*
Котовский Г.А. *66*
Красавин М.Ю. *50*
Красноперова О.С. *33*
Крутиков В.И. *62*
Култышкина Е.К. *154*
Курасова М.Н. *137*
Курохтина А.А. *85,105*
Л
Лаврикова Т.И. *45*
Лагода Н.А. *85,105*
Ларина Е.В. *85,105*
Левченко К.С. *48*
Лоскутова Л.Н. *140*
Лоханина С.Ю. *115,129,143*
Лукина Д. *71*
Любых Н.А. *132*
М
Мажуга А.Г. *66*
Макарова А.И. *143*
Маликова Р.Н. *35*
Матвеева М.Д. *124,127*
Мефедова С.Р. *66*
Митрофанова А.В. *88*
Мкртчян *10*
Мусатова П.И. *132*
Мышакин М.Д. *18*
Н
Навроцкий М.Б. *10*
Насретдинов Р.Н. *28*
Никифорова Н.С. *73*
Николаева А.А. *146*
Новаков И.А. *10*
Новиков А.П. *149*

О
Овчинников Г.А. *15*
Озден И.В. *31*
Орел В.Б. *79*
Островерхов П.В. *68*
П
Панкова Е.П. *92*
Пахомова М.В. *94*
Платонов И.А. *151*
Политова Е.Д. *88*
Половинкина М.А. *71*
Р
Рахимова Е.Б. *31*
Романов А.Р. *37*
Рудницкая О.В. *154*
Рулёв А.Ю. *37*
Руковец Т.А. *45*
С
Санжиева С.Б. *99*
Сафонов А.В. *149*
Сафроненко М.Г. *88*
Сахаутдинов И.М. *35*
Сахибгараева Р.Р. *40*
Светогоров Р.Д. *137*
Седики Д.Б. *56*
Сенкевич М.А. *22*
Скрипов Н.И. *97,99*
Соколов М.Н. *13*
Стеренчук Т.П. *97,99*
Стойков И.И. *59*
Суслов Д.С. *94*
Т
Талипов Р.Ф. *15, 43*
Терентьев А.О. *18,53*
Терёшина Т.А. *154*
Титова Ю.Ю. *101*
Тригуб А.Л. *137*
Трубачева Л.В. *115,129,143*
Туктарова Р.А. *64*
Тутов М.В. *132*
Тухватшин В.С. *15, 43*
Ф
Фоминых О.И. *45*
Фортальнова Е.А. *88*
Х
Хайруллина Р.Р. *40*
Халявина Ю.Г. *45*
Хрусталев В.Н. *137,149*
Ч
Черепанов И.С. *33*
Чернышук Д.К. *77*
Чудов К.А. *48*
Чупахин Е.Г. *50*
Ш
Шарипов М.Ю. *18,53*
Шаройко В.В. *73*
Швецова А.В. *56*
Шиабиев И.Э. *59*
Шибаева К.С. *59*
Шинкарь Е.В. *22,56*
Шмелин П.С. *48*
Шмидт А.Ф. *85,105*
Шмидт Ф.К. *97,99,101*
Шурпик Д.Н. *59*
Щ
Щегольков А.В. *48*
Я
Яковлева М.П. *43*
Яблоков А.С. *10*
Ярош Е.В. *85,105*
A
Akhmetshina A.I. *109*
E
Erdenechimeg D. *14*
G
Gereltuya G. *14*
M
Maralmaa B. *14*
Mechergui A. *109*
V
Vorotyntsev I.V. *109*

Научное издание

Байкальская школа-конференция по химии

Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции, посвященной
100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ
БШКХ-2018, 24-28 сентября 2018 г.

ISBN 978-5-6041443-8-1

Материалы печатаются в авторской редакции с незначительной редакцией

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. 9,3. Уч.-изд. л. 11,6
Заказ № 178.
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