

Российская академия наук  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Администрация Пермского края  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Пермский федеральный исследовательский центр  
Институт технической химии Уральского отделения  
Российской академии наук

**VI Всероссийская конференции  
с международным участием,  
посвященная 85-летию со дня рождения  
чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000)**

**ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

20 – 24 мая 2019 г.

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

ПЕРМЬ 2019

УДК 66.0(082)  
ББК 35.10Я 431  
Т 38

Редактор–составитель: Г.В. Чернова

Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000): Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН. – Пермь, 2019. – 221 с.

ISBN 978-5-6042874-0-8

В сборник включены материалы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000). Издание предназначено для ученых, аспирантов, студентов химического профиля, профессорско-преподавательского состава высшей школы, а так же инженеров, химиков-технологов реального сектора экономики.

ISBN 978-5-6042874-0-8

© Институт технической химии УрО РАН, 2019



*Основатель института и первый директор*

**Клячкин Юрий Степанович (1934-2000 г.г.)**

*Член-корреспондент РАН, доктор технических наук,  
профессор, Лауреат Государственной премии СССР,  
премии Правительства РФ*

Клячкин Юрий Степанович родился 31 декабря 1934 г. в г. Шумерля Чувашской ССР. После окончания в 1959 г. Казанского химико-технологического института им. С.М. Кирова был направлен на работу в г. Пермь в Научно-производственное объединение им. С.М. Кирова в Научно-исследовательский институт полимерных материалов (НИИПМ), где проработал до 1983 г. и прошел путь от инженера до начальника лаборатории. Здесь он состоялся как крупный ученый и специалист в области полимерного материаловедения и создания композиционных конструкционных материалов для изделий специального назначения, работающих в экстремальных условиях. Высокой оценкой достижений Юрия Степановича в этой области явилось присуждение ему в 1979 г. Государственной премии СССР, в 1998 г. премии Правительства РФ.

В 1983 году Юрий Степанович перешел работать в Академию наук СССР. В январе 1985 г. он был назначен директором созданного на базе Отдела химии Института механики сплошных сред АН СССР Института органической химии АН СССР. Здесь наиболее ярко проявился талант Юрия Степановича как организатора.

За сравнительно короткий промежуток времени ему удалось создать институт, который занял достойное место в российской науке. Им было начато строительство нового комплекса зданий и сооружений института, первый корпус которого сдан в 2003 году.

В феврале 1988 года Клячкин Ю.С. был назначен председателем Пермского научного центра Уральского отделения РАН, в состав которого вошло 4 института, два из которых были созданы одновременно с Пермским научным центром УрО РАН.

Трудно переоценить вклад Юрия Степановича в создание и развитие академической науки на Западном Урале. Чрезвычайно важное значение он придавал взаимодействию академической, вузовской и отраслевой науки в регионе, взаимодействию с органами государственной и исполнительной власти. Он являлся одним из инициаторов разработки и принятия областного Закона «О науке и научно-технической политике в Пермской области», «Основных направлений научно-технической политики в Пермской области».

Результаты научной работы отражены в более чем 200 публикациях и 80 изобретениях. Им было подготовлено 8 кандидатов и 5 докторов наук. Академическая научная общественность высоко оценила заслуги и научные достижения Клячкина Ю.С. – в 1991 г. он был избран членом-корреспондентом РАН.

За большой вклад в развитие науки и техники и успешную научно-организационную деятельность Клячкин Ю.С. был награжден орденами «За заслуги перед Отечеством IV степени», «Трудового Красного Знамени», «Знак Почета», медалями.

*Директор Института технической химии УрО РАН,  
доктор технических наук, профессор В. Н. Стрельников*

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**  
**VI Всероссийской конференции с международным участием**  
**«ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ»,**  
**посвященной 85-летию со дня рождения**  
**чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000)**

В.Н. Стрельников	Председатель, д.т.н., профессор, Пермь
О.Н. Чупахин	Зам. председателя, академик РАН, Екатеринбург
Э. Бормашенко	профессор, Израиль
А.В. Аксенов	профессор, Ставрополь
А.В. Косточки	д.т.н., профессор, Казань
В.В. Вольхин	д.х.н., профессор, Пермь
Н.Н. Махова	д.х.н., профессор, Москва
И.В. Машевская	д.х.н., профессор, Пермь
В.Я. Сосновских	д.х.н., профессор, Екатеринбург
А.С. Фисюк	д.х.н., профессор, Омск
Ю.В. Шкляев	д.х.н., профессор, Пермь

## **СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ**

Г.В. Чернова к.т.н., Пермь

*Конференция проходит при финансовой поддержке РФФИ,  
грант № 19-03-20070*

**Секция «Полимеры и композиты»**

**ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**STRUCTURE INVESTIGATION OF SILICONE-RUBBER BASED COMPOSITE MATERIALS BY MEANS OF SMALL-ANGLE SCATTERING METHODS**

**M. Balasoiu<sup>1,2</sup>, I. Bica<sup>3</sup>, M. Bunoiu<sup>3</sup>, Yu.L. Raikher<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Horia Hulubei National Institute for Physics and Nuclear Engineering, Bucharest, Romania*

<sup>2</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

<sup>3</sup>*West University of Timisoara, Timisoara, Romania*

<sup>4</sup>*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of RAS, Perm, Russia*

*masha.balasoiu@gmail.com*

In recent years, much work on the production and research of composite materials consisting from a polymer matrix with embedded magnetic nano or microparticles has been accomplished. Thus, materials whose properties may change in the presence of external magnetic and electric fields were obtained.

Variations in the magnetic elastomer's microscopic properties due to polymer matrix filling with magnetite nanoparticles and iron microparticles, investigated by means of X-ray diffraction (XRD), small angle neutron scattering (SANS) and small angle X-ray scattering (SAXS) methods, are presented [1÷4]

Structural features of polymeric matrix and ensemble of embedded magnetic nanoparticles as resulted from the conditions of preparation of magnetic elastomers by the variation of concentration of nanoparticles and the strength of external magnetic field applied during the polymerization;

Texture effect in samples filled with large amount of microparticles polymerized without and in applied magnetic fields;

Changes in the local structure of the elastomer affecting the quasi-crystalline polymer phase, induced by its doping by nanoparticles;

System structure factor depending on the concentration of particles and the induction of the magnetic field applied during the polymerization;

Structure properties of the polymer matrix of magnetic elastomers (MEs) of the same material content but with different magnetic textures.

[1] Balasoiu M., Bica I., Raikher Yu.L., Dokukin E.B., Almasy L., Vatzulik B., Kuklin A.I., Optoelectron Adv Mat **5**(5) 514 (2011)

[2] Balasoiu M., Lebedev V.T., Orlova D.N., Bica I., Crystallography Reports **56**(7) 93 (2011)

[3] Iacobescu G.E., Balasoiu M., Bica I., J Supercond Nov Magn **26** 785 (2013)

[4] Balasoiu M., Lebedev V.T., Raikher Yu.L., et al., J Magn Magn Mater **431** 126 (2017)

## **MgB<sub>2</sub>-BASED MATERIALS FOR DIFFERENT APPLICATIONS**

P. Badica

*National Institute of Materials Physics, 077125 Magurele, ROMANIA*

*badica2003@yahoo.com*

MgB<sub>2</sub> is a superconductor with high potential for different applications. It is especially of much interest for portable ones considering its low theoretical density of 2.63 g/cm<sup>3</sup>. On many occasions it was emphasized that MgB<sub>2</sub> is easier to fabricate than high temperature superconductors (HTS) and, hence, production cost is low. Arguments are primary related to its higher coherence length than for HTS. The positive consequences of this fact are:

- (I) The MgB<sub>2</sub> randomly oriented polycrystalline samples allow supercurrent flow and, moreover, grain boundaries can play the role of effective pinning centers. This is not the case for HTS where, in principle, the idea for maximization of the critical current is to produce a single-crystal-like material.
- (II) Additives to MgB<sub>2</sub> can be used to modify the grain boundaries or to produce substitution effects.

Presented aspects enable pinning engineering of MgB<sub>2</sub>. Use of different additives or co-additives that are promoting the nano composite or substitution effects and also use of certain processing routes are often shown in the literature to enhance pinning.

In our experiments, samples are fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) and they show high density above 95 %. Raw materials are powders of MgB<sub>2</sub> and additives or co-additives. On different occasions for fixed SPS conditions we have obtained results contrary to expectations. The type of an additive is important, but it is not the only key element. Specific features of the raw powders (morphology, size, purity and so on) and processing processes (e.g. interaction between co-additions or the mixing level of the powders) can lead or not to formation of pinning centers. By signaling these cases, through comparative analysis some trends are proposed. We also pay attention to critical current density and pinning-force-related parameters control towards different applications. As-prepared materials are tested as powder-in-tube tapes, magnetic shields or bulk magnets. Recent developments, by using appropriate additives allow fabrication of machinable MgB<sub>2</sub>-based bulk materials.

*Author acknowledges UEFISCDI grant POC37\_697 no 28/01.09.2016 REBMAT.*

# **ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ ЛУБЯНЫХ КУЛЬТУР**

Голубев А.Е.<sup>1</sup>, Ибрагимов Н.Г.<sup>1</sup>, Гараев И.Х.<sup>2</sup>, Ибрагимов М.Н.<sup>1</sup>,  
Богданов С.Ю.<sup>3</sup>, Городнев И.О.<sup>1</sup>

*1 – АО НИИПМ, 2 – ФГБОУ ВО КНИТУ, 3 – АО «Соликамский завод «Урал»*

*Gorodniov@yandex.ru*

Целлюлоза и ее производные находят самое широкое применение в различных отраслях промышленности, наиболее распространенным видом целлюлозы является полученная на основе хлопкового сырья.

Однако после распада Советского Союза хлопковые плантации остались в странах ближнего зарубежья и Россия вынуждена экспорттировать сырье для обеспечения нужд народного хозяйства. В связи с этим, взоры были обращены на древесную целлюлозу и продукты лубяных культур.

Сравнительный анализ характеристик различных видов сырья показывает, что при наличии принципиальной возможности замены хлопка на альтернативные виды сырья имеются серьезные научно-технические проблемы, требующие глубокого изучения и решения. Это прежде всего:

- подготовка сырья для получения целлюлозы (технические и технологические аспекты);
- разработка технологии производства, включающая очистку от костры, штапелирование, химическая обработка, отжим и сушка;
- теоретическая и экспериментальная оптимизация процессов получения целлюлозы и нитроцеллюлозы, доведение ее до требований производства и ряд других проблем.

Исследованиями НИИПМ показана перспективность использования льна, предложены методы механической и химической модификации волокон. Определены способы регулирования выходных характеристик и выбраны оптимальные технологические режимы нитрования целлюлозы.

# **МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ – ПУТЬ К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ**

Лисичкин Г.В.

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

*lisich@petrol.chem.msu.ru*

В докладе рассмотрены закономерности химического модифицирования поверхности всех основных классов неорганических наночастиц: металлов, оксидов, солей, а также аллотропов углерода. Золи наночастиц – объекты коллоидной химии. Коллоидные растворы благородных металлов и некоторых солей синтезированы и изучены задолго до «эпохи нанотехнологий». Резкая граница между процессами адсорбционной стабилизации наночастиц ПАВами и ВМС и ковалентным модифицированием отсутствует, однако в докладе основное внимание уделено именно кovalентному связыванию модификатора с поверхностью. Существенно, что требования к прочности привитого слоя варьируются в широких пределах. Так, гидрофобные покрытия должны быть максимально стабильными, тогда как средства доставки лекарств должны обеспечивать их десорбцию в мягких условиях.

Ключевую роль в процессах модифицирования играют поверхностные функциональные группы, взаимодействующие с функциональной (якорной) группой модификатора. У благородных металлов в качестве таких групп выступают атомы поверхностного слоя. Ионы переходных металлов, локализованные в поверхностном слое солей, несут ответственность за комплексообразование с молекулами модификаторов. В случае оксидных и некоторых солевых наночастиц за закрепление привитого слоя отвечают поверхностные гидроксильные группы. Химическое модифицирование поверхности аллотропов углерода – специальная задача, которая успешно решена только для фуллеренов и детонационного наноалмаза.

В докладе далее рассмотрены особенности применения и ограничения физических и физико-химических методов исследования модифицированных наночастиц.

Уже реализованные и потенциальные направления практического использования неорганических наночастиц включают промышленное производство материалов для магнитной памяти, наполнителей высококачественных резин, сорбентов, катализаторов, люминесцентных меток и др. Особенно перспективны научно-ёмкие малотоннажные приложения в биомедицине, в частности для направленного транспорта лекарств.

# **ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ УРЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ**

Сеничев В.Ю.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*senichev85@yandex.ru*

Полиуретаны и близкие к ним по строению и свойствам полиуретанмочевины и полиуретанэпоксиды составляют вместе весьма важную группу материалов, входящую в «большую пятерку» полимеров, мировое производство которых превышает миллионы тонн. Самое главное, что позволяет материаловедам химия указанных уретансодержащих полимеров – это относительно свободное маневрирование их строением, в первую очередь за счет использования тех или иных исходных полиэфиров олигомерного типа.

Однако химическая природа тех звеньев, которые вводятся в уретан-содержащие полимеры полиэфирами, накладывает свой отпечаток на их свойства и становится в некоторых случаях недостатком, или, наоборот, преимуществом.

В работе рассматриваются особенности разработки морозостойких уретан-содержащих эластомеров на основе простых полиэфиров. Известно, что при пониженных температурах полиуретаны и близкие к ним по строению полимеры могут стекловаться и кристаллизоваться, что фатальным образом оказывается на их эксплуатационных свойствах. Влияние строения используемых полиэфиров на стеклование и кристаллизацию конечных материалов является определяющим фактором, но иногда не бывает однозначным. Интересно, что даже такой традиционно используемый метод модификации полимерных материалов как пластификация в определенных пределах может ухудшать морозостойкость пластифицируемых материалов в силу облегчения процессов кристаллизации. Решение всех проблем, возникающих при разработке перспективных полимерных материалов, облегчается при использовании комплексного подхода, в рамках которого производится анализ физико-механических, теплофизических и прочих свойств исследуемых объектов.

Указанный подход был успешно применен при разработке эффективных морозостойких клеев и защитных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-43-590005.*

## **НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Ситников П.А., Кривошапкина Е.Ф., Торлопов М.А., Удоратина Е.В.,

Мартаков И.С., Михайлов И.С., Васенева И.Н.

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

*sitnikov-pa@mail.ru*

Разработаны оригинальные способы получения нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) анизотропных форм. Показано, что размер стержневидных частиц по длине (с сохранением прочих параметров) может быть задан выбором растения-продуцента целлюлозы. Впервые выделены НКЦ с полиморфной структурой целлюлозы II и новой дискообразной морфологией, с химическим составом, близким к природному полимеру. Получаемые устойчивые гидрозоли НКЦ обладают неニュтоновскими свойствами, демонстрируют способность к оптической анизотропии под действием сдвиговых напряжений в результате ориентации анизотропных дискообразных частиц в поле механической нагрузки.

Изучены коллоидно-химические свойства золей НКЦ, выделены основные факторы определяющие устойчивость водных дисперсий и предложена экспериментальная модель двойного электрического слоя на поверхности НКЦ.

Синтезированы целлюлозные наночастицы с полифункциональной поверхностью, содержащие этил(циано-, карбокси- и амидсодержащие) группы. Проводимая модификация открывает возможность управления гидрофильно-гидрофобным балансом и иными свойствами частиц при сохранении морфологии и надмолекулярной структуры исходных нанокристаллов.

Проведены расчеты энергий взаимодействия между наночастицами оксидов металлов/кремния и целлюлозы по теории ДЛФО. Показана возможность получения гибридных образований с регулируемыми зарядом и агрегативной устойчивостью. Получены гибридные волокна целлюлоза/оксид металла с распределением наночастиц на внешней поверхности либо в объеме целлюлозного волокна.

Указанные системы опробованы в качестве носителей катализаторов, сорбентов, фильтрационных мембранны. Установлена биосовместимость частиц НКЦ, получены композиционные материалы на основе поливинилового спирта, эпоксидных полимеров и пр.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20230.*

# **МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Хименко Л.Л., Голубев А.Е., Ильин А.Н., Минченко Л.А.

*АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь*

*niprmt028@mail.ru*

Создание новых высокоеффективных образцов техники, способных работать в экстремальных условиях (низкие температуры, высокие давления, глубокий вакуум, агрессивные среды и т.п.) требует создания новых материалов, среди которых разработчики оборудования и техники отдают предпочтение наполненным композиционным материалам (ПК). Варьирование производимых сегодня наполнителей, полимеров и различных добавок позволяет создавать ПК с требуемым уровнем комплекса физико-механических свойств (ФМХ) в короткие сроки и с минимальными затратами по сравнению с традиционным дорогостоящим и долгосрочным подходом по созданию и постановке на производство новых полимеров и ПК на их основе. Наиболее оптимальными методами улучшения ФМХ наполненных полимерных композиций на современном этапе представляются следующие.

1. Применение в качестве сонаполнителей небольших добавок наноматериалов, например измельченных углеродных нанотрубок (ИУНТ) и/или использование для отверждения ПК катализаторов отверждения в виде нанопорошков.
2. Введение в состав ПК добавок, которые на физико-химическом уровне связываются с поверхностью наполнителя и полимерной матрицей. Среди таких добавок перспективными являются – 1,3,5-замещенные изоцианураты и фторэфиры.
4. Использование в ПК двух и более различных по природе полимеров в виде смесей. Это позволяет получить полимерное связующее нового качества на базе промышленно выпускаемых полимеров.
5. Применение полимеризующихся или «подшивающих» пластификаторов.
6. Получение некристаллизующихся полимеров и ПК на их основе, имеющих температуру структурного стеклования от минус 70°C и ниже, имеющих требуемый уровень ФМХ при низких температурах, необходимых для арктических регионов. Один из путей решения данной проблемы – получение некристаллизующихся олигодиенуретанэпоксидов на базе кристаллизующихся 1,4-цис-олигодиенов, имеющих температуру стеклования на уровне минус 100°C.

# **УСТНЫЕ И СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТРОПНОГО КОКСА ИЗ СЛАНЦЕВОГО СЫРЬЯ**

Абатуров А.Л., Москалев И.В., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*sasha6592@mail.ru*

В технологии получения конструкционных графитов с высокой прочностью, плотностью и изотропией свойств важным и зачастую незаменимым видом сырья является изотропный кокс. Для отечественных производителей графита традиционным долгое время являлся изотропный кокс марки КНПС на основе гидравлических смол, производство которого было остановлено в середине 90-х годов по экономическим причинам.

В настоящей работе анализируются изменения свойств остаточного углеводородного сырья в ходе термоокисления, приводящие к формированию изотропного кокса. В качестве объекта исследования был выбран остаток атмосферной дистилляции сланцевой смолы (ОАД) – промышленное сырье для получения изотропного кокса.

Показано, что для термоокисленных ОАД формирование изотропной микроструктуры кокса при карбонизации связано с переходом растворимой в изооктане  $\gamma$ -фракции, обладающей повышенной способностью к образованию углеродной мезофазы, в нерастворимую в изооктане  $\alpha+\beta$ -фракцию, подавляющую рост и коалесценцию углеродной мезофазы. При этом образование изотропной микроструктуры не связано с содержанием нерастворимой в толуоле  $\alpha$ -фракции, что отличает термоокисленные ОАД от гидравлических смол.

Кроме того, на мезогенные свойства отдельных фракций влияет их структурно-групповой состав. Для  $\gamma$ -фракции изменения среднего размера мезофазных структурных элементов кокса оказались аналогичны изменениям доли ароматического водорода по данным ПМР. При этом рост доли ароматического водорода более выражен при высокотемпературном термоокислении.

Таким образом, микроструктура изотропного кокса из термоокисленных ОАД определяется процессом совместной карбонизации  $\gamma$ -фракции с высокими мезогенными свойствами и  $\alpha+\beta$ -фракции, подавляющей рост и коалесценцию мезофазы, при этом мезогенные свойства отдельных фракций зависят от их структурно-группового состава, а он, в свою очередь, от температурного режима термоокисления.

## ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖИЩИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

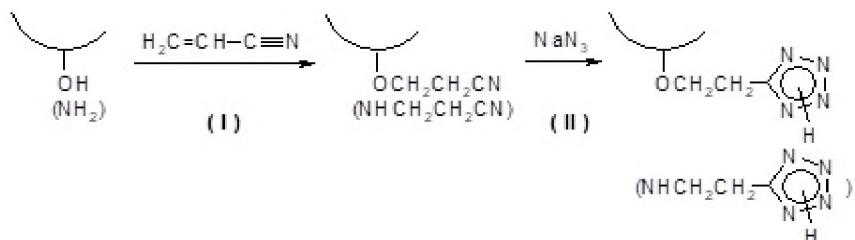
Акамова Е.В., Покатилов Ф.А., Шаулина Л.П.

Иркутский государственный университет

*helen.akatova@gmail.com*

Наиболее распространенным подходом расширения спектра свойств высокомолекулярных соединений, в том числе природного происхождения, является их функциализация. В настоящей работе представлен вариант модификации полисахаридов, таких как целлюлоза, крахмал, арабиногалактан и хитозан посредством введения в их структуру NH-незамещенного тетразольного цикла. Сочетание достоинств, присущих природным полимерам, с многообразием свойств, характерных для тетразольного цикла, может быть весьма интересным в плане создания новых перспективных материалов многоцелевого назначения.

В общем виде подход получения новых тетразолсодержащих полимеров на основе полисахаридов можно представить цепочкой превращений: цианоэтилирование гидроксил(амино)содержащих соединений акрилонитрилом (I), с последующей трансформацией нитрильных фрагментов в тетразольные циклы (II):



Обе стадии подобной модификации характеризуются высокими степенями превращения (до 90%) соответствующих функциональных групп.

Полученные тетразолсодержащие производные полисахаридов проявляют свойства слабых полимерных кислот ( $pK_0 5,8\div6$ ), в ионизированном состоянии обладают неограниченной совместимостью с водой. В «сшитом» состоянии модифицированные полисахариды способны образовывать полиэлектролитные биосовместимые гидрогелевые системы. Благодаря наличию тетразольных фрагментов полученные искусственные полимеры проявляют комплексообразующую активность по отношению к ионам благородных металлов; в кислых средах сорбционная ёмкость полимеров на основе хитозана по отношению к палладию, платине составляет 660 и 140 мг/г, соответственно.

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И АЛЬГИНАТА  
КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ  
НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ЕГО СМЕСИ  
С КИСЛОРОДОМ**

Алехина М.Б., Дудоладов А.О., Чумак К.А., Решетникова Ю.А., Цыганков П.Ю.

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

*mbalekhina@yandex.ru*

Модификация поверхности оксидных адсорбентов углеродом и создание композитов на основе кремнеземной (или альгинатной) матрицы, содержащей углеродные нанотрубки в качестве наполнителя, приводит к созданию нового материала, свойства которого будут качественно отличаться от свойств исходных составляющих.

Свойства молекул аргона и кислорода близки и по сумме сил при адсорбции на оксидных адсорбентах (цеолитах, силикагелях и др.) оба эти вещества адсорбируются одинаково. Чтобы ослабить специфическую составляющую адсорбции кислорода необходимо убрать или экранировать на поверхности адсорбента все активные центры сорбции кислорода. В качестве экранирующей добавки в материалы на основе диоксида кремния и альгината кальция были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Выбор модификатора обусловлен низкой химической активностью поверхности углеродных нанотрубок. Литературные данные говорят об отсутствии как хемосорбции, так и диссоциативной сорбции кислорода поверхностью углеродных нанотрубок. Сорбция кислорода и аргона на их поверхности обусловлена исключительно ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Образцы композитных материалов на основе диоксида кремния и альгината кальция, модифицированные МУНТ, были получены в международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и био-технологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Нанокомпозиты были исследованы в качестве адсорбентов для разделения газовой смеси аргон-кислород. Результаты показали, что оба вида материалов проявили селективность к аргону. Адсорбент на основе альгината кальция с 30 мас. % МУНТ проявил повышенную селективность к аргону при его адсорбции из смеси с кислородом при комнатной температуре. Значение коэффициента разделения смеси аргон-кислород для этого материала, рассчитанное как соотношение равновесных емкостей аргона и кислорода при 25 °C и 0,1 МПа, составило 2.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТЕРИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ТАФТА  
ДЛЯ ЛАТЕНТНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ  
3,5-ДИЭТИЛТОЛУИЛЕН- И 3,5-ДИМЕТИЛТИОТОЛУИЛЕНДИАМИНА**

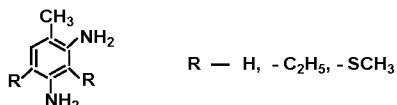
Федосеев М.С.<sup>1</sup>, Антипин В.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

<sup>2</sup>*ПАО НПО «Искра», Пермь*

*fedoseev@mail.ru*

Реакционная способность выбранных нами диаминов общей формулы:



в качестве латентных отвердителей эпоксидных смол 3,5-диэтилтолуилендиамина (E100) и 3,5- диметилтиотолуилендиамина (E300) определяется совокупностью индуктивных и пространственных (стериических) факторов с соответствующими поправками на сопряжение и активность атомов водорода и выражается формулой Тафта. Названные диамины содержат в молекуле один и тот же индуктивный заместитель  $-\text{CH}_3$  и различные объемные заместители  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и  $-\text{SCH}_3$ , что влияет на их реакционную способность. Был проведен расчет стерических факторов константы Тафта  $E_s$ , характеризующей пространственные затруднения для объемных заместителей отвердителей E100 и E300. Оценку объемов заместителей  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и  $-\text{SCH}_3$  проводили по данным длин связей и углов, которые рассчитывали в ПО Gamess методом *ab initio* в базисе 6-311G(2df,2p). Установленные численные значения стерических констант для объемных заместителей E100 ( $E_s = -0,478$ ) и E300 ( $E_s = -0,651$ ) условно коррелируют с энергией активации реакции полиприсоединения диаминов к эпоксидной смоле УП-643, значения которой составляют 104 КДж/моль E100 и 135КДж/моль для E300. Кинетическая активность отвердителей, как правило, влияет на жизнеспособность связующих и, в конечном счете, на свойства полученных полимеров и композитов.

1. M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery J. Comput. Chem. 14, 1347-1363 (1993).

2. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 495 с.

## **РЕЦИКЛИНГ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ**

Астафьева С.А.<sup>1</sup>, Лебедева Е.А.<sup>1</sup>, Истомина Т.С.<sup>1</sup>, Ильиных Г.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет

*svetlana-astafeva@yandex.ru*

В настоящее время свыше 90 % композитов, армированных углеволокном, изготавливаются на основе эпоксидной полимерной матрицы. По механическим и адгезионным свойствам, а также атмосферо- и химстойкости эпоксидные смолы превосходят большинство других полимерных систем [1]. Известно, что извлечение углеродных волокон из отходов ПКМ связано со значительно меньшими затратами энергии в сравнении с их первичным производством, что обуславливает их значительно меньшую стоимость. Подбор параметров утилизации отходов ПКМ позволяет управлять качеством извлекаемых углеродных волокон и их свойствами, а, следовательно, и свойствами получаемых на их основе новых ПКМ и изделий.

В ходе данной работы были созданы модельные образцы ПКМ с использованием углеткани и эпоксидаиновой смолы, на которых были опробованы следующие методы очистки волокна: использование растворителей, способствующих деполимеризации полимерной матрицы; применение среднетемпературного воздействия на материал для дополнительной очистки волокна. Исследованы физико-химические свойства исходного армирующего наполнителя и наполнителя после его извлечения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590024.*

1. Naqvi S.R. et al. A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy // Resources, Conservation and Recycling. – 2018. –V. 136. – P. 118-129.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.013>

## COBALT FERRITE FERROFLUID AND ALGINATE MEMBRANES: STRUCTURAL PROPERTIES

M. Balasoiu<sup>1,2</sup>, S.N. Lysenko<sup>3</sup>, S.A. Astaf'eva<sup>3</sup>, A. Pahomi<sup>4</sup>,

A.I. Kuklin<sup>2,5</sup>, Yu.E. Gorshkova<sup>2</sup>,

V. Turchenko<sup>2,6</sup>, N. E. Lizunov<sup>2</sup>, A. Zhigounov<sup>7</sup>, A-M. Balasoiu-Gaina<sup>2,4,8</sup>

<sup>1</sup>*Horia Hulubei Institute of Physics and Nuclear Engineering, Magurele, Romania*

<sup>2</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of RAS, Perm, Russian Federation*

<sup>4</sup>*West University of Timisoara, Timisoara, Romania*

<sup>5</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT, Dolgoprudny, Russian Federation*

<sup>6</sup>*Donetsk Institute of Physics and Technology "O.O. Galkin" of the NASU, Kyiv, Ukraine*

<sup>7</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*

<sup>8</sup>*CMCF, Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

*masha.balasoiu@gmail.com*

Nowadays, research into obtaining ferrofluids with new types of particles, i.e., having different compositions and forms and increased particle concentration, by using different stabilization methods and compounds is under development.

Water-based ferrofluids present the most complex microstructural behavior and their properties improvement represents an important challenge for their biomedical applications [1,2]. The combination of magnetic nanoparticles and different polymers can lead to new biotechnological applications, including targeted drug delivery, magnetic cell separation, enzyme immobilization, magnetic resonance imaging (MRI), and hyperthermia treatment.

Alginate, one of the most commonly used biopolymers in science, nutrition and agricultural life, mainly because of its excellent gel and viscosity, has recently been widely used as thickening agents, emulsifiers, gelling agents and films.

In the present paper results on the structure investigation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / LA / DDS-Na / H<sub>2</sub>O ferrofluid and biopolymer membranes composed of alginate and above mentioned ferrofluid [3,4], studied by means SANS, SAXS, XRD, TEM, SEM and AFM methods, are reported.

*The reported study was partially supported by the Government of Perm Krai, research project No. C-26/791.*

1. Bica D., Vekas L., Avdeev M.V., Marinica O., Socoliu V., Balasoiu M., Garamus V.M., J.Magn.Magn.Mater.**311**, 17–21 (2007).
2. Balasoiu M., Avdeev M.V., Aksenov V.L., J. Cryst. Rep. **52**, 505-511 (2007).
3. Balasoiu M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Lysenko S.N., Yakushev R.M., Balasoiu-Gaina A-M., Lupu N., J. Optoelectron Adv. M. **17**(7-8) 1114 – 1121 (2015).
4. Pahomi A., Balasoiu M., Gorshkova Yu., Turchenko V., Lizunov N., Aranghel D., Rogachev A., Kuklin A., J. Bioenerg. Biomembr. **50**(6), 525-525 (2018).

# **МИГРАЦИОННОСТОЙКАЯ ЭЛАСТИЧНАЯ ВСТАВКА ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ВЫСОКОПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА**

**Валеев Н.С., Бабушкин О.Н., Гуляев А.В.**

*АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь*

*six-90@mail.ru*

Как известно, на границе контакта высокопластифицированных композиций (ВПК) с защитно-крепящим слоем (ЗКС) протекают процессы диффузии пластификаторов, вызывающие ухудшение механических характеристик ВПК. Наиболее глубокий уровень диффузии пластификаторов и снижение механических характеристик ВПК наблюдается на торцевых участках конструкций, где толщина эластичных вставок достигает до 15 мм.

Эффективное подавление диффузии пластификаторов достигается при введении в схему ЗКС в районе вставок барьерного слоя из фольги либо фторрезины. В целях обеспечения достаточного уровня адгезии с материалами ВПК, фторрезина дублируется с тканевой подложкой, на поверхность которой наносится крепящий слой.

В данном сообщении рассматривается возможность исключения из схемы ЗКС в районе вставок тканевой подложки и выполнения вставки в виде пакета из двух слоев – морозостойкой резины на основе дивинилизопренового каучука и фторрезины, непосредственно скрепляемой с материалом ВПК.

Прочность адгезионного соединения фторрезины с ВПК на основе бутилкаучука приведена в таблице.

Таблица

Схема ЗКС	$\sigma_{адг}$ , кгс/см <sup>2</sup>
Фторрезина + подслой на бутилкаучуковой основе	3,9
Фторрезина + ткань + подслой на бутилкаучуковой основе	3,8

Как видно, прочность адгезии ВПК с фторрезиной находится на уровне прочности со штатным вариантом ЗКС. Достаточно высокая прочность адгезии ВПК на основе изопренового каучука показана в публикациях смежных предприятий.

Проведены расчеты по оценке работоспособности в широком диапазоне температур моноблока из ВПК, эластичная вставка в котором выполнена в виде пакета из фторрезины и морозостойкой резины на основе дивинилизопренового каучука. Модуль упругости резины при минус 50 °C принят равным 15000–30000 кгс/см<sup>2</sup>, модуль упругости ВПК – 90 кгс/см<sup>2</sup>. Проведенными расчетами подтверждена работоспособность скрепленного моноблока диаметром 300 мм в диапазоне температур ±50 °C.

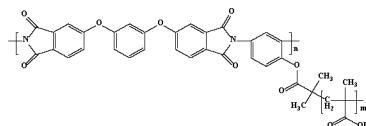
# СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ «ЩЕТОК» С ВАРЬИРУЕМОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПРИВИВКИ $f_m$

Валуева С.В., Гасилова Е.Р., Боровикова Л.Н., Вылегжанина М.Э., Мелешко Т.К.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

svalu67@mail.ru

Известно, что нуль-валентный селен ( $\text{Se}^0$ ) обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств. В связи с этим целесообразна модификация наночастицами (**НЧ**)  $\text{Se}^0$  полимерных материалов (**ПМ**), используемых для адресной доставки лекарственных веществ. К таким ПМ относятся, в частности, полимерные «щетки», которые представляют интерес в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных препаратов или агентов (селен представляет собой гидрофобный неорганический полимер). В качестве ПМ были взяты макромолекулярные полиимидные «щетки» (привитые сополимеры) с боковыми цепями полиметакриловой кислоты (**ПИ-прив-ПМАК**) с варьируемой плотностью прививки  $f_m$  (49, 78 и 100%).



Методами статического (ССР)/динамического (ДСР) светорассеяния и УФ-спектроскопии показано влияние параметра  $f_m$  на размерные ( $R_g^*$  и  $R_h^*$ ) и спектральные характеристики (в частности, на характеристическую величину оптической плотности  $D_{244}$  при  $\lambda = 244$  нм) селенсодержащих гибридных наносистем (**ГНС**) (Таблица). Методом АСМ установлено, что в водном растворе образуются сферические наноструктуры, для которых характерна тенденция уменьшения размеров с увеличением плотности прививки  $f_m$ .

**Таблица:** Размерные и спектральные характеристики для ПИ-прив-ПМАК и соответствующих селенсодержащих ГНС в воде при варьировании параметра  $f_m$ .

Образец	$R_g^*$ , нм	$R_h^*$ , нм	$D_{244}$
ПИ-прив-ПМАК ( $f_m = 49\%$ )	66	41	1.48
ПИ-прив-ПМАК ( $f_m = 78\%$ )	66	41	1.24
ПИ-прив-ПМАК ( $f_m = 100\%$ )	186	194	1.54
ГНС ( $f_m = 49\%$ )	59.6	71.6	1.27
ГНС ( $f_m = 78\%$ )	57.6	54.7	1.29
ГНС ( $f_m = 100\%$ )	46.9	47.3	1.67

# ГИБРИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИОГЕННОГО ЭЛЕМЕНТА – СЕЛЕНА И ПОЛИАМФОЛИТА ВАРЬИРУЕМОЙ ПРИРОДЫ: СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Назарова О.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

svalu67@mail.ru

Известно, что нуль-валентный селен ( $\text{Se}^0$ ) обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств, одним из которых является высокая противоопухолевая активность. В связи с этим целесообразна модификация наночастицами (НЧ)  $\text{Se}^0$  биосовместимых полимерных материалов (БПМ), используемых для получения лекарственных препаратов и БАД. В качестве БПМ в данной работе были взяты биосовместимые полимерные стабилизаторы (ПС) – полиамфолиты трех разных типов: синтетические полиамфолиты – сополимер (СП) N, N-диметиламиноэтилметакрилата (DMAЭМ) и 2-деокси-2-метакриламино-D-глюкозы (МАГ), сополимер DMAЭМ и акриловой кислоты (АК) и биополиамфолит – бычий сывороточный альбумин (БСА). Синтез НЧ селена осуществлялся в результате реакции (1) между селенистой и аскорбиновой кислотами в присутствии ПС:  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  (1).

Методом АСМ установлено, что в водных растворах изученных селенсодержащих наносистем (СНС), при массовом соотношении  $\text{Se}^0:\text{ПС}$   $v=0.1$ , образуются изолированные **сферические** наноструктуры радиусом от 50 нм (БСА/ $\text{Se}^0$ ) до 130 нм (СП/ $\text{Se}^0$ ), имеющие различное распределение по размерам (так для СНС П(DMAЭМ-МАГ)/ $\text{Se}^0$  наблюдается явная бимодальность) (рис.1 а-в). Ощущимые различия наблюдаются так же и в спектральных характеристиках СНС.

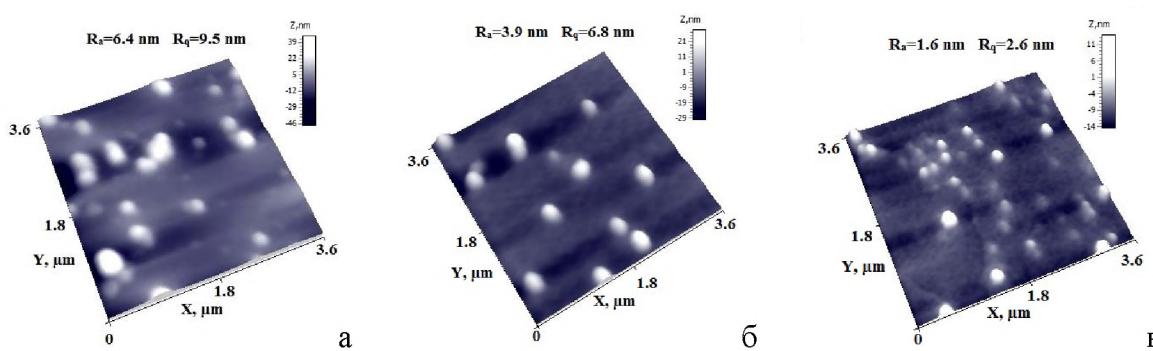


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов СНС ( $v=0.1$ ): П(DMAЭМ-МАГ)/ $\text{Se}^0$  (а); П(DMAЭМ-АК)/ $\text{Se}^0$  (б) и БСА/ $\text{Se}^0$  (в).

# **ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ СИНТЕЗЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ**

Возяков А.О., Кулагина Е.А., Порозова С.Е.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*al.vozyakov@gmail.com*

Золь-гель синтез из тетраэтоксисилана – один из наиболее перспективных методов получения высокочистых оптических стекол. Серьезным недостатком является образование при формировании сетки геля значительного количества концевых гидроксильных групп, образующих при дальнейшей термической обработке пары воды и приводящих к вспениванию полученных гранул или заготовок изделий. Процесс удаления гидроксильных групп, структурно связанных с сеткой геля, происходит в интервале 900-1200  $^{\circ}\text{C}$ . В этом же интервале отмечено и значительное изменение объема, связанное со снижением пористости ксерогеля. При получении легированных стекол введением легирующих ионов в межчастичное пространство предварительно синтезированных по методу Штобера-Финка-Бона опаловых матриц вода вводится также в виде водного раствора соли. Таким образом, минимизация содержания гидроксильных групп – важный этап синтеза легированных стекол.

Цель проведенного исследования – определение влияния выдержки опаловых матриц перед введением водного раствора соли циркония на интенсивность характеристических пиков гидроксильных групп. Образцы готовили по следующей схеме: смешивали рассчитанные количества  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при постоянном перемешивании добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС), золь выдерживали в закрытых пластиковых стаканах в течение 4 сут., нагревали на водяной бане до 75  $^{\circ}\text{C}$ . Рассчитанное количество оксихлорида циркония вводили сразу или с предварительной выдержкой от 1 до 10 суток. Образцы высушивали и проводили спекание при 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Съемку КР-спектров проводили на многофункциональном спектрометре *Senterra* (*Bruker*, Германия) при длине волн излучающего лазера 532 нм. Образование тетрагонального диоксида циркония зафиксировано только в образцах с добавлением соли циркония через 3 суток после обработки геля на водяной бане (в этих же образцах наиболее интенсивные пики гидроксильных групп). В остальных отмечено появление диоксида циркония моноклинной модификации. В целом интенсивность пиков гидроксильных групп, оставшихся в ксерогеле после термообработки, снижается с увеличением времени выдержки опаловых матриц перед введением соли циркония.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ  
КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

Волкова Е.Р., Стрельников В.Н., Савчук А.В., Слободинюк А.И., Сеничев В.Ю.,  
Макарова М.А., Державинская Л.Ф.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный  
исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,*

*Пермь*

*volkova-elrud@yandex.ru*

Методом ротационной вискозиметрии в диапазоне температур от 25 до 90 °C и скоростей сдвига от 20 до 4860 с<sup>-1</sup> изучены реологические свойства эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО), синтезированных при разных стехиометрических соотношениях реакционных групп NCO:OH. Обнаружены аномалии реологического поведения ЭУО в диапазоне температур 25–40 °C, что объясняется образованием непрерывной сетки временных зацеплений при низких скоростях сдвига.

Выявлены закономерности влияния соотношения NCO:OH на кинетические параметры процесса отверждения эпоксиполиуретановых композиций. Установлено, что с увеличением изоцианатной составляющей в соотношении NCO:OH при синтезе исходного ЭУО, наблюдается заметное увеличение константы нарастания вязкости и сокращение времени гелеобразования полимерной композиции, отверждающейся при температуре 25±1 °C.

Показано, что повышение адгезионной прочности на отрыв kleевых композиций «холодного» отверждения, сформированных на основе ЭУО, связано с ростом эффективной плотности сетки, вследствие возрастания доли жестких гидроксиуретановых сегментов и усиления межмолекулярных водородных связей.

Установлено, что наиболее перспективной при формировании kleевых соединений «холодного» отверждения, обладающих высокими скоростью отверждения и уровнем адгезионной прочности, является модельная композиция на основе ЭУО, синтезированного при соотношении NCO:OH=4:1, содержащая в качестве отвердителя аминоэтилпиперазин.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения 14.604.21.0192 (УИ ПНИ RFMEFI60417X0192).*

# **ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ОБРАТНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

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

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*voronina.n@itcras.ru*

Особый интерес вызывают полимерные добавки на основе акриламида и его производных, полученные радикальной полимеризацией в обратной эмульсии, поскольку данный способ позволяет получать полимеры с большой молекулярной массой при высоких скоростях реакции. Конечный продукт данной реакции представлен коллоидной дисперсией частиц водорастворимого полимера в непрерывной масляной фазе и имеет низкие значения вязкости, благодаря чему легко инвертируется и быстро растворяется в воде.

Известно, что стабильность обратных эмульсий значительно хуже, чем у традиционных прямых, и вартируется от нескольких часов до нескольких месяцев, и их повторное диспергирование может быть затруднено. Таким образом, целью данной работы являлся поиск оптимальных условий и концентрационных параметров получения устойчивых обратных мономерных эмульсий для их дальнейшей полимеризации.

Обратные эмульсии получали с применением гомогенизатора путем введения водно-мономерной фазы в масляную фазу изооктана при перемешивании со скоростью до 10000 об/мин. Стабильность эмульсий оценивалась визуальным методом, а также с помощью рефрактометрического анализа. Средний размер частиц эмульсий и их распределение определялось методом динамического светорассеяния.

В результате экспериментальных исследований установлено, что оптимальный диапазон объемных соотношений водной и масляной фаз составляет от 33/67 до 60/40. В качестве эмульгатора подобрана смесь ПАВ (Tween 80, Span 80 и кальция стеарат) при вартировании общего значения гидрофильно-липофильного баланса от 5,5 до 6,5. Оптимальная концентрация ПАВ составляет 3-5 %. Установлено влияние температуры и кислотности среды на стабильность эмульсии.

Устойчивость мономерной системы позволяет в дальнейшем успешно проводить полимеризацию при температурах до 60 °C и в диапазоне pH среды от 7 до 9. Также показана возможность использования изученных стабильных обратных эмульсий для получения эмульсионного сополимера АА-АМПСК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-43-590013-p\_a).*

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛКИДНО-УРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ**

Воронцова А.С., Курбатов В.Г.

*Ярославский государственный технический университет*

*as.voc@ya.ru*

Получение водных дисперсий полианилина (ПАНи) является одним из перспективных способов модификации водно-дисперсионных лакокрасочных материалов. Введение ПАНи в состав таких материалов может позволить получать покрытия с высоким уровнем защитных и электрических свойств. Однако, наличие окислительно-восстановительной активности ПАНи будет влиять на процесс отверждения, что будет сказываться на комплекс эксплуатационных свойств таких покрытий. Таким образом, исследование процесса формирования покрытий из водно-дисперсионных материалов, содержащих ПАНи, является актуальной задачей

В качестве объектов исследования использовались водная эмульсия алкидно-уретанового олигомера, дисперсии допированного и недопированного ПАНи. Содержание дисперсии ПАНи в совмещенных материалах составляло от 0 до 15%. Исследование процесса отверждения алкидно-уретановых покрытий, содержащих ПАНи проводилось с помощью гель-золь анализа.

Введение в композицию дисперсию допированного ПАНи приводит к повышению начальной скорости отверждения и предельного содержания сетчатого полимера. При этом содержание ПАНи в композиции до 10% практически не влияет на значение начальной скорости отверждения и предельного содержания гель-фракции. Ускорение процесса отверждения может быть обусловлено каталитическим действием ПАНи на реакцию отверждения, аналогичным дополнительно введенному сиккативу. Увеличение содержания ПАНи в совмещенных материалах до 15% приводит замедлению процесса отверждения и не позволяет повысить содержание сетчатого полимера в покрытии по сравнению с немодифицированным.

При использовании для совмещения водной дисперсии недопированного ПАНи наблюдается иная тенденция. С увеличением содержания ПАНи возрастает как начальная скорость отверждения, так и предельное содержание сетчатого полимера в покрытиях.

# **СОРБЦИОННЫЕ И ПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ И ВОДОНАБУХАЮЩИХ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

Горшкова Р.М.<sup>1</sup>, Слободова Д.А.<sup>1,2</sup>, Панарин Е.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет*

*промышленных технологий и дизайна*

*gorshkova.raisa@gmail.com*

Изучена сорбционная, гепато- и алкопротекторная активность водорастворимых (пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС)) и водонабухающих (микрогель (МГ)) пектиновых полисахаридов, полученных при помощи разработанного метода комбинированного фракционирования из фруктовых выжимок, корзинок подсолнечника и свекловичного жома. Преимущество метода состоит в возможности совмещения стадий гидролиз-экстракции растительного сырья и фракционирования растворогидролизата, а также сокращении продолжительности контакта пектиновых макромолекул с гидролизующим агентом, что предотвращает их деградацию и сохраняет оптимальные физико-химические параметры и свойства.

В условиях *in vitro* установлено, что МГ и ПВ обладают большей сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов и билирубину, по сравнению с фармакопейными препаратами, а также с пектиновыми полисахаридами, полученными традиционным способом в статическом режиме. В условиях *in vivo* выявлено, что применение микрогеля и пектиновых веществ способствует дозозависимому уменьшению количества депонированного свинца в органах экспериментальных животных при энтеральной свинцовой интоксикации, а также уменьшению активности аланинаминотрансферазы, аспартатаминотрасферазы, уровня общего и прямого билирубина при тетрахлорметановой интоксикации.

Показано, что олигосахариды обладают выраженной способностью дозозависимо увеличивать латентный период наркотического сна, ускорять выход из состояния алкогольного опьянения и снижать тяжесть интоксикации, ослабляя острое токсическое действие этилового спирта у экспериментальных животных. Таким образом, пектиновые полисахариды, полученные методом комбинированного фракционирования, могут рассматриваться в качестве дополнительных средств в комплексном лечении заболеваний, сопровождающихся явлениями интоксикации.

# **НАНОКОМПОЗИТЫ С Mg- и Ni-СОДЕРЖАЩИМИ ВОЛОКНИСТЫМИ ГИДРОСИЛИКАТАМИ**

**Губанова Г.Н<sup>1</sup>., Смирнова В.Е.<sup>1</sup>, Cristea M.<sup>2</sup>, Волков А.Я.<sup>1</sup>, Сапрыкина Н.Н<sup>1</sup>.,  
Вылегжанина М.Э<sup>1</sup>., Кононова С.В.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

*<sup>2</sup>Институт макромолекулярной химии, Яссы, Румыния*

*gubanovagn@yandex.ru*

В работе проводится сравнительный анализ структурно-морфологических и механических свойств нанокомпозитов на основе термостойкого полиамидоимида (ПАИ), модифицированного наночастицами Ni- и Mg- содержащих волокнистых гидросиликатов.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что мезоморфное состояние матрицы ПАИ не изменяется при введении волокнистых гидросиликатных наночастиц  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ , в то же время введение наночастиц  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ , для которых характерны большие геометрические размеры (длина до 0,2 мм, диаметр до 100 нм), приводит к аморфизации полимерной матрицы. Сделано предположение о встраивании Ni-содержащих наночастиц в матрицу ПАИ без существенного нарушения надмолекулярной структуры последней.

Исследование морфологии поверхности пленок ПАИ Методом АСМ показало наличие четко ориентированных доменов, происхождение которых может быть связано как с природой полимера, так и с технологией приготовления пленок. Последнее обстоятельство может быть объяснением анизотропии механических свойств пленок ПАИ, сохраняемой и для нанокомпозитов с Mg- трехрядными гидросиликатами. Так, для последних модули Юнга вдоль и поперек направлений формирования отличаются в 4 раза (4.4 и 1.24 ГПа, соответственно). Снижение значения модуля Юнга композитов ПАИ/  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  по сравнению с модулями исходных ПАИ пленок объясняется недостаточной диспергацией волокнистого гидросиликата в матрице, что подтверждается данными растровой и атомно силовой микроскопии. Напротив, в одних и тех же условиях формования пленок, нанокомпозиты с волокнистым гидросиликатом  $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  обнаруживают высокую степень эксфолиации нанонаполнителя, приводящую к росту механических свойств и снижению анизотропии пленки (модули Юнга вдоль и поперек направлений формирования составляют 7.6 и 6.2, соответственно).

Определены зависимости основного и вторичных релаксационных переходов от химической природы нанонаполнителя. Установлена корреляция между температурами вторичного  $\gamma$ - перехода полученных композитов и их транспортными свойствами.

## **НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО АППРЕТА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

Гулиева Г.Н.,<sup>1</sup> Джадаров В.Д.,<sup>2</sup> Бекташи С.А., Алханов П.Ш., Аллахвердиева С.Н.

<sup>1</sup>*Сумгайитский Государственный Университет, Сумгайт, Азербайджан*

<sup>2</sup>*Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана,*

*q.gulzar@mail.ru*

Для получения полимеров с заданными свойствами используют аппретирование полимеров с малыми добавками других полимеров или олигомеров. Значительное распространение нашло введение малых количеств олигомерных и полимерных аппретов, играющих роль малодисперсных зародышей кристаллизации [1]. Кроме того, реакционноспособные олигомеры и полимеры являются эффективными аппретами [2]. В связи с вышеизложенным, представляет интерес аппретирование вторичного полиэтилена. Полученные в результате композиты в зависимости от природы и количества вводимых функциональных групп могут быть использованы непосредственно для переработки конкретного изделия, а также в качестве малых добавок в качестве аппрета для получения наполненных полимерных композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами. Учитывая большой объем производства, а также использование в промышленности и в быту полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и вторичного ПЭВД исследовали хлорирование, далее аминирование широких ассортиментов полиэтилена для получения хлор- и аминсодержащих производных ПЭВД. С целью выявления эффекта хлорирования и аминирования вторичного ПЭВД осуществляли в аналогичных условиях реакций хлорирования и аминирования низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), являющимся побочным продуктом производства ПЭВД.

Изучено влияние скорости подачи хлора, его мольного количества, температуры проведения реакции и времени контакта на степень хлорирования отработанного полиэтилена высокого давления (ОПЭВД) и конверсию хлора и получены различные хлорсодержащие продукты.

Установлено, что при постоянной скорости подачи хлора и оптимальном значении времени контакта с увеличением продолжительности процесса повышается степень хлорирования ОПЭВД, но при этом снижается конверсия хлора, полученные хлорсодержащие полиэтилена далее провели аминирование с целью получения хлорамин и аминсодержащий поверхностно-активные олигомеры (ПАО) с целью дальнейшего использования соответствующих промышленностей по назначению.

1. Джадаров В.Д., Азадалиева Г.Н., Мамедов Б.А., Эфендиев А.А. Исследование закономерностей и продуктов реакции ХНМПЭ с алифатическими аминами. // *Журнал химических проблем*, 2004, № 3, с. 48-54.

2. Vrandečić Nataša, Klarić Ivka, Kovačić Tonka. Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods. // *Polym. Degrad. and Stab.*, 2004, 84, N 1, p. 23-30.

# **СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДИЛНИТРАТОВ**

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

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

*avd@icp.ac.ru*

Полиглицидолы являются перспективными представителями сверхразветвленных полимеров. Наличие многочисленных гидроксильных групп делает их интересными объектами для полимераналогичных превращений. Большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения представляют различные производные сверхразветвленных полиглицидов, в том числе нитраты.

Нитрование сверхразветвленного полиглицидола (СПГ) представляет собой типичную полимераналогичную реакцию. Сложности, возникающие при нитровании полиглицидов, обусловлены молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и разветвленностью структуры СПГ.

Основная цель данной работы – исследование процесса нитрования СПГ, оценка структурных особенностей как исходных СПГ, так и их нитрованных производных (СПГН) и поиск условий, позволяющих осуществлять контролируемое замещение гидроксильных групп в СПГ на нитратные.

Определение структуры исследуемых соединений проводили с использованием ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. На основании данных, полученных при обработке 2D  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC и количественных  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров, были рассчитаны степень разветвленности, среднее число узлов, а также относительное содержание С-атомов, связанных с функциональными группами в СПГ и СПГН, Сон и Сон $\text{O}_2$ , соответственно. Анализ этих данных указывает на отсутствие при нитровании деструкции полимерной цепи.

Была изучена зависимость степени замещения гидроксильных групп в СПГ на нитратные от условий проведения реакции, т.е. температуры и времени реакции, модуля нитрования, соотношения азотной и уксусной кислот, молекулярной массы СПГ. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. Результаты проведенного исследования позволяют подобрать оптимальные условия для получения СПГН с заданной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2014-0126 и программы фундаментальных исследований Президиума академии наук №56.*

# **ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЭПОКСИЗОЦИАНАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

**Федосеев М.С., Державинская Л.Ф.**

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*msfedoseev@mail.ru*

Работа посвящена созданию эпоксиизоцианатных связующих, предназначенных для получения полимеров и композитов с более высокой тепло- и термоустойчивостью по сравнению с эпоксиаминными и эпоксиангидридными материалами. Методом ДСК установлено, что реакция полимеризации связующих на основе двух- и трехфункциональных эпоксидных смол и ди- и полизоцианатов различного строения проходит при высоких температурах ( $180 - 250^{\circ}\text{C}$ ) независимо от строения компонентов и состава связующего. Предложены эффективные катализаторы – комплексы хлорида цинка с имидазолом и трибутилфосфатом, снижающие температуру начала полимеризации связующего на основе изофурондиизоцианата (ИФДИЦ) на  $100^{\circ}\text{C}$ . Методом ИК-спектроскопии установлено отличие в механизме полимеризации эпоксидной смолы с диизоцианатами различной химической природы. Полимеры, полученные на основе ароматических диизоцианатов, содержат в своем составе фрагменты оксазолидонов и изоциануратов. При полимеризации эпоксидной смолы с циклоалифатическим ИФДИЦ образуются полимеры, содержащие в основном изоцианураты и гомополимеры.

По установленным режимам изготовлены теплостойкие эпоксиизоцианатные полимеры с температурой стеклования  $187 - 200^{\circ}\text{C}$ , прочностью при разрыве  $35 - 50$  МПа, модулем упругости при изгибе  $3500 - 3800$  МПа. Эти полимеры обладают высокой термостойкостью – начало разложения  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $5\%$  потеря массы при  $390^{\circ}\text{C}$ . Полимерные композиты – органопластики, полученные по существующей технологии на основе выбранных эпоксиизоцианатных связующих и высокомодульного волокна Русар выдерживают нагрузку  $2.6$  ГПа и имеют коэффициент теплостойкости  $0.8 - 0.9$ . Связующие на основе эпоксидных смол и ИФДИЦ обладают высокой адгезионной прочностью на сдвиг при склеивании алюминия ( $18 - 20$  МПа и  $15 - 20$  МПа при  $25^{\circ}\text{C}$  и  $150^{\circ}\text{C}$  соответственно) и могут быть рекомендованы в качестве конструкционных теплостойких kleев.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-43-590006*

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ  
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГЛИКОЛУРИЛОВГО РЯДА  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА И ХОЛЕКАЛЬЦИФЕРОЛА**

Дёрина К.В., Лукина А.А.

*Национальный исследовательский*

*Томский политехнический университет*

*derinaksenia@yandex.ru*

Стероиды отличает высокая биологическая активность. Они выполняют в организме человека различные функции: синтетическую, структурную, регуляторную и защитную. Таким образом, актуальной является задача контроля содержания указанных соединений в объектах различной природы. В данной работе предлагается применение для этой цели метода вольтамперометрии.

Поскольку молекулы стероидов имеют высокий молекулярный вес, их окисление-восстановление происходит под действием высоких перенапряжений. В связи с чем, требуется применение модификаторов электродной поверхности.

В работе в качестве материала рабочего углерода использовались стеклоуглерод, углеситал и смесь пирографита с полиэтиленом, которые подвергались модификации 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-дион-дифосфоновой кислотой (ДАГУДФК), 2,6-ди-N, N'-4,4'-(2-аминотиазолил)-4,8-диацетил 2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан 3,7-дион (ДАТДАГУ) и 2-амино-тиазолил-триацетилгликолурилом (АТтриАГУ). Также в качестве модифицирующего агента применялись наночастицы металлов (Ni, Cu и Fe), полученные электровзрывом проводника. В качестве электродов сравнения и вспомогательного были использованы хлоридсеребряные электроды (ХСЭ). Фоновым электролитом являлся фосфатный буфер с pH=7, в качестве эмульгатора – Triton X-100. Проведено исследование получаемых электродных поверхностей при помощи обратимой системы  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ . Показано, что наибольшее увеличение площади электроактивной поверхности относительно немодифицированного электрода наблюдается при использовании ДАГУДФК в сочетании с НЧ Ni. Получены сигналы при потенциалах +0.4В (холекальциферол) и +0.8 В (холестерин). Зависимости тока пика электроокисления от концентрации аналита в ячейке линейны в диапазонах от 0,1мM до 10 мM (холестерин) и от 0,5 мM до 40 мM (холекальциферол).

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ**

Ибрагимов Н.Г.<sup>1</sup>, Косточки А.В.<sup>2</sup>, Финяков С.В.<sup>3</sup>, Ибрагимов Э.Н.<sup>1</sup>, Габов И.Е.<sup>1</sup>,  
Шильковский М.О.<sup>1</sup>

*1 – АО НИИПМ, 2 – ФГБОУ ВО КНИТУ, 3 – ФГБУН ИХФ РАН*

*emi1976@yandex.ru*

Приведена существующая на сегодняшний день модель горения энергетических конденсированных систем (ЭКС). Показаны основные параметры горения и факторы, влияющие на смещение процессов в зону конденсированной или газовой фаз. Приведены данные, полученные по микротермопарной методике, для штатных катализаторов горения и предложены соединения гетеронуклеарной структуры для более эффективного разложения ЭКС. Изучены тепловые эффекты, механизм катализа вписывается в общепринятую теорию, по которой в присутствии катализатора на поверхности горения ускоряются окислительно-восстановительные процессы, приводящие к более быстрому распаду компонентов конденсированных систем.

На дифференциально-сканирующем калориметре выполнено сравнительное исследование терморазложения выбранных соединений. Эксперименты выполнены как в инертной среде (азот), так и в среде, содержащей 20% кислорода.

Получены зависимости скорости разложения от количества металла, применяемого лиганда и температуры разложения веществ. При разложении свинцово-никелевого соединения можно добиться увеличения экзоэффекта процесса разложения в 2.5...3.0 раза за счет применения добавок ультрадисперсного технического углерода, причем экзоэффект процессов обеспечивается только при подводе определенного количества кислорода. Подбором оптимального соотношения катализаторов и добавок, а также обеспечением необходимого кислородного баланса, можно добиться ускорения разложения энергетических конденсированных систем, регулировать и прогнозировать их выходные характеристики при различных давлениях.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ  
ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОРОШКОВ БОРА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ  
В СОСТАВАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Истомина Т.С., Лебедева Е.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*IstominaS@yandex.ru*

Одной из основных проблем, препятствующих распространению и применению энергетических конденсированных систем на основе бора, является его низкая эффективность сгорания. Рядом исследователей показано, что химическая чистота порошков бора играет не маловажную роль при его воспламенении.

Целью данной работы было изучить влияние условий химической обработки порошка бора российского производства на его текстурно-морфологические свойства.

В рамках выполнения работы использовали порошок аморфного бора марки А и В, производства АО "УНИХИМ с ОЗ" (ТУ 2112-001-49-53-4204-2003). Химическая обработка образцов заключалась в следующем. Образцы массой 5 г помещали с 10 кратным избытком 0,1 н азотной кислоты (ХЧ) и ацетонитрилом (ЧДА). Выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем фильтровали и сушили до постоянства массы.

Оценка изменения морфологии частиц порошка бора до и после обработки проведена с помощью электронного сканирующего микроскопа "Hitachi S-3400N".

Удельную поверхность определяли методом БЭТ. Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что для всех образцов порошка бора изотермы соответствуют I типу по классификации IUPAC – изотермы имеют крутой изгиб и почти горизонтальное плато – что характерно для микропористых материалов.

Методом термического анализа проведена оценка эффективности модификации порошков бора, используемых в составах энергетических полимерных систем.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00170 «Влияние модификации поверхности частиц алюминия и бора на физико-химические свойства энергетических конденсированных систем».*

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНОКОКСА ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМ СЫРЬЕМ**

Истомина Т.С., Астафьева С.А., Касаткин И.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*IstominaS@yandex.ru*

Интумесцентные (вспучивающиеся) материалы применяются для огнетеплозащиты различных поверхностей. Под воздействием тепловых потоков и/или открытого пламени указанные материалы образуют пенококс, от свойств которого зависят теплозащитные свойства покрытия в целом [1]. В данной работе были исследованы свойства кокса, полученного в процессе термодеструкции ранее созданных интумесцентных материалов [2] на основе каучук-эпоксидной матрицы, высокотемпературного (ВТП) и термоокисленного пеков, а так же нефтяной коксующей добавки (ДК). По данным дисперсионного анализа, проведенного на основе микрофотографий образцов с помощью программного пакета ImageJ, показано, что в пенококсе материала, наполненного ВТП и нефтяной ДК, процент объемной пористости одинаков и составляет ~40% от общей площади образца; объемная пористость пенококса с термоокисленным пеком составляет ~56%, преобладают поры размером ~20 мкм. В коксе материалов, наполненных ДК и ВТП, преобладают поры меньшего размера (16 и 5 мкм, соответственно). Установлено, что среди указанных материалов наибольшая кратность вспенивания наблюдается у материала, наполненного термоокисленным пеком, наименьшая – у материала с нефтяной ДК. Вместе с тем, пенококс материала с нефтяной ДК, в сравнении с другими образцами, наиболее прочен и как следствие способен обеспечить лучшую тепловую защиту.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК» №12279ГУ/201*

1. Гравит, М.В. Оценка порового пространства пенококса огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т.22. – № 5. – С.33-37.
2. Истомина, Т.С. Модификация каучук – эпоксидной матрицы углеродным сырьем для теплозащитных материалов / Т.С. Истомина, Т.Г. Тиунова, Р.М. Якушев, И.В. Москалев // Каучук и резина. – 2016. – № 2. – С. 46-49.

**РЕЦИЦЛИНГ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ  
КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА**

Кабак А.С.<sup>1,2</sup>, Андрейков Е.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup>*АО ВУХИН, Екатеринбург*

*kas@ios.uran.ru*

Разработка эффективных методов утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) является актуальной проблемой. Ранее было показано, что в присутствии каменноугольного пека термическая деструкция эпоксидной смолы, широко используемой в производстве ПКМ, протекает с высокой селективностью по фенольным продуктам деструкции смолы [1]. В настоящей работе исследовался термический сольволиз ПКМ в среде каменноугольного пека с целью извлечения армирующего наполнителя за счет деструкции полимерного связующего.

Показано, что при проведении процесса в среде каменноугольного пека достигается полная деструкция эпоксидного, полицианэфирного и бисмалеинимидного связующих ПКМ, что позволяет извлечь наполнитель. Снимки выделенных (вторичных) кварцевых и углеродных волокон приведены на рисунках 1 и 2.

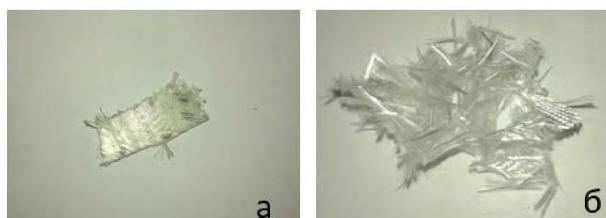


Рисунок 1 – Снимки образца ПКМ (а) и вторичных кварцевого волокна (б)

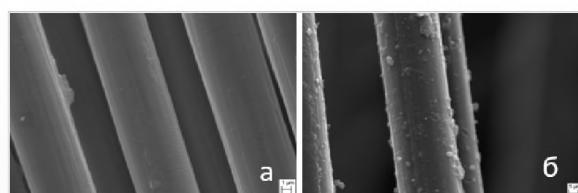


Рисунок 2 – РЭМ-изображения исходных (а) и вторичных (б) углеродных волокон  
ПКМ

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор №11999ГУ/2017).*

1. Кабак А. С., Андрейков Е. И., Первова М. Г., Койтов С. А., Селезнев А. М. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26, № 2. С. 135-140.

# **ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА «ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ – β-ЦИКЛОДЕКСТРИН»**

**Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Лукашевич Е.И., Онучак Л.А.**

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева*

*kapralova.ts@ssau.ru*

В настоящее время поиск новых неподвижных фаз для газовой хроматографии, обладающих высокой термической стабильностью и одновременно высокими значениями хроматографической полярности, является востребованным. Благодаря способности ионных жидкостей образовывать пленки, стабильные в широком диапазоне температур, становится возможным их использование в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии.

Перспективным направлением является применение ионных жидкостей для хиральных разделений. Смеси энантиомеров являются наиболее сложными объектами для разделения в области газовой хроматографии. Для хирального газохроматографического разделения сегодня используется преимущественно циклодекстриновые фазы, показывающие селективность для широкого круга аналитов. Однако невысокая термостабильность циклодекстриновых фаз и чувствительность к следам кислорода требует поиска новых хиральных селекторов для успешного газохроматографического разделения энантиомеров. Данную задачу удается решить с помощью создания композиционных сорбентов на основе ионных жидкостей и хиральных добавок β-циклодекстрина и его производных. Однако исследования термодинамических параметров сорбции и особенно комплексообразования органических соединений на неподвижных фазах с ионными жидкостями и системах «ионная жидкость – циклодекстрин» в условиях газовой хроматографии в литературе рассмотрены недостаточно. Тогда как эти данные важны для интерпретации механизмов сорбции и разделения.

В данной работе методом газовой хроматографии изучены сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента «тетрабутиламмоний бромид – β-циклодекстрин». Обнаружен высокий сольвофобный эффект по отношению к углеводородам и слабополярным соединениям, что, видимо, обусловлено высокой полярностью ионной жидкости.

*Работа выполнена при поддержке гранта №4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.*

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ ПЛАВЛЕНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Кетов Ю.А.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*  
*ketov1992@list.ru*

Исследованы условия изготовления композиционных материалов из мелкогранулированного пеностекла, как заполнителя, при использовании полимерных и силикатных связок. Обсуждаются варианты использования полученных композиционных материалов.

Доказана возможность газообразования при синтезе ячеистого силикатного материала при использовании паров воды, образующихся при синтезе стекла из гидроксида натрия и аморфного оксида кремния. Наличие углерода в сырьевой силикатной композиции способствует удалению паров воды из композиции при температурах синтеза ячеистых материалов за счет окислительно-восстановительных реакций между парами воды и углеродом, что, в свою очередь, способствуют увеличению газовыделения и снижению плотности получаемых изделий, причем предпочтительным является использование пироуглерода от термического разложения растворимых органических соединений.

Установлено, что стандартное приготовление сырцовых гранул для производства пеностекла из порошка стекла и раствора жидкого стекла приводит к неравномерному распределению компонентов связки по толщине сырцовой гранулы, что связано с явлениями массопереносы в пористом теле. Показано, что массоперенос при сушке гранул может быть подавлен осуществлением золь-гель перехода, основой для которого предложены соединения, вызывающие гелирование, в частности, аморфный оксид кремния. Полученные сырцовые гранулы отличаются равномерным распределением компонентов, что открывает новые технологические решения при производстве мелкогранулированного пеностеклянного заполнителя.

Исследованы кинетические закономерности газообразования при производстве пеностекла по предложенной технологии. Установлено, что на начальном этапе нагрева заготовок наблюдается индукционный эффект, а скорость расширения всегда проходит через максимум, в дальнейшем стремясь к нулю при времени  $1500\div3000$  с. Определенные параметры синтеза и термообработки заготовок позволяют направлено получать ячеистый материал с заданными характеристиками и использовать полученные данные для расчета промышленного оборудования.

# **ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ СЛУЧАЙНЫХ РАЗРЫВОВ К ОПИСАНИЮ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Коптелов И.А., Коптелов А.А., Рогозина А.А., Матвеев А.А.

*Федеральный центр двойных технологий «Союз»*

*aakoptelov@gmail.com*

Термическое разложение полимеров представляет собой совокупность процессов разрыва связей и испарения образующихся фрагментов макромолекул. По этой причине формальные значения кинетических параметров, определяемые методами термического анализа, зависят от конструктивных особенностей экспериментального оборудования (тепловое сопротивление в системе источник тепла-образец, условия отвода газообразных продуктов и т.д.). Опубликованные значения эффективной энергии активации для одного и того же полимера могут отличаться в два-три раза. К дополнительному искажению кинетических характеристик может приводить использование некорректных математических моделей механизма разложения полимерных материалов при обработке исходных экспериментальных данных.

Пример применения модели случайных разрывов, впервые предложенной в работе [1], к полиэтилену показывает, что удовлетворительное описание процесса термического разложения может быть достигнуто при значении энергии активации  $E$ , равной энергии разрыва C-C связей в основной цепи полимера [2].

В отличие от других методов обработки экспериментальных данных в модели случайных разрывов не делается никаких предварительных предположений о механизме протекания реакции; степень разложения вычисляется непосредственно при любом исходном ММР полимера. Предложенный метод обработки исходных данных, полученных методами термического анализа, позволяет прогнозировать распределение образующихся газообразных продуктов термического разложения полимера по молекулярным массам в широком диапазоне температур, скоростей нагрева и давлений окружающей газовой среды.

1. Коптелов А.А., Коптелов И.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1578-1584.
2. Коптелов А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А., Юшков Е.С. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 9. С. 1163-1169.

# РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО МАГНЕТИТА В БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ. МОЛЯРНЫЙ ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Корнилицина Е.В., Лысенко С.Н.

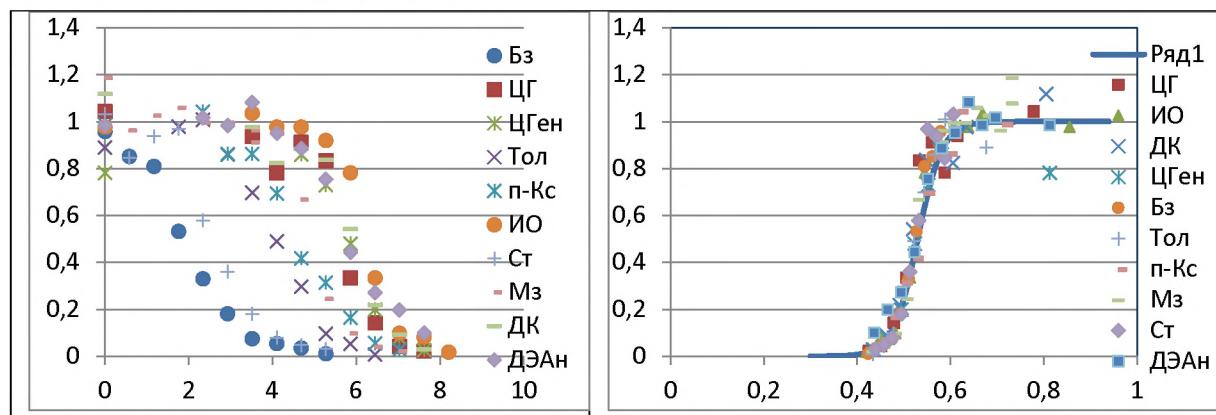
<sup>1</sup>*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

<sup>2</sup>*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*kornilicina.iena@mail.ru*

В данной работе были проведены измерения растворимости коллоидного магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $d=8\text{-}9\text{ нм}$ ), покрытого слоем эруковой кислоты ( $\text{C}_{24}$ ), в бинарных смесях растворитель-осадитель. Измерялась оптическая плотность раствора над осадком магнетита, пропорциональная концентрации магнетита, оставшегося в растворе.

По данным измерений были построены кривые осаждения коллоидного магнетита. Показано, что при переходе от молярных концентраций осадителя к параметру седиментации ( $S$ ) бинарной смеси экспериментальные точки для всех исследованных смесей ложатся на одну кривую.



$S$ -параметр рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{S_{M1}d_1}{m_1} + \frac{S_{M2}d_2}{m_2},$$
 где  $S_M$  – молярный параметр седиментации,  $d$  – плотность,  $m$  – молекулярная масса; параметры с индексом 1 относятся к осадителю, а с индексом 2 – к растворителю.

Он определяется числом молекул осадителя и растворителя в единице объема и молярными параметрами этих веществ.  $S_{M1}$  (при постоянном  $S_{M2}$ ) подбирали эмпирически так, чтобы обеспечить наложение точек на единую кривую.

Показано, что молярный параметр ( $S_M$ ) как для растворителей, так и для осадителей зависит не только от элементного состава, но и от структуры соответствующей молекулы и определяется числом и типом атомов водорода, входящих в эту молекулу.  $S_M$  рассчитывается как сумма вкладов  $S_{Hi}$  атомов водорода, а  $S_{Hi}$  зависит от группы, с которой связан данный атом водорода (аналогично химическому сдвигу в спектрах ПМР).

# **ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

**Красильникова М.А., Балакин В.М.**

*Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург*

*krasilnikova79@mail.ru*

Утилизация пластиковых отходов является общемировой проблемой из-за воздействия мусора на окружающую среду и экологию планеты. Основной удельный вес в общей массе полимерных отходов занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – примерно 25%. Полиэтилентерефталат относится к наиболее стойким полимерам. Его деполимеризация в природе под действием естественных факторов протекает крайне медленно.

Перспективным методом утилизации вторичного ПЭТФ является химическая деструкция. К химическим методам утилизации относятся гидролиз, гликолиз, алкоголиз и аминолиз.

Целью нашей работы являлось изучение структуры и свойств продуктов аминолиза полиэтилентерефталата алифатическими аминами.

Аминолиз ПЭТФ проводили при соотношении ПЭТФ:амин 1:2 в диапазоне температур 90-160°C в течении 2-5 часов. Продукты аминолиза полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином (ПЭТФ-ПЭПА) представляют собой вязкую однородную жидкость светло-коричневого цвета, а продукты аминолиза полиэтилентерефталата этилендиамином (ПЭТФ-ЭДА) и гексаметилендиамином (ПЭТФ-ГМДА) представляют собой однородный вязкий расплав светло-желтого цвета, затвердевающий при охлаждении.

Продукты аминолиза ПЭТФ и аминов, представляющие смесь диамидов ТФК и не прореагировавших аминов, были использованы для получения фосфорсодержащих огнезащитных составов (ОЗС) по реакции фосфорилирования Кабачника-Филдса.

Полученные ОЗС обладают высокой эффективностью. При расходе свыше 150 г/м<sup>2</sup> потеря массы образца древесины составляет менее 10%. Соответственно этот огнезащитный состав можно отнести ко 2 группе огнезащитной эффективности.

Таким образом, изучена реакция аминолиза ПЭТФ алифатическими аминами. На основе продуктов аминолиза получены фосфорсодержащие ОЗС, обладающие высокой огнезащитной эффективностью для древесины.

# **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ПОКРЫШЕК**

Красновских М.П.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*krasnovskih@yandex.ru*

Методом синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией исследован процесс термического разложения резины автомобильных покрышек в атмосфере аргона и воздуха. Исследованы газообразные продукты термического разложения. Обсуждаются варианты использования энергетического потенциала отработанных покрышек в вариантах прямого сжигания и промежуточного получения пиролитического жидкого топлива. Особое внимание уделено превращениям соединений серы и азота, содержащихся в исходной резине в качестве обязательных добавок.

Термические методы использования ресурсного потенциала отработанных покрышек являются наиболее широко применяемыми методами. Обсуждается энергетическая ценность отработанных шин, как при непосредственном сжигании, так и в варианте промежуточного получения пиролитического жидкого топлива. Предполагается, что в результате ступенчатого характера окисления автомобильных покрышек энергетическая ценность пиролизного топлива и самих отработанных шин будут существенно отличаться.

Резина для шин в своем составе помимо углерода и водорода содержит серу для вулканизации и азот в составе добавок, улучшающих свойства резины. Доказано образование высокотоксичных газовых компонентов при пиролизе в инертной атмосфере. Сера при пиролизе переходит преимущественно в меркаптаны, а азот образует цианистый водород и дициан. Глубокое окисление отработанных покрышек приводит к окислению соединений серы преимущественно до диоксида серы, а азот предположительно окисляется до свободного азота и монооксида, но в продуктах окисления зафиксированы следы дициана. В результате этого при пиролизе возникает опасность образования высокотоксичных соединений, попадающих в получаемое жидкое топливо. При сжигании пиролизного топлива или исходных покрышек соединения серы и азота окисляются и попадают в атмосферу, что также может служить источником загрязнения окружающей среды.

По результатам исследования обсуждаются возможные пути утилизации отработанных шин, снижающие негативное воздействие на окружающую среду.

# **ХИМИЧЕСКАЯ ИМИДИЗАЦИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ С ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ**

**Крутко Э.Т<sup>1</sup>, Грачек В.И.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Белорусский государственный университет*

*<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси*

*ela\_krutko@mail.ru*

Полипиромеллитамиды(ППИ)–полимеры, обладающие комплексом уникальных эксплуатационных свойств, сохраняющихся в широком температурном интервале. Один из способов их получения – двухстадийный, включающий низкотемпературную поликонденсацию диаминов с диангидридом пиromеллитовой кислоты в полярных аprotонных растворителях с последующей термической или химической циклодегидратацией полипиромеллитамидокислот (ППАК). ППИ находят практическое применение в отраслях новой техники, в том числе и в микроэлектронике. Однако при производстве изделий микроэлектроники на основе арсенида галлия, использование ППИ, получаемых циклодегидратацией ППАК, невозможно из-за деградации свойств полупроводника при высоких температурах твердофазной имидизации. В таких случаях более приемлема химическая циклодегидратация ППАК. Однако при высоких степенях превращения образующийся ППИ выпадает в осадок. В данной работе проведено исследование возможности получения растворимого ППИ за счет его химической модификации путем введения в цепь макромолекул ППАК фрагментов диангидрида бициклической структуры, способного снижать межмолекулярное взаимодействие в системе ППИ. В качестве объектов исследования использовали пленкообразующие композиции ППАК, получаемые путем смешения полиамидо-кислот (ПАК), синтезируемых путем ацилирования 4,4'-диаминодифенилового эфира диангидридами пиromеллитовой и бициклооктентетракарбоновой кислот в диметилформамиде (ДМФА). В качестве имидизирующего раствора применяли смесь уксусного ангидрида, бензола, диазобициклооктана или борсодержащих соединений. Композиции перемешивали при определенных температурах, полимер осаждали ацетоном. Контроль превращения ПАК в ППИ осуществляли методом ИКС с применением Фурье-ИК-спектрометра Nicolet 7107. При этом фрагментированный ППИ, в отличие от немодифицированного, сохранял растворимость в ДМФА, вероятно из-за затрудненности межмолекулярного взаимодействия как за счет непланарной структуры фрагментирующего бициклического ангидрида в цепях полимера ППИ так и из-за проведения процесса циклодегидратации не в твердой фазе, а в системе растворителя.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАНИЛИНА В РАЗНЫХ ФОРМАХ

Крылов А.А

*Тверской государственный университет*

*tolya21@yandex.ru*

С использованием пакета программ Schrodinger Material Science Suite проведено моделирование структуры и кислотно-основных свойств полианилина (ПАНи). Созданы компьютерные модели олигомеров ПАНи в трех окислительных состояниях: лейкоэмERALьдин, эмеральдин, пернигранилин; содержащие 8 мономерных звеньев (Программа Maestro). Предварительная оптимизация структуры моделей проведена методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS3 (Программа MacroModel). Расчет структуры выполнен методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311G<sup>\*\*+</sup> (Программа Jaguar). Прогнозирование кислотно-основных свойств проведено с использованием эмпирических данных (Программа EPIK).

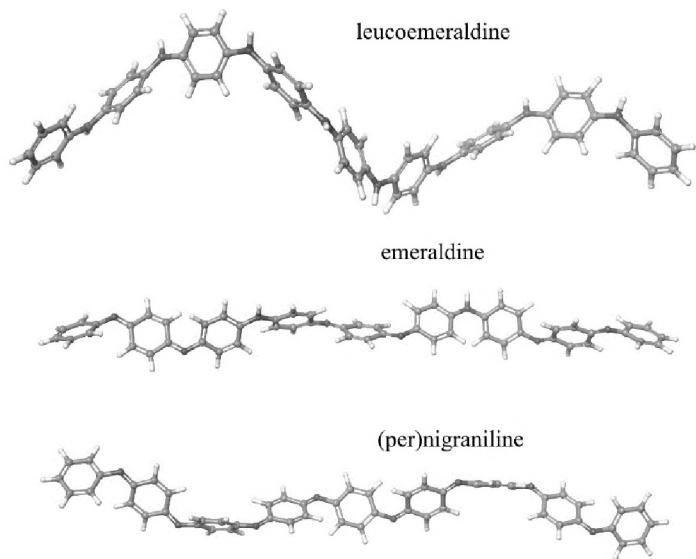


Рис. 1. Модели олигомеров ПАНи

Для дифениламиновых групп лейкоэмERALьдина прогнозируется значение  $pK_b = 11,75 \pm 0,71$ . Окисление лейкоэмERALьдина в эмеральдин приводит к повышению основности атомов азота окисленных до иминохиноидных ( $pK_b = 9,37 \pm 2,22$ ) и снижению основности оставляемых не окисленными дифениламиновых групп ( $pK_b = 13,66 \pm 0,91$ ). Полное окисление до пернигранилина сопровождается некоторым снижением основности иминохиноидных групп ( $pK_b = 4,17 \pm 2,22$ ).

# **ВЛИЯНИЕ ПОЛИАНИЛИНА НА АДГЕЗИЮ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.

*Ярославский государственный технический университет, Ярославль*

*kurbatovvg@list.ru*

В ранее проведенных работах было показано, что введение полианилина (ПАНи) в эпоксидные материалы приводит к изменению процесса отверждения и ряда свойств эпоксидных покрытий [1, 2]. Одним из наиболее важных свойств для сформированных покрытий является их адгезия к используемой подложке. Введение ПАНи, ввиду особенностей строения, будет оказывать влияние на данный показатель. Таким образом, было необходимо оценить влияние ПАНи на адгезию эпоксидных покрытий.

В качестве объектов работы были использованы низкомолекулярный диановый эпоксидный олигомер, 2-метилпентаметилен-1,5-диамин. В качестве модификатора использовалась недопированная эмеральдиновая форма ПАНи. Содержание ПАНи в эпоксидных покрытиях варьировалось от 0 до 0,75%. Адгезия эпоксидных покрытий оценивалась методом электрохимического отслаивания в водном растворе NaOH. В качестве электродов при испытании использовалась пластина их нержавеющей стали, а в качестве второго электрода металлический образец с испытуемым покрытием. На покрытии делался надрез калиброванным режущим инструментом.

Для покрытий отверженных при повышенной температуре ( $60\pm2^{\circ}\text{C}$ ) адгезия покрытий увеличивается при содержании ПАНи в покрытии выше 0,55%. При меньшем содержании ПАНи, адгезия эпоксидных покрытий ниже по сравнению с немодифицированной композицией. Снижение температуры отверждения покрытий до  $20\pm2^{\circ}\text{C}$  приводит к тому, что адгезия эпоксидных покрытий практически неизменна при содержании ПАНи  $\sim 0,2\%$ . Дальнейшее увеличение содержания ПАНи приводит к снижению адгезии покрытий.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».*

1. Kurbatov V.G., Indeikin E.A. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, № 1, P. 138–142.
2. Kurbatov V.G, Indeikin E.A. // International Polymer Science and Technology, 2017. – Vol. 44. – № 7. – P. T/13-T/16.

# **ИЗУЧЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

Лебедева Е.А., Астафьева С.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*itch.elena@mail.ru*

Бор является привлекательным компонентом для включения в энергетические конденсированные системы (ЭКС). К основным недостаткам бора относятся сложности его воспламенения и полного сгорания частиц бора. Для исследования процессов горения борсодержащих ЭКС разработана схема модернизации оригинальной авторской установки, в целом позволяющая осуществлять исследования при давлении 0,1-2 МПа, а также изучить влияние избыточного давления на эффективность воспламеняемости ЭКС.

Установка представляет собой прочный цилиндрический стальной сосуд высокого давления длиной 500 мм и внешним диаметром 89 мм, имеющий фланцы с заглушками с двух сторон для удобства технического обслуживания. В верхней части корпуса через игольчатые клапаны осуществлено подсоединение корпуса к баллону с сжатым воздухом, присоединен манометр для контроля давления в камере, а также спускной клапан. В нижней части корпуса расположено отверстие под систему воспламенения.

Проведенные огневые испытания при давлениях 0,1; 1; 2 МПа образцов ЭКС, позволили в качестве системы воспламенения выбрать никромовую нить 0,3 мм длиной 5 см при подаче тока силой 2,5 А. Получены удовлетворительные результаты воспламеняемости образцов ЭКС при использовании выбранной системы воспламенения.

Изучена конденсированная фаза продуктов сгорания модельных составов борсодержащих ЭКС методами термического анализа и КР-спектроскопии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00170 «Влияние модификации поверхности частиц алюминия и бора на физико-химические свойства энергетических конденсированных систем».*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРИАЦЕТИНА РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Леухина М.А.<sup>1</sup>, Чапко Т.А.<sup>1</sup>, Каликина Г.В.<sup>1</sup>, Бабушкина А.С.<sup>1</sup>,  
Хименко Л.Л.<sup>1,2</sup>, Белоус Л.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь,

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет

*leuhina.ma@mail.ru*

В целях импортозамещения были проведены исследования для замены триацетина (триацетат глицирина) производства Германии на триацетин производства России.

Исследование образцов триацетина производства России п. 4-09-18 (ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова», г. Дзержинск Нижегородской области), Украины п.05/89 («Химреактив», г. Харьков) и Германии п.GE80710087 проводили по ТУ 6-09-4960-81 «3» [1], а также методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [2,3] и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Триацетин всех производителей соответствует требованиям ТУ 6-09-4960-81, при этом массовая доля основного вещества в образцах не менее 99%.

Методом ГЖХ было установлено, что количество примесей в образцах триацетина производства России составляет 11 ( массовая доля 0,09%), Германии – 9 (массовая доля 0,09%), Украины – 8 (массовая доля 0,12%).

Метод ИКС показал, что спектры всех исследуемых образцов идентичны друг другу, а также соответствуют библиотечному спектру Glyceryltriacetate.

1. Триацетин для хроматографии : технические условия 6-09-4960-81 / А-7316; рук. Ю.Ф. Осадчий. – Пышма, 1985.
2. Концев Н. Справочник по газовой хроматографии. – М.: Издательство МИР, 1976. – 200 с.
3. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. – М.: Издательство Химия, 1980. – 256 с.

# **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Нуруллаев Э.М., Любимова Н.Ю.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*ninalubimova@yandex.ru*

Оптимизация гранулометрического состава твердых дисперсных компонентов является одной из задач оптимального проектирования полимерных композиционных материалов (ПКМ), решаемой, обычно, на этапе выбора типов, размеров частиц, и объемных долей фракций твердого дисперсного наполнителя (ТДН). Такая задача возникает, например, при необходимости максимизации плотности упаковки фракций компонентов твердой фазы ПКМ для получения возможно меньшей вязкости не отвердевшего высоконаполненного материала в процессе формирования из него изделий с целью обеспечения наиболее благоприятных условий технологии переработки. Математическая постановка задачи оптимизации гранулометрического состава для заданных размеров частиц ТДН при выполнении условия оптимальности по другим характеристикам приведена в [1]. Авторами ранее было показано, что эффективным методом расчета плотности упаковки является комбинаторно мультиплексивный метод [2]. Целью настоящей работы является провести расчеты плотности упаковки твердого дисперсного наполнителя на примере частиц диоксида кремния. Выбор диоксида кремния в качестве наполнителя в связующем обусловлен тем, что в последнее время он широко используется при изготовлении протектора для автомобильных шин в качестве заменителя более дорогой сажи. На основе метода нелинейного программирования разработан алгоритм программного обеспечения расчёта оптимального гранулометрического состава дисперсного наполнителя. Показана зависимость величины плотности упаковки твердого дисперсного наполнителя от размеров частиц, количества фракций и объемной доли наполнителя в связующем. Данный метод рекомендуется для проведения расчетов при создании наполненных полимерных композитных материалов и конструкций применяемых в различных отраслях производства.

1. Furnas C. C. Grading Aggregates I – Mathematical Relations for Beds of Broken Solid of Maximum Density // Industrial and Engineering chemistry. – 1931. – Vol. 23, № 29. – P.
2. Э. М. Нуруллаев, А. С. Ермилов, Д. С Гуров Оптимизация гранулометрического состава твердых дисперсных наполнителей полимерных композиционных материалов //Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2013. № 34.

## **НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ МОРОЗОСТОЙКИХ ПОЛИЭФИРМОЧЕВИННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Савчук А.В.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*makmara65@mail.ru*

Проблема морозостойкости актуальна практически для всех сфер применения полимерных материалов: бытовой сферы, строительства и ЖКХ, в транспортных отраслях и т.д. Для арктического материаловедения перспективным направлением является разработка и производство морозостойких эластомеров и изделий из них. Постоянно повышается уровень технических требований по морозостойкости, предъявляемых к существующим полимерным материалам и способам их модификации.

Основным направлением повышения морозостойкости полимеров, используемых в данной работе, является их физическая модификация низкомолекулярным пластификатором ди(2-этгексил)себацинатом (ДЭГС).

В качестве объектов исследования выбраны полиуретанмочевины на основе простого олигоэфира – полибутиленоксиддиола ( $M_n \approx 1400 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), 2,4-толуилендиизицианата и изофорондиизоцианата и ароматического амина 4,4'-метиленбис(2-хлоранилина), используемого в качестве удлинителя цепи.

Впервые синтезировано несколько серий пластифицированных сегментированных полиэфируретанмочевин (СПУМ) линейного строения, которые могут быть использованы в качестве полимерной основы термопластичных материалов. Доказана возможность получения термопластичных СПУМ с температурой размягчения на уровне 170°C при использовании в качестве основного элемента построения полимерных цепей изофорондиизоцианата.

Полученные полимеры имеют низкие температуры стеклования полимерной матрицы до -96°C (при концентрации пластификатора ДЭГС не более 40 %), высокие физико-механические свойства при температуре -70°C: прочность не менее 30 МПа, относительную критическую деформацию не менее 250%, условный модуль при (деформации 100%) 28 МПа.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 18-9-3-6).*

# **ЭПОКСИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРИКЛЕИВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ**

**Малеев А.С.<sup>1,2</sup>, Зиновьев В.М.<sup>1,2</sup>, Зрайченко Л.И.<sup>1</sup>, Горшкова Л.М.<sup>1</sup>, Лыскова А.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>AO "Научно-исследовательский институт полимерных материалов", Пермь

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет

*mas-ch@yandex.ru*

Анализ разработок в области создания клеев конструкционного назначения на основе эпоксидных смол для склеивания полимеров показывает, что для повышения адгезии в состав клея необходимо вводить реакционноспособные группы повышающие прочность клеевого соединения.

В АО "НИИПМ" разработана клеевая композиция на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 модифицированной уретановым каучуком, предназначенная для склеивания полиуретановых эластомеров между собой и с металлической подложкой.

У эпоксидной композиции определены адгезионные характеристики: прочность связи полиуретана с металлом при отрыве  $\geq 3$  МПа и отслаивании  $\geq 4$  кН/м. Для повышения адгезионных характеристик отработан способ подготовки покрываемой поверхности, а также режимы склеивания.

Клеевая композиция устойчива к воздействию влаги, агрессивных сред, перепаду температур.

Разработанный эпоксиуретановый клей может найти применение в судостроении, машиностроении, горнодобывающей и теплоэнергетической отраслях промышленности.

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО  
КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ  
СИСТЕМАХ Cr/V/ПОЛИКОР**

Черняева Е.А., Горожанцева А.А., Князева А.А., Машин Н.И.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского  
mashin@chem.unn.ru*

Для исследований по расширению границ применимости рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) тонкопленочных объектов нами предложен нетрадиционный подход – использование вспомогательных систем, сформированных из пленочных слоев, нанесенных на подложки из пленки полимера  $[(C_{10}H_8O_4)_n]$ .

Исследования проведены с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (Shimadzu). Рентгеновская трубка с Rh-анодом:  $P = 50$  Вт и  $U = 30$  кВ.

Образцами сравнения при построении градуировочных зависимостей служили тонкие однокомпонентные пленочные слои Cr и V, нанесенные на подложки из поликора (99.8%  $Al_2O_3$ , 0.1%  $B_2O_3$ , 0.1%  $MgO$ ). Пленки получены методом электронно-лучевого испарения на серийной вакуумной установке ВУ-1А.

В качестве аналитических линий при построении градуировочных зависимостей для пленок ванадия использовали  $K_\alpha$ -линию, а для пленок хрома  $K_\beta$ -линию, так как на  $K_\alpha$ -линию хрома накладывается  $K_\beta$ -линия ванадия. Поверхностные плотности исследуемых пленок устанавливали гравиметрическим методом (весы ВЛР-20г с точностью  $\pm 5$  мкг). При рентгенофлуоресцентном определении поверхностной плотности вспомогательных пленочных слоев (Cr/плм) под ними размещали подложку из поликора (Cr/плм)/плк.

Рассчитан поправочный коэффициент, учитывающий ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое для вспомогательных (плм/Cr)/(V/плк)-систем  $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}$  (всп) =  $345 \pm 4$  см<sup>2</sup>/г, который в пределах случайной погрешности совпадает с результатом для реальных Cr/V/плк-систем  $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}$  (реал) =  $348 \pm 4$  см<sup>2</sup>/г.

Предлагаемый способ позволяет решить задачу значительного сокращения образцов, необходимых для расчета определяемых параметров. Кроме того, возможно их многократное использование при РФА, так как в процессе анализа слои хрома и ванадия не разрушаются.

# ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПЛЕНОК МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Минкин А.М.<sup>1</sup>, Ларионов Д.Д.<sup>1</sup>, Бородин А.А.<sup>2</sup>, Медведева Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет

*minkin.90@gmail.com*

Микроструктура однофазных металлических пленок, полученных методом магнетронного распыления, хорошо описывается моделью структурных зон Торнтона, которая является развитием модели Мовчана–Демчишина. Эволюция структуры пленок проявляется не только в изменении физико-механических характеристик пленок, но и электрохимических свойств.

В настоящей работе исследовано влияние микроструктуры пленок молибдена на их коррозионно-электрохимическое поведение в 1 М растворе  $\text{HNO}_3$ .

Установлено, что микроструктура пленок, полученных при мощности магнетронного разряда 100 Вт, соответствует зоне I структурной диаграммы, при этом пленки имеют кристаллиты размером 17-23 нм. Пленки, осажденные при разряде 600 Вт и соответствующие зоне T, имеют кристаллиты размером 60-84 нм.

Анализ результатов электрохимических испытаний (рис.1) показал, что легче процесс пассивации начинается для пленок молибдена со столбчато-клиновидной микроструктурой, соответствующей зоне T. Однако, для пленок с данной структурой отмечены более высокие токи  $i_{\text{кр}}$ , что может указывать на большую электрохимическую активность по сравнению с нитевидной структурой характерной для зоны I.

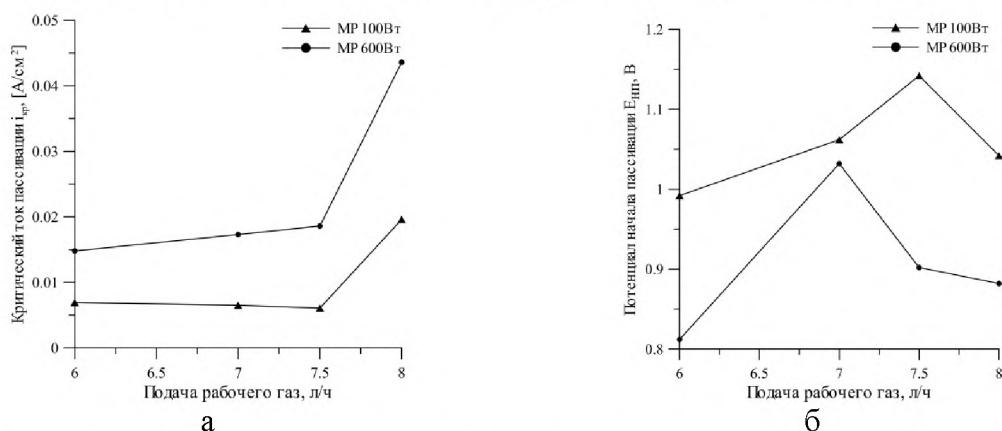


Рисунок 1. Зависимость электрохимических параметров ( $i_{\text{кр}}$  (а) и  $E_{\text{np}}$  (б)) анодного растворения в 1 М растворе  $\text{HNO}_3$  пленок молибдена, полученных при параметрах разряда 100 Вт и 600 Вт и различной подаче аргона

# **ПОЛУЧЕНИЕ ГИБКИХ ЗАГОТОВОК ТОНКОСТЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ГЕЛЕВЫМ ЛИТЬЁМ**

Мицинов Б.П., Порозова С.Е., Зиганьшин И.Р.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*clay1326@gmail.com*

Современные керамические материалы становятся всё более востребованными в качестве фильтрующих элементов. При этом, однако, возникают определённые ограничения, связанные с прочностью высокопористых ячеистых изделий. Однако создание подобных материалов связано с выгоранием большого количества токсичных компонентов, чего можно избежать, если использовать более современные методики создания керамики. Одним из таких методов является гелевое литьё, включающее в себя смешивание керамического порошка с раствором полимера. Обнаружено, что после длительной выдержки до спекания образцы приобретают гибкость при сохранении плотности после краткой выдержки в дистиллированной воде за счёт образования полимерной сетки. Данный эффект повторялся после многочисленных циклов сушки-выдержки в водной среде, а гибкость сохранялась на воздухе в течение более чем одного часа.

Созданы образцы из диоксида титана и диоксида циркония методом гелевого литья, исследованы их химический состав после высушивания в гибком и сухом состояниях, а также пористость образцов после спекания. Использовали три порошка: промышленный субмикронный порошок диоксида титана (размер частиц ~250 нм), лабораторный наноразмерный порошок диоксида титана (размер частиц ~25 нм) и лабораторный наноразмерный порошок диоксида циркония (размер частиц ~25 нм). Использование нанопорошков обусловлено их склонностью к большему структурированию. В качестве полимерного компонента (гелеобразователя) использовали смесь 10%-го водного раствора поливинилового спирта (ПВС) с водным раствором дибутилфталата в соотношении 10:1 (об.). Гелеобразователь и порошок смешивали в соотношении 1:1 (масс.).

Выдвинуто предположение о практическом применении данного свойства в условиях, когда необходима гибкость на начальной стадии (извлечение из формы, установка в требуемую позицию) и фильтрационные свойства на более поздней (создание фильтрующих элементов сложной формы, установка фильтрующих элементов в посадочное место сложной формы).

# **ВЛИЯНИЕ ДИТИОБЕНЗОАТНОЙ И ТРИТИОКАРБОНАТНОЙ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРЕ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Неумолотов Н.К.<sup>1</sup>, Беканова М.З.<sup>1,2</sup>, Ябланович А.Д.<sup>1</sup>, Плуталова А.В.<sup>1</sup>,  
Черникова Е.В.<sup>1,2</sup>, Кудрявцев Я.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиеva, Москва*

*neumolotovn@gmail.com*

Полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) является эффективным методом получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и заданной функциональностью концевых групп. Зачастую практическое применение полимеров ограничивается их низкой термостойкостью, которая во многих случаях определяется функциональностью концевых групп полимера. Анализ литературных данных показывает, что сведения о термостойкости полимеров, полученных методом ОПЦ-полимеризации во многом противоречивы. В этой связи целью данной работы явилось изучение термостойкости полиметилметакрилата (ПММА), синтезированного под действием ОПЦ-агентов различной природы – дитиобензоатов и тритиокарбонатов.

Методом ОПЦ были синтезированы образцы ПММА разной молекулярной массы ( $M_n = 7000 - 30000$ ) с узким ММР ( $M_w/M_n < 1.3$ ) с концевой дитиобензоатной или тритиокарбонатной группами. При изучении термической стабильности этих полимеров в условиях динамического нагревания установлено, что они являются более термостойкими, чем ПММА, полученный классической радикальной полимеризацией.

При изотермическом нагревании в диапазоне температур 100-180°C было выявлено, что природа функциональной группы в ПММА влияет на его термическую стабильность. Так, ПММА с тритиокарбонатной концевой группой оказался менее термостойким (отщепление тритиокарбонатной группы происходит с заметной скоростью при 120°C), чем ПММА с дитиобензоатной концевой группой (отщепление дитиобензоатной группы происходит с заметной скоростью при 140°C). Более того, кинетика термолиза этих полимеров описывается разными законами, что связано с разным механизмом термолиза. В работе предложен новый механизм термолиза ПММА с тритиокарбонатной группой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00900).*

# **ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ АКРИЛАТНЫХ ТЕРПОЛИМЕРОВ НА ВЕЛИЧИНУ СНИЖЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ**

Нечаев А.И., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*nechaev.a@itcras.ru*

Зависимость размеров макромолекулярных клубков полимеров, а соответственно и величина эффекта Томса, от ионной силы раствора, от pH среды, а также от температуры во многом определяется химической природой исследуемых полимеров. Кроме того, существующие экспериментальные данные по влиянию различных факторов на эффект Томса достаточно противоречивы и зачастую требуется проведение детальных исследований для каждого класса полимеров в отдельности. В данной работе проведены исследования гидродинамических свойств оптимизированного по составу терполимера [АА]:[НАК]:[АМПСК], содержащего 71,6 мол.% акриламида, 10,5 мол.% акрилонитрила и 17,9 мол.% натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, со статистическим распределением ионогенных и неионогенных звеньев, и характеризующегося способностью снижать гидродинамическое сопротивление турбулентного течения водных растворов в условиях термической, солевой и кислотной агрессий.

Исследования эффективности снижения гидродинамического сопротивления и приращения объемного расхода водных турбулентных потоков показали, что исследуемый терполимер при концентрации 0,19 % обеспечивает приращение объемного расхода на  $22,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , а также снижение потерь на трение не менее чем на 73 % по сравнению с водой при значениях числа Рейнольдса ( $Re$ ) порядка 30000 и напряжения сдвига на стенке капилляра ( $\tau_w$ ) порядка 240 Па.

Показано, что данный терполимер при концентрации 0,24 % обеспечивает снижение гидродинамического сопротивления при ионной силе раствора до  $1,89 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  не менее чем на 72 %. Также полученные результаты свидетельствуют о приращении объемного расхода на  $25,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  при концентрации терполимера 0,3 %. в условиях повышенных температур до 413 К. Установлена температурная экстремальная зависимость эффекта приращении объемного расхода раствора терполимера. Кроме того, данный терполимер при концентрации 0,3 % обеспечивает снижение гидродинамического сопротивления при понижении pH среды до 1,65 не менее чем на 71 %.

# **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА СОРБЦИЮ ХОЛЕСТЕРИНА МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Осипенко А.А<sup>1</sup>, Боровикова Л.Н<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет*

*Петра Великого*

*osipeno4kalexa@mail.ru*

Молекулярно импринтированные сорбенты (МИСы) представляют собой сшитые полимеры, полученные в присутствии целевой молекулы в качестве темплата. После удаления темплата в полимерных сетках сохраняются полости, содержащие сайты молекулярного узнавания. Эти сайты могут селективно связывать целевую молекулу. МИСы можно легко и быстро синтезировать, они являются стабильными в «жестких» условиях микроокружения и позволяют осуществлять сорбционные процессы в различных условиях сорбции/десорбции без риска потери биологической активности целевого вещества.

Цель работы состояла в синтезе и изучении свойств сорбентов, импринтированных молекулами холестерина (ХС-МИСов). Для синтеза сорбентов были использованы методы блочной и эмульсионной сополимеризации. Полимерные (блочные) ХС-МИСы были синтезированы методом радикальной сополимеризации в n-пропаноле.

В качестве амфи菲尔ного мономера использовали гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) – в качестве сшивающего агента. Частицы сорбентов со структурой «ядро-оболочка» были получены методом эмульсионной сополимеризации. В этом случае импринт-сайты были сформированы в слое сополимера ГЭМА-ДМЭГ на поверхности агрегативно стабильных нанокомплексов селена (Se) с поливинилпирролидоном (ПВП). Избыточное количество нанокомплексов Se-ПВП приводило к образованию стабилизованных эмульсий Пикеринга (масло/вода/масло).

Изучение динамики сорбции ХС из плазмы крови *in vitro* на лабораторных колонках показало, что значения степеней извлечения общего ХС были сопоставимы на блочных и гибридных сорбентах. Вместе с тем, сорбция на гибридных органо-неорганических сорбентах осуществлялась при хорошей смачиваемости и гидродинамической протекаемости сорбционных колонок.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-33-00710 мол\_a).*

# **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ**

Остаева Г.Ю., Одинокова И.В., Бусько В.И., Еремин А.С.

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет*

*galinaostaeva@mail.ru*

Одним из способов получения медных нанопорошков является восстановление постоянным электрическим током ионов  $Cu^{2+}$  в водных растворах солей меди с полимерными добавками, используемыми в качестве регуляторов размера частиц [1, 2]. Ограничением скорости получения электролитических порошков является предельная плотность катодного тока, которая может быть значительно увеличена при использовании микрокатодов [3]. Исследовано формирование частиц меди в водном растворе  $CuSO_4$  либо  $(CH_3COO)_2Cu$  и поли-Н-венилпирролидона (ПВП). Концентрация ионов меди – 0,02 моль/л, ПВП – 0,02 осново-моль/л. В качестве катода использовался точечный электрод, состоящий из шести проводов диаметром 0,05 см. Плотность тока – 272 A/cm<sup>2</sup>. Порошок меди, образующийся на остриях катода, слабо сцеплен с ними, самопроизвольно отделяется и опускается на дно электролизера. Установлено, что без добавления ПВП образуются относительно крупные частицы округлой формы и дендриты размером до 5 мкм. В присутствии ПВП формируются частицы с хорошо выраженной кристаллической огранкой. Очевидно, механизм действия полимерной добавки связан с частичным блокированием поверхности растущей частицы металла макромолекулами ПВП. Частицы, полученные в ацетатном растворе, меньше, более однородны, чем частицы, образованные в сульфатном растворе. Размер частиц, полученных с добавкой ПВП, в ацетатном растворе составлял 20-60 нм, в сульфатном – 30-80 нм. В сульфатном растворе зафиксированы также агломераты размером до 1 мкм. Данные СЭМ, ЭРМ, РФА и ТГА свидетельствовали, что образуется нанокомпозит, включающий  $Cu^0$ ,  $Cu_2O$  и ПВП.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект 16.11777.2018/11.12.*

1. Vorob'ev A.Y., Papisova A.I., Papisov I.M., Buzin M.I., Bogdanov A.G., Isaeva I.Yu., Ostaeva G.Yu. Colloid Journal, 2016, 78, № 6, 753
2. Papisov I.M., Isaeva I.Yu., Ostaeva G.Yu., Eliseeva E.A., Papisova A.I., Kozlovskii V.F. Colloid Journal, 2015, 77, № 6, 780.
3. Бусько В.И. Патент 2483143 РФ, 2013.

# **ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПОЛНОЦЕННАЯ ВЫСОКОНАПОЛНЕННАЯ КРАСОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ И УЛУЧШЕНИЕ ДИЗАЙНА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

Папулова Г.Н.

*Московский Государственный Технологический Университет «Станкин»*

*parulova\_galina@mail.ru*

Актуальность темы. Создание многоцветного декора способом шелкотрафаретной печати с применением соляно- и сернокислых солей некоторых металлов [1] расширяет области использования ЛКМ (для высокохудожественного дизайна керамической продукции).

Цель исследования. Создание качественного многоцветного декора при высокой технологичности ЛКМ с учетом различных солей и при выбранной смеси наполнителей. Задачи исследования. Приготовление паст с хлоридом и сульфатом кобальта, а также с сернокислой медью с последующим нанесением на пористые керамические образцы. Основная часть. Были использованы в ЛКМ смеси различных пигментов и смеси минеральных наполнителей (мел + фарфоровая масса; кварцевая сuspензия + мел и др.), причем, пигменты добавлялись в количестве 5–15% к наполнителю. В качестве связующего использовалась экологически полноценная карбамидоформальдегидная смола КФ-ЕС. [ 2; 3]. Концентрации водных растворов различных солей были выбраны в пределах 12–30%. После обжига при 1140–1160<sup>0</sup>С наблюдаются мягкие тона с разнообразным солевым ореолом и отличным блеском глазури.

Заключение. Найдено, что применение водных растворов различных солей некоторых металлов в сочетании с разнообразными минеральными наполнителями удешевляет лакокрасочный материал в связи с большой экономией керамических пигментов и улучшает качество продукции.

1. Папулова Г.Н. Изучение влияния солянокислых солей некоторых металлов в составе высоконаполненного водного лакокрасочного материала на свойства покрытий на керамических поверхностях//Лакокрасочные материалы и их применение. -2018.-№4.- с.30-32.

2. Дринберг А.Я. Химия и технология пленкообразующих веществ.- М.: Госхимиздат,1948.

3. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ.-М., 1981

# **ВЛИЯНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН НА ИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ**

Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*pogorelcev1995@gmail.com*

Современное развитие техники тесно связано с инновациями в области разработки новых полимерных композиционных материалов. Широкое применение полимерных композиционных материалов на основе полиуретанов обусловлено уникальным сочетанием высокого уровня прочности и эластичности, масло- и бензиностойкости, ударо- и виброустойчивости. Актуальность разработки таких полимерных материалов определяется, прежде всего, экономическими факторами: необходимостью замены черных и цветных металлов, повышение уровня эксплуатационных характеристик машин и агрегатов, уменьшением затрат.

Абразивное изнашивание представляет собой вид механического износа материала в результате режущего или царапающего действия твердых тел или твердых частиц. Особенно сильно оно оказывается на работоспособности резинотехнических изделий на основе обычных резин. Известно, что полиуретаны и полиуретанмочевины обладают гораздо более высокой стойкостью к абразивному износу. Однако, данных, связывающих строение конкретных материалов с указанным параметром, пока крайне недостаточно. Актуальность работы обусловлена использованием в качестве объектов исследований наиболее распространенных типов литьевых полиуретанмочевинных составов.

В настоящей работе исследована взаимосвязь параметров структурной организации полиуретанов и полиуретанмочевин, полученных на основе простых и сложных полиэфиров разного химического строения, с уровнем деформационно-прочностных характеристик и их абразивной стойкостью. Основным параметром фазовой морфологии исследованных блок-сополиуретанов предложено рассматривать содержание жестких блоков. Получены экспериментальные данные для нескольких серий исследованных полимеров с переменным содержанием указанного параметра. Для этих материалов установлена однозначная взаимосвязь истирания при скольжении по возобновляемой поверхности со значением модуля Юнга и твердости по Шору А.

# **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА**

Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.

*Ярославский государственный технический университет*

*sinichka.71@yandex.ru*

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке экологически безопасных противокоррозионных водно-дисперсионных материалов. Использование полианилина (ПАНи) в качестве высокоэффективного и нетоксичного противокоррозионного компонента является перспективным. Одним из способов его введения в состав водно-дисперсионных материалов, является получение тонкой оболочки на поверхности частиц акрилового сополимера

Синтез ПАНи осуществлялся окислительной полимеризацией анилина в присутствии персульфата аммония в среде водных дисперсий (мет)акриловых сополимеров. В работе были использованы дисперсии на основе метилметакрилата (ММА), бутилакрилата (БА), метакриловой кислоты (МАК) и MMA, БА, МАК, монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ).

Показано, что при невысоких содержаниях ПАНи характер течения остается таким же как и для исходной водной дисперсии. При увеличении содержания ПАНи до 10% масс., независимо от типа (мет)акрилового сополимера, используемого при синтезе, для системы наблюдается тиксотропия.

Показано, что независимо от состава (мет)акрилового сополимера с увеличением содержания ПАНи увеличивается предел прочности гибридных материалов. Для материалов на основе сополимера MMA:БА:МАК:МЭГ наблюдается рост модуля упругости с увеличением содержания ПАНи.

Потенциодинамические испытания показали, что при использовании покрытия с малым содержанием ПАНи в гибридном материале (3% масс.) на основе акрилового сополимера MMA:БА:МАК плотности тока коррозии меньше по сравнению с немодифицированным образцом. Плотность тока коррозии под покрытиями из гибридных материалов на основе акрилового сополимера MMA:БА:МАК:МЭГ ниже при всех рассмотренных содержаниях ПАНи.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».*

# **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Савчук А.В., Слободинюк А.И.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*ataraksa@mail.ru*

Полимерные материалы на основе эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО) представляют собой соединения сочетающие в себе свойства как эпоксидов (хорошую адгезию к разным поверхностям устойчивость к действию агрессивных сред), и уретанов (эластичность, износостойкость). Благодаря сочетанию этих свойств они могут использоваться в качестве клеев, герметиков и заливочных компаундов.

Известно, что свойства эластомеров на основе ЭУО могут изменяться от жестких пластиков до высокоэластичных материалов в зависимости от используемых олигоэфиров и изоцианатов, однако ЭУО обладают невысокой прочностью, что ограничивает область их использования, поэтому для ее повышения вводят либо эпоксидные смолы либо порошкообразные наполнители.

В работе предложено сравнение двух способов модификации ЭУО, модификация эпоксидаиновой смолой ЭД-20 (с соотношением 8, 14, 20 масс.-%), и использование смеси ЭУО с низкомолекулярным диглицидилуретаном (ДГУ). ЭУО и его реакционная смесь с ДГУ синтезировалась с использованием олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой 1500 г/моль, 2,4-толуилендиизоцианата ( $NCO/OH = 2,0, 2,4, 2,7, 3,0, 4,0$ ) и 1,2-эпоксипропанола. В качестве отвердителя использовали жидкий циклоалифатический диамин – изофорондиамин с соотношением 1:0,75.

По данным ДСК, смеси ЭУО с ЭД-20 и ДГУ обладают двумя температурами стеклования, что свидетельствует о гетерогенности материалов, при этом температура стеклования гибких блоков практически не изменяется и составляет -72 °C.

При увеличении содержания в смеси ЭД-20 прочность закономерно увеличивается в 3,5 раза, с экстремумом при 20 масс.-%, деформации при этом снижаются в 1,8 раз. При использовании в смеси ДГУ прочность увеличивается в 2,9 раз с максимумом при 0,5 моль.дели ДГУ в смеси, при этом деформации снижаются всего в 1,3 раза.

Таким образом, использование смесей ЭУО с ЭД-20 и ДГУ эффективно увеличивает прочность материалов, но использование смеси с ДГУ позволяет получить систему с большей эластичностью, при сопоставимых значениях прочности.

**ОПИСАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ  
ЭЛАСТОМЕРОВ СЛОЖНОЙ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ  
ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ**

Сеничев В.Ю.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*senichev85@yandex.ru*

Деформационное поведение сшитых эластомеров в условиях деформирования с конечной скоростью может быть описано только с учетом релаксационных характеристик указанных объектов. Также известно, что скорость деформирования может влиять на процессы ориентации жестких блоков в эластомерах со сложной фазовой структурой. Целью настоящей работы являлось изучение возможности описания зависимости напряжение-деформация для эластомеров сложной фазовой структуры в условиях деформирования с постоянной скоростью.

В качестве объектов эксперимента использовались полиэфиуретанмочевины, структура которых отличается значимым содержанием доменов жестких блоков. Кроме того, синтезированные образцы подвергались пластификации путем набухания в двух пластификаторах: в трибутилfosфате (ТБФ) и ди(2-этилгексил)-себацинате (ДЭГС).

Как было установлено, наличие доменов жестких блоков не изменило характера деформационного поведения исследованных полиэфиуретанмочевин по сравнению с аморфными аналогами. Зависимости деформация–напряжение изученных объектов адекватно описываются с помощью ранее разработанного подхода к теории высокоэластичности [1].

Удалось выявить значительные различия в действии разных пластификаторов на эластические свойства полиэфиуретанмочевин. В отличие от ДЭГС, введение трибутилфосфата снижает не только относительное, но и абсолютное количество жестких блоков в системе полимер-пластификатор. Описанное явление находит аналогии с ранее полученными данными по температуре стеклования пластифицированных полимеров.

1. Senichev V.Yu., Strelnikov V.N., Tereshatov V.V., Makarova M.A. Journal of Macromolecular Science, Part B. 2018, V. 57, No. 3, 196–209.

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЧЕВИННЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ**

**Слободинюк А.И., Сеничев В.Ю.**

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru*

В настоящее время широкое развитие получает направление консистентных смазок с использованием полимочевинных загустителей. Такие загустители, в отличие от солей металлов и жирных кислот, придают смазкам улучшенную стойкость при работе в условиях повышенных температур и радиационного воздействия, в широком интервале скоростей и действия агрессивных сред [1, 2]. Полимочевинные консистентные смазки широко используются в автомобильной и оборонной технике, горной промышленности и металлообработке [3].

Синтез полимочевинных загустителей обычно проводят в среде тех масел, которые являются объектом загущения, что позволяет во многом упростить процесс изготовления консистентных смазок. Однако при переходе от углеводородных масел к маслам на другой основе процесс изготовления таких смазок осложняется вследствие меньшей коллоидной устойчивости образующихся суспензий полимочевины в дисперсионных средах [4].

В данной работе исследованы особенности синтеза полимочевины в различных углеводородных средах, в том числе среде толуола и минеральных масел. Установлено, что потенциально более широко применяемый способ синтеза полимочевинных загустителей может быть использован с применением толуола в качестве дисперсионной среды с последующей его отгонкой. Получаемые в ходе реакции полимерные продукты полимочевинного типа легко измельчаются и позволяют получать консистентные смеси с минеральными маслами с высокой коллоидной стабильностью.

1. Лядов А.С., Шахматова А.С., Максимова Ю.М., Кириллов В.В., Окнина Н.В. Пластичные смазки с полимочевинными загустителями для эксплуатации в арктических условиях / Труды XI междунар. научно-технической конф. «Трибология-Машиностроению». 2016. С. 147-148.

2. Федосеева Д.Д., Киликова А.Ю., Тонконогов Б.П. Исследование влияния состава полимерного загустителя на свойства полимочевинных смазок// Технология нефти и газа. 2016. №3. С.19-24.

3. Liu L., Sun H.W. Impact of polyurea structure on grease properties // Lubrication science. V.22. P. 405-413.

4. Riess G., Schmidt H.-W. // Monatshefte fur Chemie. 2006. V.137. P. 935–941.

# **ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В РЕАКТОРЕ КОЛОНННОГО ТИПА**

**Слободова Д.А.<sup>1,2</sup>, Горшкова Р.М.<sup>1</sup>, Панарин Е.Ф.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет*

*промышленных технологий и дизайна*

*[dar.slobodova@gmail.com](mailto:dar.slobodova@gmail.com)*

На сегодняшний день пектиновые полисахариды (ППс) – продукты распада протопектина (ПП) и композиты на их основе одни из самых востребованных биополимерных материалов. Промышленное производство ППс затратный и трудоёмкий процесс ввиду отсутствия технологий, позволяющих получить чистые целевые продукты исключая их полимергомологичность и наличие посторонних примесей. Таким образом, дальнейшее применение полисахаридов невозможно без включения в процесс дополнительных дорогостоящих стадий фракционирования и очистки. Для решения данной проблемы разработан метод комбинированного фракционирования пектиновых полисахаридов, совмещающий в одном цикле гидролиз-экстракцию, фракционирование и стадию очистки. Экстракция протекает в реакторе колонного типа конструкция которого подразумевает непрерывный поток гидролизующего агента через растительную клеточную стенку. На выходе из реактора раствор-гидролизат разделяют на требуемое количество фракций.

Установлено, что независимо от вида сырья, распад ПП протекает по идентичному механизму: вначале выделяется промежуточное соединение – микрогель (МГ), затем пектиновые вещества (ПВ), далее – олигосахариды (ОС). Обработка данных по уравнению гидродинамики позволила установить, что в потоке гидролизующего агента распад протопектина протекает в два этапа: экстрагирование из клеточной стенки биополимера с сетчатой структурой и диффузия проэкстрагированных пектиновых макромолекул из сырья в раствор и их фракционирование по гель-хроматографическому механизму. При этом соотношение продуктов реакции распада ПП и их физико-химические параметры возможно регулировать путем варьирования температуры, продолжительности процесса, pH и скоростью потока элюента. Выявленный механизм последовательной трансформации природного макромолекулярного комплекса дает возможность управлять процессом гидролиз-экстракции растительного сырья в сторону получения пектиновых полисахаридов с требуемой структурой и свойствами, что позволит эффективно внедрить технологию в производство.

# **КОМПОЗИТЫ ПОЛИАКРИЛАМИДА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ**

Суров О.В., Воронова М.И., Захаров А.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

*ovs@isc-ras.ru*

Использование биоразлагаемых полимеров и полимерных композиционных материалов привлекает все больший интерес в связи с вопросами защиты окружающей среды. В последнее время наметилась тенденция к использованию органических нанонаполнителей природного происхождения, что вызвано их преимуществами по сравнению с традиционными неорганическими наполнителями: нетоксичностью, биоразлагаемостью и биосовместимостью. Применение нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в качестве элемента наноразмерного армирования полимерных матриц привлекает повышенное внимание, поскольку предоставляет уникальное сочетание необходимых физических свойств и экологических преимуществ.

В работе получены композиты НКЦ с полиакриламидом (ПАА). Исследованы механические, термические, сорбционные свойства, установлены факторы, влияющие на структуру композитов, включая возможность образования водородных связей между НКЦ и полимером. Показано, что образование водородной связи между амидной группой ПАА и гидроксильными группами НКЦ обусловливает улучшение прочностных характеристик композита: с увеличением содержания НКЦ в композите увеличиваются модуль Юнга и прочность на разрыв. Обнаружено, что лиофилизированные композиты ПАА/НКЦ легко диспергируется в воде, их водные суспензии проявляют высокую коллоидную стабильность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-13-01240).*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ БОРОСОДЕРЖАЩИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Трухинов Д.К., Лебедева Е.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*dtruhinov@mail.ru*

Равновесный химический и фазовый состав, термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания энергетических конденсированных систем (ЭКС) определяются с помощью различных современных специализированных программных комплексов. В данной работе использована программа TERRA [1], с помощью которой проведены расчеты борсодержащих ЭКС при следующих заданных условиях:

- 1) исследования при варьировании трех компонентов состава топлива: давление в камере сгорания 2 МПа;
- 2) исследования борсодержащих составов при выбранных значениях количества связующего: давление в камере сгорания 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 МПа;
- 3) исследование влияния коэффициента избытка окислителя (воздуха)  $\alpha$ .

Анализ продуктов сгорания борсодержащих составов показал, что качественный состав конденсированной фазы сильно зависит как от условий процесса горения (температура и давление), так и от состава ЭКС. Так в конденсированной фазе можно наблюдать оксид бора, нитрид бора и карбид бора.

На основании проведенных термодинамических исследований определены оптимальные составы ЭКС для дальнейшего экспериментального изучения их продуктов сгорания.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00170 «Влияние модификации поверхности частиц алюминия и бора на физико-химические свойства энергетических конденсированных систем».*

1. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах. Инженерный журнал: наука и инновации, 2012, № 1. DOI: 10.18698/2308-6033-2012-1-31.

## **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЕИНИМИДНЫМИ ГРУППАМИ**

Трухинов Д.К., Астафьева С.А., Лысенко С.Н.

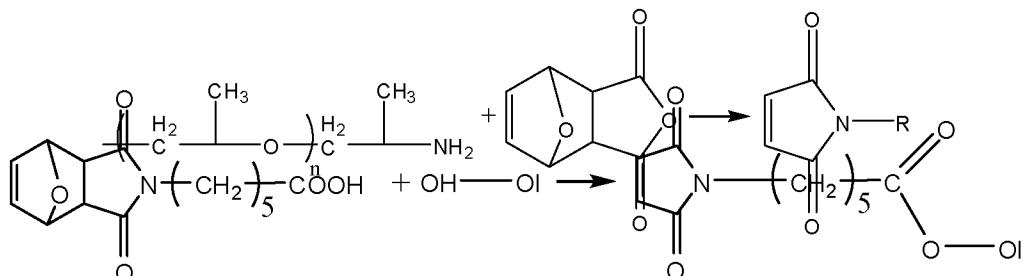
*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*trukhinov.d@itcras.ru*

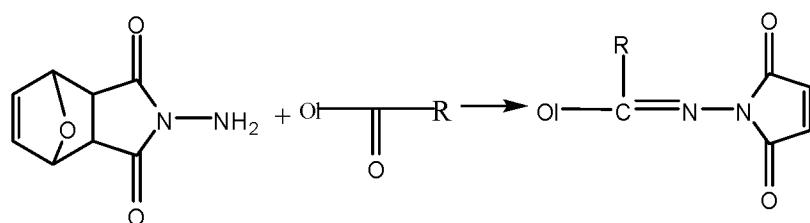
Малеинимидные группы обладают высокой реакционной способностью, вследствие чего используются в различных сферах (промышленность, фармакология). Они легко вступают в реакции присоединения по двойной связи с такими химическими соединениями, как тиолы, алифатические и ароматические амины, эпоксиды и т.д. Получение олигомеров с малеинимидными концевыми группами дает возможность использовать различные реагенты для их отверждения и получать полимеры с разнообразными свойствами.

В данном исследовании были реализованы способы присоединения малеинимидов к концам олигомеров:

- #### 1. Модификация олигомера с концевыми аминогруппами (Jeffamine) (4 стадии);



2. Этерификация гидроксильных групп олигомеров имидокислотами (2 стадии);
  3. Замена гидроксильных групп олигомера на кетонные с последующим превращением в малеинимидную;



# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ РЕГУЛЯТОРОВ ГОРЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Ухин К.О., Вальцифер В.А., Ощепкова Т.Е.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*Ukhin\_k@mail.ru*

Оксиды переходных металлов находят широкое применение в качестве модификаторов баллистических характеристик энергетических конденсированных систем (ЭКС). Ранее проведенные работы в «ИТХ УрО РАН» показали перспективность применения комбинированных систем на основе оксидов свинца, меди и никеля, нанесенных на поверхность углеродного носителя в качестве регуляторов горения (РГ), способствующих снижению зависимости скорости горения от давления. Ввиду того, что скорость горения и ее зависимость от давления непосредственно связаны с процессом термического разложения окислителей ЭКС, было проведено исследование влияния РГ

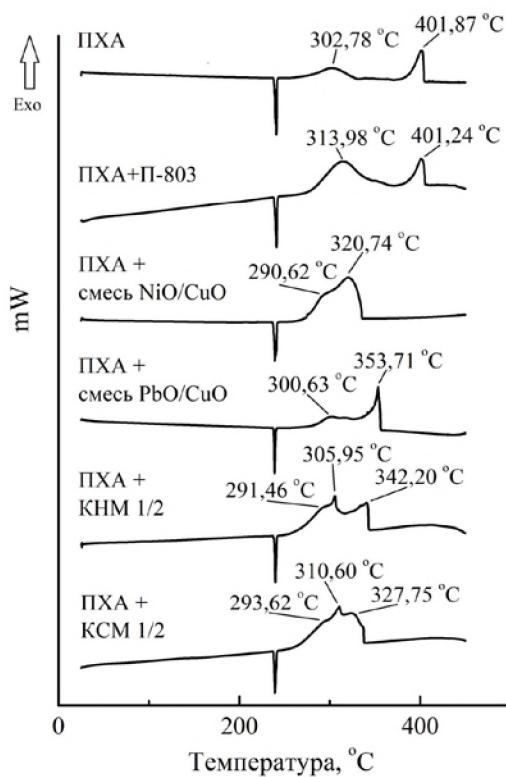


Рисунок 1 – ДСК кривые чистого ПХА и ПХА с добавками

на кинетические параметры процесса термического разложения окислителя – перхлората аммония (ПХА).

Из приведенных ДСК кривых (рисунок 1) следует, что разложение образца перхлората аммония, используемого для проведения исследований, протекает в две стадии – низкотемпературной ( $T_n = 303$  °C) и высокотемпературной ( $T_v = 402$  °C). Добавление комбинированных оксидных регуляторов горения на основе оксидов свинца и меди (РГСМ 1/2), а также никеля и меди (РГНМ 1/2) способствуют снижению значений пиковых температур низкотемпературной (до 291-293 °C) и высокотемпературной (до 305-310 °C) стадий разложения ПХА.

# **ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ С ЛАТЕНТНЫМИ СИСТЕМАМИ ОТВЕРЖДЕНИЯ**

**Федосеев М.С.**<sup>1</sup>, Антипин В.Е.<sup>2</sup>, Державинская Л.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>ПАО НПО «Искра», Пермь

*fedoseev@mail.ru*

С использованием латентных отвердителей 3,5-диэтилтолуилен – и 3,5-диметилтиотолуилендиаминов и катализаторов азосоединений с различными заместителями предложены новые эпоксидные связующие аминного и ангидридного отверждения с длительной жизнеспособностью. Изучены методами ДСК и ИК-спектроскопии кинетика и механизм отверждения новых связующих. Установлено влияние природы заместителей в отвердителях и катализаторах на температуру максимума теплового эффекта и энергию активации. По установленным режимам и существующим технологиям получены теплостойкие полимеры с температурой стеклования 165 – 210°C в зависимости от природы и состава связующих и высокими физико-механическими характеристиками.

Разработанные связующие предложены для изготовления композитов – органопластиков по существующей технологии мокрой намотки. На опытной установке ПАО НПО «Искра» были изготовлены трубы диаметром 150мм и длиной 500мм, которые после отверждения связующих на поверхности арамидных наполнителей Армос и Русар были разрезаны на кольца и испытаны для определения разрушающего напряжения и модуля упругости при разрыве при 25°C и 150°C.

Проведены климатические испытания полимеров и композитов после температурного старения при 80°C и 150°C в течение трех месяцев. Установлена их высокая термостабильность, которая коррелирует с результатами термомеханических испытаний, проведенных методом DMA. Полученные полимеры и композиты по физико-механическим свойствам находятся на уровне современных эпоксидных полимеров, а по теплостойкости превосходят их. Коэффициент теплостойкости новых полимеров, полученных с использованием предложенных связующих значительно выше чем, у полимеров на основе известных связующих – 0,87 и 0,67 соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-43-590006.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ИММУНОДИАГНОСТИКЕ**

Храмцов П.В.<sup>1,2</sup>, Кропанева М.Д.<sup>1</sup>, Баркина И.А.<sup>2</sup>, Калашникова Т.В.<sup>2</sup>, Бочкова М.С.<sup>1</sup>,  
Тимганова В.П.<sup>1</sup>, Заморина С.А.<sup>1,2</sup>, Раев М.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт экологии и генетики УрО РАН, Пермь*

<sup>2</sup>*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*khramtsov\_pavel@yandex.ru*

Диагностические реагенты на основе наноматериалов позволяют улучшить аналитические характеристики тест-систем, используемых в клинической лабораторной диагностике. В докладе будет рассмотрено применение углеродных [1, 2] и металлоуглеродных наночастиц [3] для создания систем иммунодиагностики инфекционных заболеваний, опухолей и мониторинга иммунного ответа при вакцинации. Использованные в работе нанореагенты представляют собой наночастицы или их кластеры, стабилизированные белковыми молекулами (альбумином, казеином и желатинами). Будут представлены данные об их физико-химических свойствах, стабильности в различных средах, стабильности при длительном хранении.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 17-15-01116 (Исследование свойств и применение металлоуглеродных наночастиц) и в рамках государственного задания номер госрегистрации темы: 01201353246.*

1. Khramtsov, P., Bochkova, M., Timganova, V., Zamorina, S., Rayev, M. Dot immunoassay for the simultaneous determination of postvaccination immunity against pertussis, diphtheria, and tetanus // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2017. № 15. P. 3831-3842.

2. Khramtsov, P., Kropaneva, M., Kalashnikova, T., Bochkova, M., Timganova, V., Zamorina, S., Rayev, M. Highly Stable Conjugates of Carbon Nanoparticles with DNA Aptamers // Langmuir. 2018. № 35. P. 10321-10332.

3. Khramtsov, P., Kropaneva, M., Byzov, I., Minin, A., Mysik, A., Timganova, V., Bochkova, M., Uimin, M., Zamorina, S., Yermakov, A., Rayev, M. Conjugation of carbon coated-iron nanoparticles with biomolecules for NMR-based assay // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2019. № 176. P. 256-264.

## **КРАСИТЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ГРУППИРОВКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Хромов А.В., Бакореза Г.О-М., Платонов Е.А.

*ФГАОУ ВО РУДН, Москва, arkadiy18@ya.ru*

В настоящее время для крашения полимерных материалов в массе используются в основном специальные высокодисперсные выпускные формы пигментов. Главным недостатком пигментов является то, что они гетерогенны по отношению к окрашиваемому материалу, частицы пигментов становятся центрами накопления напряжений, что приводит к ухудшению прочностных свойств окрашенных ими полимеров. Окраска полимера низкомолекулярными органорастворимыми красителями обычно связана с их миграционной неустойчивостью, возгонкой и недостаточной растворимостью, что приводит к дефектам окраски. Такие красители, молекула которых состоит из двух функциональных частей: хромофорной и олигомерной могут решить часть проблем, связанных с окраской полимеров пигментами и органорастворимыми красителями, а также проблему недостаточной растворимости красителей в органических растворителях и лакокрасочных связующих. Вводя в структуру красителя низкомолекулярные олигомерные фрагменты (до 500 Да) можно резко, до 10-20% от массы растворителя и более, увеличить растворимость красителя даже в таких сложных растворителях, как алифатические углеводороды и нефтепродукты. Подбирая структуру олигомерного фрагмента, можно получить красители хорошо растворимые практически в любом растворителе. Введением высокомолекулярных олигомеров в структуру красителя можно добиться совместимости и растворимости красителя в любых термопластах и реактопластах, а регулируя длину олигомерного фрагмента и его структуру, можно добиться миграционной устойчивости в любом полимере. Главной задачей при получении таких красителей является поиск таких функциональных групп в структуре полимерной и хромофорной частей, которые могли бы реагировать между собой不可逆地 и количественно. Наиболее интересны с этой точки зрения эпоксидные. Они достаточно высокоактивны и необратимо реагируют с различными функциональными группами, встречающимися в структуре красителей, например, карбоксильными. Активные функциональные группы красителей не должны быть сопряжены с хромофором и изменение их строения должно как можно меньше влиять на его цвет. Такой подход резко сужает количество пригодных структур исходных красителей, но позволяет отобрать структуры, наиболее приемлемые по этим свойствам, или модифицировать известные высокопрочные структуры красителей, введением таких активных функциональных групп. Кроме карбоксильной группы высокой активностью по отношению к эпоксидной группе, является моноарилсульфамидная. В структурах красителей она встречается очень редко, но может быть легко введена в красители большинства классов по строению. В результате реакции с эпоксидной группой она образует арилалкилсульфамиды, которые очень мало отличаются по цвету от исходного хромофора. Полученные таким способом красители могут быть использованы для окрашивания различных полимерных материалов в массе.

# **ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*tselishch@yandex.ru*

Отличительными особенностями пористых материалов являются развитая поверхность, значительный объём и упорядоченная структура пор, широкий диапазон изменения размеров пор, от макро- до наноразмерных, при моно- или полимодальном распределении, что приводит к их широкому использованию в различных отраслях промышленности и делает перспективным их применение при разработке материалов нового поколения. Значительное влияние на формирование структуры пористых материалов, образованных частицами дисперсных компонентов, оказывают силы взаимодействия частиц.

Целью работы явилось определение основных сил взаимодействия дисперсных частиц и влияния сил на формирование структуры пористых материалов.

По результатам исследований определены основные силы взаимодействия микрочастиц дисперсных компонентов. Получено, что появление слоёв жидкости на поверхности частиц и образование жидких прослоек между частицами сопровождается существенным снижением сил Ван-дер-Ваальса и ростом капиллярных сил взаимодействия частиц. На основе предложенных зависимостей и с учётом результатов экспериментального определения капиллярных сил разработана расчётная модель для определения капиллярных сил. По результатам расчётного моделирования определены основные параметры частиц дисперсных компонентов, свойства жидкой и окружающей сред, оказывающие значительное влияние на капиллярные силы взаимодействия частиц. Оценено влияние сил на закономерности формирования объёмной структуры модельного микропористого материала.

С применением адсорбционных методов определено влияние капиллярных сил на текстурные свойства мезопористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия. Оценено влияние сил на формирование пористой структуры материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 17-03-01182\_a и 17-03-00210\_a.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ**

Чувашов В.Э., Кульметьев В.Б.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*slavachuvashov@yandex.ru*

За счет своей способности подвергаться длительному воздействию окислительных сред при температуре порядка 2000 °C ультравысокотемпературная керамика является перспективным материалом для использования в аэрокосмической и энергетической промышленности. Диборид циркония занимает одну из ведущих позиций в области высокотемпературной керамики. В настоящее время основными методами получения диборида циркония являются: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карботермическое восстановление оксида циркония и боротермическое восстановление. Наиболее широко применяется метод карботермического восстановления диоксида циркония, который протекает по реакции:  $ZrO_2 + B_2O_3 + 5C = ZrB_2 + 5CO$ , стехиометрическое соотношение компонентов (моль) 1 : 1 : 5. По результатам проведенных ранее исследований наибольший выход диборида циркония наблюдается при мольном соотношении исходных компонентов 1 : 3 : 8.

В данной работе исследовано влияние параметров синтеза, таких как скорость нагрева, скорость потока газа на получение диборида циркония.

В качестве исходных материалов использовали золь диоксида циркония, борную кислоту и коллоидный графит марки С-1. Синтез проводили в потоке аргона, температура синтеза составляла 1400 °C, изотермическая выдержка 2 часа, скорость потока аргона варьировали от 4 до 8 л/мин, скорость нагрева от 8 до 35 °C/мин.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) при скорости нагрева 8 °C/мин и скорости потока газа 4 л/мин содержание кристаллических фаз в полученном порошке следующие: 72 % диборид циркония, 6 % диоксид циркония и 22 % графит. Показано, что увеличение скорости потока аргона приводит к росту содержания непрореагированного диоксида циркония и снижению содержания графита. Аналогичный результат получен при увеличении скорости подъема температуры.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ $\gamma$ -ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУР НА ВЫХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ибрагимов Н.Г., Задин Р.Р., Павлова Е.Е., Шильтковский М.О., Ибрагимов М.Н.

АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь

*niipm001@yandex.ru*

При производстве полимера на нитроцеллюлозной основе периодически наблюдается невыполнение требований по быстроте. В качестве регулятора быстроты в полимерном материале используется  $\gamma$ -полиоксиметилен ( $\gamma$ -ПОМ). При разработке полимера ранее использовался  $\gamma$ -ПОМ (эталон) другого производителя, отличающийся от используемого (опытные) в настоящее время, технологией производства. Так как доминирующим фактором, определяющим быстроту полимера является тепловыделение в конденсированной фазе, на ДСК и на дериватографе исследовано влияние тепловых эффектов разложения опытных партий  $\gamma$ -ПОМа в сравнении с эталонным. Результаты тепловых эффектов разложения приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 Результаты тепловых эффектов исследований на ДСК

Номер партии	T первого эндоэф., $^{\circ}$ C	Q первого эндоэф., Дж/г	T второго эндоэф., $^{\circ}$ C	Q второго эндоэф., Дж/г
эталон	120,0-217,0	900,0	217,0-413,0	625,2
n. 7/11	100,0-178,0	684,7	180,0-400,0	1187,0
n. 16/13	93,0-205,0	641,9	210,0-395,0	960,4
n. 92/13	107,0-236,0	619,1	240,0-408,0	1218,0

Таблица 2 Результаты термографических исследований на дериватографе

	$\gamma$ -ПОМ эталон	$\gamma$ -ПОМ п.16/13	$\gamma$ -ПОМ п.7/11	$\gamma$ -ПОМ п.92/13
Убыль массы	~1,0% при 110 $^{\circ}$ C 46% при 236 $^{\circ}$ C 100% при 304 $^{\circ}$ C	~1,0% при 130 $^{\circ}$ C 18,8% при 180 $^{\circ}$ C 100% при 356 $^{\circ}$ C	~1,0% при 120 $^{\circ}$ C 17,8% при 294 $^{\circ}$ C 100% при 360 $^{\circ}$ C	~1,0% при 120 $^{\circ}$ C 31,8% при 255 $^{\circ}$ C 100% при 363 $^{\circ}$ C

Из таблицы 1 следует, что у  $\gamma$ -ПОМа эталона основной эндоэффект (более 60 %) приходится на температурный диапазон 120-217  $^{\circ}$ C. Для опытных партий  $\gamma$ -ПОМа эта величина составляет менее 40 %, а основная часть теплопоглощения приходится на второй эндоэффект с температурой до 413  $^{\circ}$ C. Из таблицы 2 также видно, что у  $\gamma$ -ПОМ эталона основная потеря массы приходится на период первого эндоэффекта. Так как полимер в конденсированной фазе нагревается до T=190-250  $^{\circ}$ C, следует, что скорость разложения эталона  $\gamma$ -ПОМ в конденсированной фазе выше, чем у опытных и реализация эффекта его выше. Следовательно, наиболее вероятной причиной отступления требований по быстроте полимера на нитроцеллюлозной основе является различие структур эталона и опытных партий  $\gamma$ -ПОМ.

# **КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ОЦЕНКА МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ И СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОБРАЗЦОВ С ГАП-ПОКРЫТИЕМ**

Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург*

*alla6685@mail.ru*

Для костнозамещающей медицины актуальным является поиск пригодных для создания имплантатов материалов, как металлических, так и полимерных. Преимущества первых – прочность, твёрдость, высокую антиусталостную характеристику, вторые обладают биосовместимостью, биоразлагаемостью, бактерицидностью. В ИХТТ УрО РАН проведена корреляционная оценка того и другого материала при получении ГАП-покрытых образцов для имплантологических целей. В качестве материала матрицы использовали высокопористые NiTi, Ti и полимерный материал [1], а материала покрытия – суспензию ГАП [2]. Были разработаны методы нанесения [3, 4], из которых наиболее эффективным для металлической матрицы оказался способ вакуумного импрегнирования, позволяющий получить прирост массы образца NiTi 27%, а у Ti 11%. Однако этот метод оказался разрушительным для полимерной матрицы, поскольку полимер был получен в процессе фотоотверждения олигомеров в присутствии растворителя [1]. В таком случае при микрофазовом разделении полимеризующейся массы существует возможность заполнения им образующихся микрообъёмов, что и приводит к разрушению материала при вакуумном импрегнировании. Наилучшим способом нанесения ГАП-покрытия, не разрушающим полимер, является однократная ультразвуковая обработка. При создании органоминеральных комплексов ГАП-полимер, обладающих детоксицирующими свойствами [5], следует учитывать установленную корреляцию способов получения полимерной матрицы и нанесения покрытия

*Работа выполнена в соответствии планами НИР ИХТТ УрО РАН.*

1. Батенькин М.А., Конев А.М., Менсов С.Н. и др. //Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2011. Т.53. №7. С.1033.
2. Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. Патент 2406693 РФ, 2010.
3. Борисов С.В., Богданова Е.А., Григоров И.Г. и др. Патент РФ, 2014.
4. Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., и др. Пат. РФ 2599039, 2016.
5. Захаров Н.А., Сенцов М.Ю. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. вып.2. с.177.

# **АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В КОМПОЗИТАХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

*alla6685@mail.ru*

Развивающаяся в современных условиях реконструктивная хирургия нуждается в новых дешёвых и качественных материалах. Особое внимание уделяется композитам, представляющим собой покрытую биоактивным слоем металлическую матрицу. Практическое использование такого имплантата, будет зависеть от прочности сцепления слоя покрытия с металлом. Поскольку в нашей работе металлической матрицей являлись как компактные, так и пористые образцы, не все существующие методы оценки адгезии [1, 2] пригодны в данном случае. Для приблизительной оценки адгезии ГАП-слоя нами предлагаются методы – ультразвуковой и центробежного отрыва [3]. Отслаивание биоактивного слоя от поверхности компактного титана начинается уже при центростремительном ускорении  $15 \text{ м/с}^2$ , а при увеличении до  $500 \text{ м/с}^2$ , теряется уже 42% массы покрытия. При исследовании пористого титана было установлено, что при увеличении пористости возрастает и прочность адгезии. Потеря массы ГАП на титан с пористостью 45 и 28% составила 2.3 и 7.5 мас.% соответственно Эксперименты по ультразвуковой обработке образца показали устойчивость покрытия к такому воздействию вне зависимости от пористости матриц. Решающим фактором для формирования прочного поверхностного слоя является способ нанесения, что подтверждается обоими методами оценки. Убыль массы покрытия, нанесённого вакуумным импрегнированием, минимальна – 0.2 мас.%, что в 1.5–2 раза ниже, чем у покрытий, нанесённых центрифугированием и ультразвуковой пропиткой [3]. Экспериментальные данные показывают, что определяющими прочность ГАП слоя на металлической матрице являются её пористость и способ нанесения.

*Работа выполнена в соответствии планами НИР ИХТТ УрО РАН.*

1. Лунев В.М., Немашкало О.В. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения //ФПП ФИП РСЕ. 2010. Т.8, №1. С.64.
2. Ковачич Л. Склейивание металлов и пластмасс. М.: Химия, 1985.-240с.
3. Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М. и др. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. Т.11(1). С.55.

# **ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИУСА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИДИВИНИЛИЗОПРЕНУРЕТАНЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА**

**Шишмакова А.А.<sup>1</sup>, Чапко Т.А.<sup>1</sup>, Бабушкина А.С.<sup>1</sup>, Хименко Л.Л.<sup>1,2</sup>, Афиатуллов Э.Х.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь,*

<sup>2</sup>*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*ang415285@yandex.ru*

Разработана методика определения радиуса надмолекулярных структур, за основу, которой были взяты теоретические разработки, изложенные в работе [1] и апробированные на полидивинилизопренуретанэпоксидном олигомере, произведенном в ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» в 2002-2017 гг.

Последовательность методических действий заключается:

- в записи обзорного спектра пробы каучука, позволяющего выбрать длину волны, при которой наблюдается максимум поглощения олигомера;
- в построении логарифмической зависимости оптической плотности от длины волны;
- в вычислении величины волнового экспонента;
- в построении калибровочных графиков зависимости волнового экспонента от относительного размера частиц;
- в вычислении среднего размера НМО с использованием экспериментально определенных спектральных величин.

Полученные экспериментальные данные были обработаны методом математической статистики. Величина радиуса олигомера колеблется от 1,42 до 2,56 мкм. Абсолютная погрешность определения среднего радиуса НМО при доверительной вероятности  $P = 0,95$  составляет  $\pm 0,16$  мкм. Допустимое расхождение между параллельными определениями составляет 0,2 мкм [2]. Данная методика позволяет проводить отбор партий полидивинилизопренуретанэпоксидного олигомера с наименьшим радиусом надмолекулярных образований в целях получения требуемых физико механических характеристик.

1. *Воробьев В. В. Роль надмолекулярной структуры полярных и неполярных каучуков в формировании их структурно-механических свойств: дис.канд.техн.наук: защищена 20.02.86: утверждена 08.05.86 / В.В. Воробьев – М., 1986*

2. РМГ 61-2010 Рекомендации по межгосударственной стандартизации «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». – 2010- с.59.

# **ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАНОПОРОШКАХ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Шоков В.О., Порозова С.Е.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*dbnei@mail.ru*

На свойства керамических материалов из нанопорошков диоксида циркония большое влияние оказывают содержание добавок оксидов, стабилизирующих тетрагональную модификацию, и наличие примесей. Большинство исследователей считает, что содержание примесей должно быть минимизировано, в связи с чем встает вопрос их идентификации в составе порошков. Особую сложность представляет обнаружение небольших количеств примесей с малой атомарной массой, которые не определяются методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Обычно такие примеси не могут быть зафиксированы и методом рамановской спектроскопии (КР-спектроскопии). Цель проведенного исследования – определение возможности обнаружения и идентификации методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) небольших количеств примесей щелочных элементов в наноразмерных порошках диоксида циркония. В качестве материалов использовали лабораторные порошки диоксида циркония, стабилизированные 3 % (мол.) оксида иттрия, без добавок (ZrY) и с добавками фторида натрия (ZrY-Na), и карбоната лития (ZrY-Li) синтезированные по золь-гель технологии. На основе данных дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* составлены режимы термообработки коагулятов. Инфракрасную спектроскопию проводили на Фурье-спектрометре *IRPrestige* (*Shimadzu*, Япония). Полученный спектр приводили к нулевой базовой линии и разделяли с помощью программы обработки кривой программного обеспечения “OPUS-6.5” сложный контур поглощения на индивидуальные компоненты, для каждой из которых определяли волновое число, полуширину, пиковую и интегральную оптические плотности, а также интегральную оптическую плотность в процентах. Для аппроксимации использовали функции Гаусса. Установлено, что введение даже незначительного количества добавок фторида натрия и карбоната лития меняет форму кривой ИК-спектров коагулятов. После термической обработки коагулятов кривые ИК-спектров отличаются в меньшей степени. Интегральные интенсивности индивидуальных компонентов спектров значительно зависят от наличия и состава добавки.

# **ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ К БИОПЛЁНКООБРАЗОВАНИЮ**

Якушева Д.Э.<sup>1</sup>, Карпунина Т.И.<sup>2</sup>, Годовалов А.П.<sup>2</sup>, Нестерова Л.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>Пермский государственный медицинский университет им. Е.А. Вагнера

<sup>3</sup>Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь

*dinayakusheva@yandex.ru*

В настоящее время активно изучается биосовместимость полиуретанов, которые могут применяться в качестве материала для имплантатов в хирургии и тканевой инженерии.

Исследуемый материал представлял собой гетерогенную полиуретаночевину, были получены полиуретановые образцы в виде шнура диаметром 3 мм, затем осуществлена модификация поверхности с целью повышения биосовместимости. Из нескольких вариантов поверхностной модификации выбраны 2 способа, ранее показавшие лучшую гемсовместимость.

Проведена оценка биосовместимости материалов по изменениям в органах и тканях подопытных животных после имплантации, изучено биоплёнкообразование бактериями *Staphylococcus epidermidis* на образцах до и после имплантации.

Показано, что как исходный, так и модифицированные материалы обладают достаточно хорошей биосовместимостью. Обнаружено, что присутствие на поверхности химически связанной четвертичной соли диоктиламмония приводит к снижению количества адгезированной биоплёнки по сравнению с исходным образцом до имплантации, а после имплантации antimикробные свойства исходного и модифицированного образца становятся примерно одинаковыми. Однако, модифицированный образец с альдегидными группами в структуре поверхностного слоя обладает лучшей биосовместимостью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-43-590904p\_a).*

## Секция «Органическая химия и гетерогенные процессы»

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

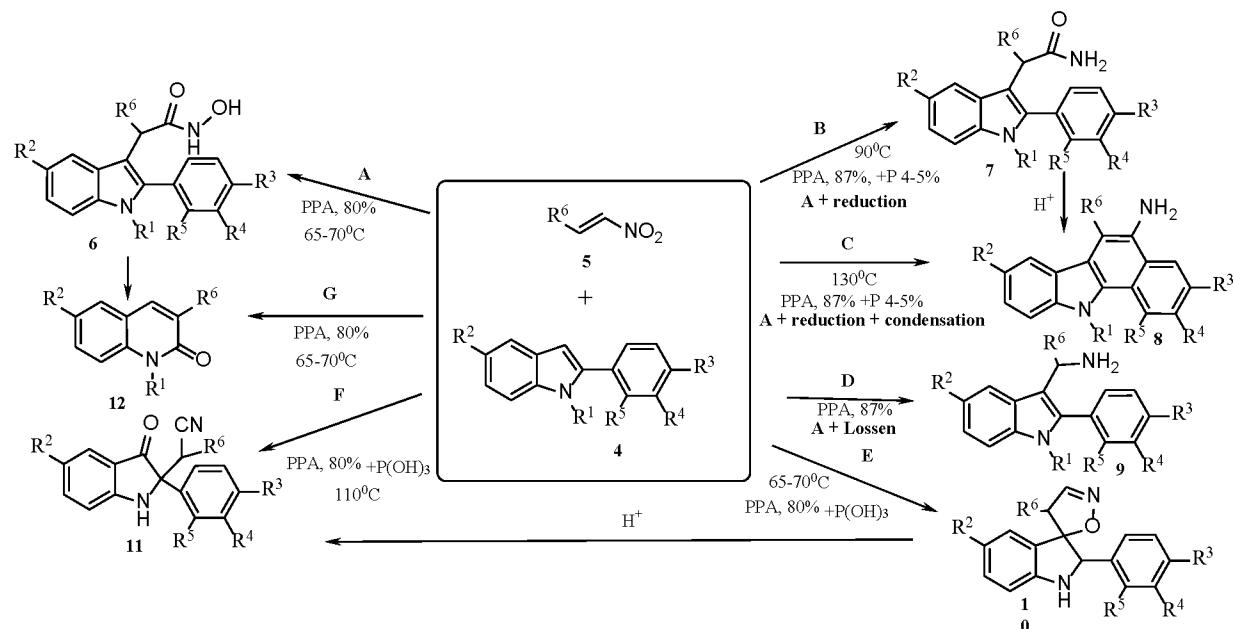
#### ПРИМЕНЕНИЕ «УМНЫХ» РЕАКЦИОННЫХ СРЕД В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

*alexaks05@rambler.ru*

В докладе будут описаны новые методы прямой функционализации аренов. Акцент делается на недавно предложенной парадигме «умных» реакционных сред, которая в настоящее время активно развивается в наших лабораториях. Концепция этого инновационного подхода предполагает увеличение разнообразия реакций за счет способности запускать только один из многих возможных путей путем модификации реакционных сред. Этот подход иллюстрируется следующими примерами.



Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00238).

## **КАТАЛИЗ НА НАНОКОМПОЗИТАХ**

Буланова А.В., Шафигулин Р.В.

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева*

*av.bul@yandex.ru*

Ещё задолго до знаменитой лекции Р.Ф. Фейнмана «Там, внизу, полно места», сделанной им в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте, ученым было известно, что свойства ультрамалых частиц, наночастиц, отличаются от свойств массивных материалов, однако масштабное развитие технологий, основанное на использовании этого явления и названных нанотехнологиями, началось сравнительно недавно и основной их рост приходится на начало XXI века. Нанотехнологии применяются в различных областях промышленности, но наиболее широкое применение они находят в катализе, и это потому, что около 90% процессов химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности – каталитические, и от свойств катализатора зависит их эффективность, селективность и, в конечном счете, их экономические показатели. Свойства катализаторов, содержащих наночастицы активного компонента, в значительной мере зависят от размеров наночастиц, с уменьшением которых каталитическая активность возрастает.

В докладе рассмотрены свойства нанокомпозитных катализаторов на примере реакций гидрирования непредельных и ароматических углеводородов, которые относятся к важнейшим процессам химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Основной задачей исследования являлась разработка физико-химических подходов к созданию катализаторов гидрирования на основе данных об адсорбционных и каталитических свойствах наночастиц переходных металлов – никеля, меди и палладия, полученных различными методами. Определяли влияние морфологических и текстурных характеристик нанокатализаторов, способа получения наночастиц и их размеров на адсорбционную и каталитическую активность нанокомпозитов. Рассмотрен предполагаемый механизм образования активированного комплекса в реакциях гидрирования на поверхности исследуемых нанокомпозитов.

# SYNTHESES OF PYRIMIDINE-BASED BIS-HETEROARENES MANIFESTING BIOLOGICAL ACTIVITY AND LUMINESCENT PROPERTIES

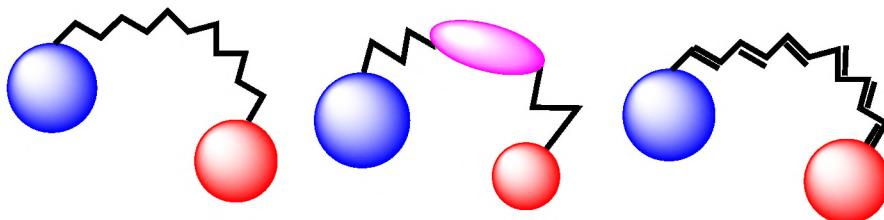
Danagulyan G.G.

<sup>a</sup> Russian-Armenian University, 123 Hovsep Emin St., Yerevan 0051, Armenia;

<sup>b</sup> Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, National Academy of Sciences of Armenia, 26 Azatutyun Ave., Yerevan 0014

*gdanag@email.com*

The report is devoted to the synthesis of pyrimidine compounds containing two heteroaromatic (aromatic) systems connected by different aliphatic, functionally substituted or aromatic linkers, as well as an extended  $\pi$ -conjugation chain.



Such a connection between two biogenic fragments provides simultaneously both the integrity of a sufficiently volumetric molecule and the free spatial arrangement of its various parts. It is relevant in the mechanism of optimal interaction of a substance with a receptor or enzyme when creating a bioactive drug.

The presence of the extended  $\pi$ -conjugation chain makes such structures potentially prone to the manifestation of photovoltaic and luminescent properties. This implies the possibility of their investigation to produce semiconductive materials, as well as creating on their basis potential models for chemosensors for nitro-containing explosives and markers of bioassays for socially dangerous diseases.

*The work was carried out within the framework of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for research activities of the Russian-Armenian University, as well as under grant 18-T-ID249 of thematic financing of the Republic of Armenia.*

## **ВИРУСНЫЙ ГЕПАТИТ С – СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ТЕРАПИИ**

Еремин В.Ф.<sup>1</sup>, Гасич Е.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> РНПЦ эпидемиологии и микробиологии, Минск, Беларусь

По данным Всемирной Организации Здравоохранения, в мире 325 млн. человек живут с хронической формой вирусного гепатита С (ВГС) и примерно 399 тыс. человек ежегодно умирают от ВГС, в основном от цирроза печени и гепатоклеточной карциномы. В Республике Беларусь ежегодно регистрируется более 3 тыс. новых случаев хронической формы ВГС. По оценочным данным специалистов, в стране проживает более 250 тыс. пациентов с ВГС. В настоящее время около 2 тыс. пациентов находятся на терапии препаратами прямого действия.

Как показали проведенные исследования, из 1478 проанализированных последовательностей ВГС (133 образца сыворотки/плазмы крови), 60,6 % (896) приходилось на подгенотип 1b, 7% - 103 на 1a, 1,6% - 24 на 2a, 0,9% - 11 на 2c, 0,3% - 5 на 2k, 27,2% - 402 на 3a, 0,8% - 12 на 4d и 4a, в 1,7% - 25 рекомбинантная форма 2k/1b. В 133 проанализированных нуклеотидных последовательностей в 13 (9,8%) случаях были выявлены мутации по участку гена NS3/4, в 23 (17,3%) по участку гена NS5Ai в 9 (NS5B). Чаще всего определялись мутации в участке гена NS5A (белок репликативного комплекса) мутации в - 23 образцах (17,3%) - L31V/M/I, Y93H, L31V/M+Y93H, L31M+P58A. Замена лейцина на валин/метионин (L31V/M), ведущая к устойчивости к эльбасвиру, ледипасвиру и частично снижающая чувствительность к даклатаасвиру и омбитасвиру, определена в 10 случаях (43,5%). В 7 случаях (30.4%) выявлена замена тирозина на гистидин в позиции 93 (Y93H), ведущая к снижению чувствительности ко всем препаратам данной группы за исключением пибреасвира. Чаще всего встречались сочетания мутаций L31V/M+Y93H (n=6; 6/1%) и L31M+P58A (n=2; 2,0%). У 9 (6,7%) наивных пациентов, не принимавших ранее препараты прямого действия, также были выявлены мутации в положении и Y93H. У пациентов с неудачным опытом терапии чаще выявлялись мутации L31V/M+Y93H (n=6) и L31V/M/I и Y93H. Из 23 случаев определения мутаций резистентности по участку гена NS5A, чаще определялись мутации в положении 36L–резистентность к гразопревирусу, 55A и 174A–резистентность к боцепревирусу. В 9 случаях определения мутаций резистентности по участку гена NS5B была выявлена мутация 556G, обуславливающая устойчивость к дасабувиру. Таким образом, для успешного лечения пациентов с вирусным гепатитом С препаратами прямого действия необходимо решать ряд проблем, основными из которых являются определение генотипа вируса и мутаций резистентности, позволяющих назначать адекватные схемы терапии и своевременно их менять в случае неуспеха лечения.

## **НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В КИНЕТИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАЦЕМИЧЕСКИХ АМИНОВ**

Краснов В.П., Левит Г.Л.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*

*ca@uran-ios.ru*

Методы кинетического разделения (КР), основанные на разности скоростей превращения энантиомеров рацемата в реакциях с асимметрическим реагентом и/или катализатором, входят в число наиболее современных и перспективных подходов к получению оптически чистых аминов и их производных из рацематов. Особое место среди таких методов занимает КР в результате реакции ацилирования [1].

Целью наших исследований является изучение КР рацематов хиральных аминов под действием асимметрических ацилирующих реагентов, определение влияния различных факторов на стереохимический результат взаимодействия, и разработка новых препаративных методов синтеза энантиомерно чистых аминов (*ee* >99%). В качестве диастереоселективных ацилирующих агентов для КР рацемических гетероциклических аминов предложено использовать производные несложных по строению хиральных кислот, легко доступных в оптически чистом виде: 2-арилпропионовых, *N*-защищенных 2-аминокислот, 2-оксикислот. В результате проведенных исследований разработаны удобные методы получения производных тетрагидрохинолина, бензоксазина, бензотиазина, индолина и др., в том числе решен широкий круг задач, связанных с определением стереоконфигурации и разработкой методов анализа энантиомерной чистоты полученных соединений.

В настоящее время, для повышения эффективности процесса КР разрабатываются методы динамического и параллельного КР. На основе квантово-химических расчетов методом DFT удалось объяснить механизм стереодифференциации процесса КР, связанный в большой степени с ароматическими взаимодействиями в переходном состоянии. Энантиомерно чистые гетероциклические амины использованы для синтеза конъюгатов пурина, обладающих высокой противовирусной активностью.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания AAAA-A19-119011790134-1.*

1. Краснов В.П., Груздев Д.А., Левит Г.Л. Кинетическое разделение рацемических аминов в результате ацилирования. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 228 с.  
[https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_2053002](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_2053002)

# **ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ДИОКСОГЕТЕРОЦИКЛЫ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

*Масливец А.Н.*

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*koh2@psu.ru*

Изучены направления и механизмы гетероциклизаций и рециклизаций поликарбонильных соединений и диоксогетероциклов, отличающихся характером гетероатомов и структурой заместителей, под действием бинуклеофильных и бифункциональных реагентов. Реакции приводят к образованию труднодоступных гетероциклических систем, в том числе конденсированных, спиро-бис- и мостиковых гетероциклических систем. Разработаны методы синтеза некоторых неизвестных типов исходных ациклических поликарбонильных соединений и диоксогетероциклов, как моноциклических, так и аннелированных различными гетероциклами.

Исследованы реакции циклоприсоединения 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов (в том числе аннелированных азагетероциклическими фрагментами), а также ацилгетерокумуленов, генерируемых на их основе, с активными диенофилами. Создание мягких условий для исследуемых превращений позволило расширить их возможности, а ужесточение условий проведения – реализовать их необычные направления взаимодействия.

Исследована противомикробная, противовоспалительная, анальгетическая, антигипоксическая, психотропная активности представителей синтезированных соединений.

Большинство из изучаемых соединений являются производными ацилпировиноградных кислот, структурно близких к естественным метаболитам живого организма, что обосновывает поиск физиологически активных веществ среди продуктов синтеза.

Структурные особенности используемых диоксогетероциклов и бинуклеофилов, а также бифункциональных реагентов, позволяют ожидать образования в исследуемых превращениях аналогов используемых в медицинской практике гетеросистем и служат дополнительным основанием для поиска новых лекарственных препаратов и материалов.

Разработка методов синтеза производственно доступных соединений, проявляющих эффективное биологическое действие является существенной частью разработки новых материалов и создания перспективных технологий на основе поликарбонильных соединений с целью создания новых инновационных лекарственных препаратов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 4.6774.2017/8.9) и Правительства Пермского края (конкурс научных школ, конкурс МИГ).*

# ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ 2,5- И 2,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 4-ПИРОНОВ

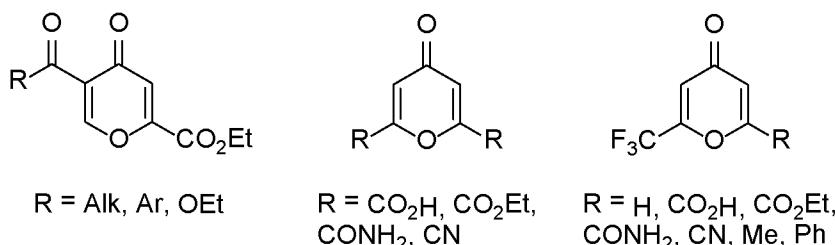
Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л.

Институт естественных наук и математики,

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

*vy.sosnovskikh@urfu.ru*

Несмотря на природное происхождение, разнообразную биологическую активность и высокую реакционную способность замещенных 4-пиронов, многие представители этого класса кислородсодержащих гетероциклов до сих пор относятся к числу малоисследованных молекул. Особенно это касается 2,5- и 2,6-дизамещенных 4-пиронов, в том числе производных комановой кислоты, которые являются скрытыми поликарбонильными соединениями и играют важную роль в направленном органическом синтезе [1–8]. В докладе будут рассмотрены основные методы получения и важнейшие химические свойства 5- и 6-замещенных комановых кислот и их функциональных производных.



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

1. Obydennov, D. L.; El-Tantawy, A. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13776.
2. Obydennov, D. L.; El-Tantawy, A. I.; Sosnovskikh, V. Ya. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 8943.
3. Usachev, B. I.; Obydennov, D. L.; Röschenthaler, G.-V.; Sosnovskikh, V. Ya. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *137*, 22.
4. Usachev, B. I.; Obydennov, D. L.; Sosnovskikh, V. Ya. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *135*, 278.
5. Obydennov, D. L.; Khammatova, L. R.; Eltsov, O. S.; Sosnovskikh, V. Ya. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1692.
6. Obydennov, D. L.; Khammatova, L. R.; Sosnovskikh, V. Ya. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 172.
7. Obydennov, D. L.; Pan'kina, E. O.; Sosnovskikh, V. Ya. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12532.
8. Обыденнов, Д. Л.; Гончаров, А. О.; Сосновских, В. Я. *Изв. AH, Сер. хим.* **2016**, 2233.

## ХИМИЯ И ПРАКТИКА ТЕТРАЗОЛА

Трифонов Р.Е.,<sup>a,b</sup> Попова Е.А.,<sup>a</sup> Островский В.А.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт

*rost\_trifonov@mail.ru*

Несмотря на несколько необычный для органических соединений состав – данная система включает четыре эндоциклических атома азота и только один атом углерода – тетразолы по своим химическим и физико-химическим свойствам являются типичными азолами. Нейтральные 1,5- и 2,5-дизамещенные тетразолы сильно различаются по своим свойствам. Данные соединения способны присоединять протон с образованием тетразолиевых ионов. Отщепление протона от NH-незамещенных гетероциклов приводит к образованию тетразолидов. В зависимости от наличия и природы заместителя у атомов азота и единственного атома углерода данные соединения могут выступать в качестве доноров или акцепторов водородных связей, а также участвовать в различных таутомерных превращениях.

Тетразолы являются практически цennymi соединениями. Соединения, содержащие тетразолильный фрагмент, широко используются при разработке новых лекарственных средств. Одним из перспективных направлений медицинской химии является синтез тетразолильных производных природных соединений: аминокислот, тритерпеноидов и проч. Такие гибридные молекулы, содержащие в своем составе природную и искусственную части проявляют различные виды биологической активности. Еще одним традиционным направлением применения тетразолов являются энергетические материалы. Очевидно, что данная область применения тетразолов напрямую обусловлена наличием большой химической энергии, которая запасена в данной циклической системе.

Методы синтеза тетразолов за последние годы стали более экологичными и безопасными. Данные соединения становятся более доступными для научных исследований и промышленного использования. Области их применения постоянно расширяются.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 17-04-00981-а и 17-03-00566-а).*

## 3-АМИНО-4-АРИЛПИРИДИН-2(1Н)-ОНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.

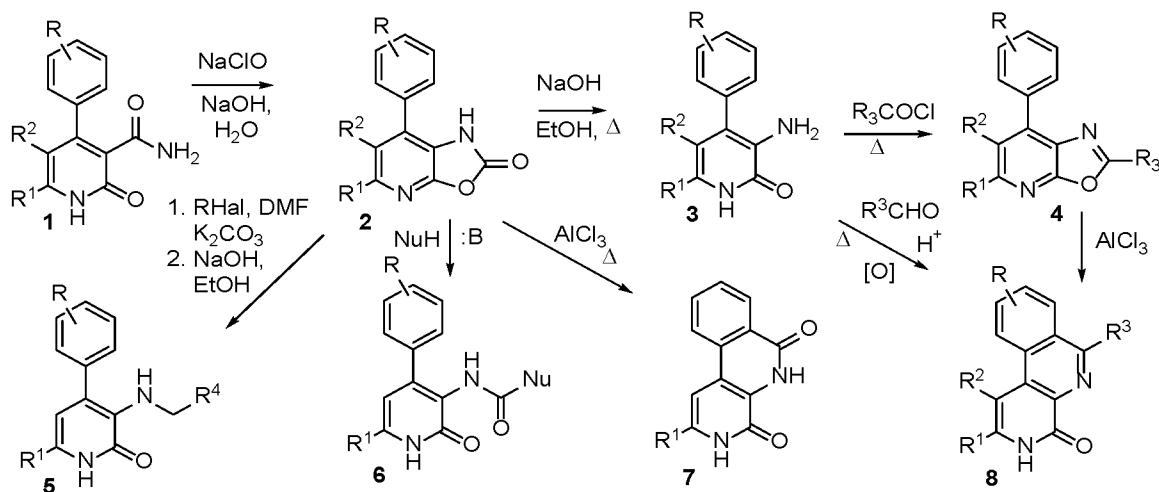
Фисюк А.С.<sup>1,2</sup>, Шацкаускас А.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет

Разработан способ получения 7-арилоксазоло[5,4-*b*]пиридин-2(1*H*)-онов **2** основанный на реакции Гофмана 4-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамидов **1**. Показано, что соединения **2** при взаимодействии с аминами, спиртами, меркаптанами или щелочами превращаются в мочевины, карbamаты, тиокарбаматы **6** или 3-амино-4-арилпиридин-2(1*H*)-оны **3**. Алкилирование соединений **2** и последующее расщепление оксазольного цикла привело к N-алкилизамещенным 3-аминопиридин-2(1*H*)-онам **5**. На основе соединений **3** получены оксазоло[5,4-*b*]пиридины **4**. Обнаружена новая перегруппировка оксазоло[5,4-*b*]пиридинов **2,4** протекающая при действии хлорида алюминия и приводящая к бензо[с][1,7]нафтиридинам **6,8**.

Показано, что 4-арил-3-аминопиридин-2(1*H*)-оны **3** вступают в реакцию Пикте-Шпенглера с ароматическими альдегидами с образованием бензо[с][1,7]нафтиридин-4(3*H*)-онов **8** [1]. Изучены реакции ацилирования, алкилирования, окисления, восстановления ранее неизвестных производных бензо[с][1,7]нафтиридина **8**.



R = H,OMe; R<sup>1</sup> = H, Alk, Ar, HetAr; R<sup>2</sup> = H,Alk; R<sup>3</sup> = Ar,HetAr; R<sup>4</sup> = H,Alk,CO<sub>2</sub>R; Nu = SR,NHR,OAlk

Зарегистрированы электронные спектры синтезированных соединений. Установлено, что соединения **3,5** являются эффективными люминофорами с голубым или желто-зеленым свечением, а также обладают антиоксидантной активностью, в ряде случаев, превышающей активность аскорбиновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00273).

I. V. Kulakov, A.L. Shatsauskas, M.V. Matsukevich, I.V. Palamarchuk, T.M. Seilkhanov, Y.V. Gatalov, A.S. Fisyuk. *Synthesis* **2017**, 49, 3700

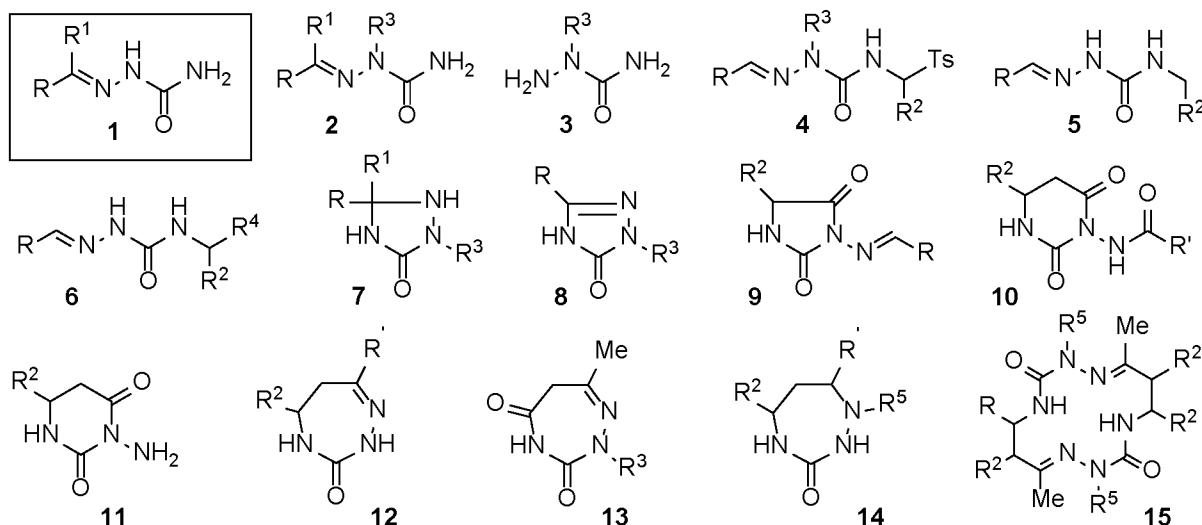
## RECENT ADVANCES IN THE CHEMISTRY OF SEMICARBAZONES

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

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

*anatshu@gmail.com*

Semicarbazones have been a topic of intense interest for more than a century and a half. To date, according to SciFinder database, about 485 thousand semicarbazones have been described in approximately 99 thousand scientific publications. The above interest is due to diverse chemical reactivity and various practically useful properties of these compounds. In continuation of our work on semicarbazones chemistry, herein we report novel and general conversions of N<sub>2</sub>,N<sub>4</sub> unsubstituted semicarbazones **1** into a large variety of acyclic **2-6** and heterocyclic polyaza compounds **7-15**.



These conversions involved alkylation at the N<sub>2</sub> nitrogen, synthesis of amidoalkylation reagents **4** followed by their reactions with various C-, H-, N-, O-, S-, and P-nucleophiles, intramolecular heterocyclizations, and miscellaneous post-synthetic modifications. Thus, 2-alkylsemicarbazones **2**, 2-alkylsemicarbazides **3**, 4-substituted semicarbazones **4-6**, 1,2,4-triazolidin-3-ones **7**, 2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-ones **8**, derivatives of 3-aminohydantoins **9**, 3-amino- and 3-acylamino-5,6-dihydrouracils **10**, **11**, various 1,2,4-triazepin-3-ones **12-14**, 14-membered cyclic bis-semicarbazones **15** and their metal complexes were prepared.

*This research was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 19-316-70006).*

# **УСТНЫЕ И СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5**

**Абдуллаева Н.М., Воскресенский Л.Г., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.**

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

Продукты алкилирования толуола изопропанолом – т-и-изопропилтолуолы (цимоловы) широко применяют для получения изо- и терефталевой кислот и крезолов. Используемые в настоящее время катализаторы типа Фриделя-Крафтса не позволяют получать смесь цимолов, обогащённых пара-изомером.

Целью настоящего сообщения являлось изучение влияние модификации высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 магнием на его физико-химические и каталитические свойства в реакции алкилирования толуола изопропанолом.

Для исследования использовали цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=45$ . Катализаторы, модифицированные 1,0–7,0 мас %  $\text{MgO}$ , получали пропиткой Н-форм цеолита раствором ацетатом магния. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4  $\text{cm}^3$  в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 250–350°C, объемной скорости подачи сырья  $2\text{ч}^{-1}$  при мольном отношении  $\text{C}_7\text{H}_8$ : i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH:H<sub>2</sub>, равном 2:1:2.

Показано, что продуктами алкилирования толуола изопропанолом на H-ZSM-5 являются бензол, цимоловы, изопропилтолуолы, алифатические углеводороды C<sub>5+</sub> и алкилароматические углеводороды C<sub>8+</sub>.

Установлено, что концентрация оксида магния оказывает решающее влияние на селективность продуктов реакции и распределение изомеров цимолов. Увеличение концентрации  $\text{MgO}$  в составе НЦВМ до 3,0 мас. % приводит к существенному снижению побочных продуктов, возрастанию селективности по цимолам (61,6–64,5 %) и увеличению содержания п-цимола в смеси цимолов до 64,3 %. Увеличение концентрации модификатора до 5,0 мас. % приводит к существенному возрастанию селективности по п-цимолу до 70,8 %. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора в цеолите не приводит к росту селективности по п-цимолу.

Установлено, что селективность алкилирования толуола изопропанолом и возрастание п-селективности по отношению к п-цимолу обусловлено существенным снижением концентрации сильных бренстедовских кислотных центров и уменьшением объема пор цеолита в результате модификации

## **РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИОНИТАМИ**

**Аббасов А.Д., Мамедова Ф.С., Аскерова М.Н., Мамедова С.И.**

*Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана*

*ada.nat.res@mail.ru*

Оценены равновесные и кинетико-термодинамические показатели сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов ионитами различными функциональными группами-Duolite C 467(аминофосфоновая), Dowex M4195 (бис-пиколиламинные) и Amberlite IRC 748 (иминодиуксусная). Исследованы изотермы сорбции в области концентраций 0,25-2,50 г  $\text{Me}^{2+}$ /л. Наибольшая сходимость экспериментальных данных с расчетными получена с помощью линеаризованного уравнения Лэнгмюра. В результате анализа кривых были определены параметры уравнений основных моделей изотерм сорбции (модели Лэнгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петersonа), описывающих извлечение ионов металлов указанными сорбентами. На основании значения параметра, входящего в уравнение Фрейндлиха, составлен ряд сродства для изученных сорбентов. Сродство ртути(II) и меди(II) к поверхности Amberlite IRC-748 намного больше, чем сродство остальных ионов. Наоборот сродство свинца(II) к поверхности Duolite C467 и Dowex M4195 больше, чем меди(II) и других ионов. Установлено, что сорбция исследуемых ионов на изученных сорбентах наилучшим образом описывается моделью Лэнгмюра. Рассчитаны коэффициенты диффузии изученных ионов исследуемыми ионитами с различными диаметрами гранул в растворах различной концентрации. Во всех случаях коэффициенты диффузии ионов меди значительно выше соответствующих значений для других ионов. Значения энергии активаций, прямолинейная зависимость степени обмена от  $t^{1/2}$ , а также данные об уменьшении скорости обмена с ростом диаметра зерен сорбентов свидетельствует о внутридиффузационной кинетике. Энталпия процессов определялась отношением выделившегося количества теплоты к количеству сорбированных ионов. Процессы поглощения ионов в исследуемом интервале концентраций экзотермичны и характеризуются падением экзотермичности по мере поглощения ионами. Процессы сопровождаются отрицательным изменением энтропии, которое минимально при 318-328К. Полученные данные подтверждают тенденцию уменьшения энтропии при возрастании избирательности сорбции. Проверка технологической схемы извлечения этих ионов из производственных вод в лабораторном масштабе показала эффективность очистки растворов от изученных ионов до санитарных норм и получения соответствующих соединений марки "чистая". Результаты работы дают возможность рекомендовать Amberlite IRC-748 и Duolite C467 для сорбции этих ионов и возможность создания замкнутого цикла по воде.

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЭРОСИЛА НА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Аверкина А.С., Шамсутдинов А.Ш., Вальцифер В.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*Anastasiya.Av11@yandex.ru*

Иодид серебра – наиболее известный реагент для конденсации атмосферной влаги, но его широкое применение в качестве зародышеобразователя ограничивается стоимостью. Применение гибридных порошковых материалов позволит снизить стоимость реализации процесса осаждения атмосферной влаги, что в свою очередь повысит возможность их использования на локальных территориях (порты, аэродромы, транспортные узлы).

Способ получения гибридного порошкового материала заключается в проведении химической реакции, приводящей к образованию кристаллического иодида серебра, в присутствии химически инертного диоксида кремния.

В данном исследовании отмечено влияние количества аэросила (марка «Aerosil 380») на текучесть гибридного порошкового материала. При этом установлено, что повышение доли аэросила в составе гибридного порошкового материала способствует повышению значения функции текучести (табл. 1). Повышение значения функции течения позволяет обеспечить повышение эффективности распыления гибридных порошковых материалов.

Таблица 1. Результаты измерения реологических параметров на FT4 Powder Rheometer

<b>Образец</b>	<b>Когезия, кПа</b>	<b>Функция течения ff</b>
100 % $SiO_2$ – 0 % $AgY$	0,200	36,5
95 % $SiO_2$ – 5 % $AgY$	0,254	29,2
75 % $SiO_2$ – 25 % $AgY$	0,414	15,7
50 % $SiO_2$ – 50 % $AgY$	0,515	12,3
25 % $SiO_2$ – 75 % $AgY$	0,631	10,9
0 % $SiO_2$ – 100 % $AgY$	0,759	8,7

Примечание: состояние порошка при  $ff > 10$  – свободно текучий.

# АЛКОГОЛИЗ БИНОРА-S $\alpha,\omega$ -ДИОЛАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ \cdot [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

Калимгулова И.М.<sup>1</sup>, Аминов Р.И.<sup>2</sup>, Хуснудинов Р.И.<sup>1,2</sup>

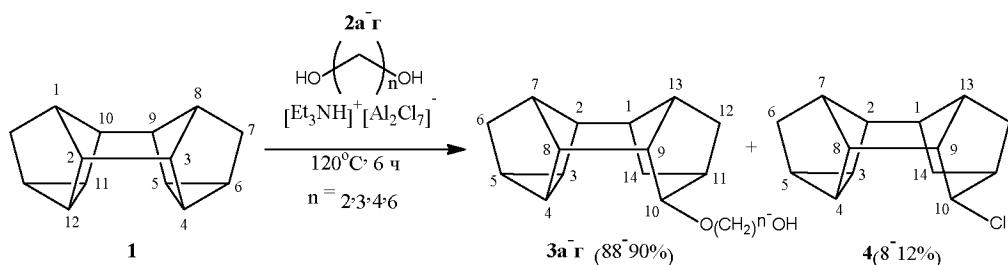
<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа

<sup>2</sup>ФГБУН Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

*rishaminov@gmail.com*

В настоящее время в синтетической практике активно используются алюминатные ионные жидкости (ИЖ). ИЖ представляют собой соли, состоящие из органического катиона и неорганического (или органического) аниона с низкими температурами плавления (ниже 100°C). Этот класс соединений обладает уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым они нашли применение в качестве катализаторов изомеризации алканов, алкилирования, ацилирования по Фриделю-Крафтсу, гидрирования и др.

В настоящей работе впервые установлено, что ионная жидкость  $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ \cdot [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  активно катализирует алкоголяз гептацикло[8.4.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>11,13</sup>]тетрадекана (бинора-S) **1**  $\alpha,\omega$ -диолами **2а-г** с образованием 10-экзо- $\omega$ -гидроксикарбоксигексацикло[9.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадеканов **3а-г**. Реакция проходит путем региоизбирательного раскрытия C<sup>4</sup>-C<sup>5</sup>-связи циклопропанового кольца бинора-S в условиях: 120°C, 6 ч, при мольном соотношении [1]:[R(OH)<sub>2</sub>]:[ИЖ]=[10]:[10]:[1]. Кроме эфиров **3а-г**, в реакционной массе присутствует 10-экзо-хлоргексацикло[9.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан **4** (выход 8%) – продукт взаимодействия бинора-S с HCl, содержащийся в составе катализатора.



Соединения **3а-г** и **4** выделены в индивидуальном виде колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  (элюент – петролейный эфир:этилацетат = 10:1). Строение эфиров **3а-г** доказано на основании данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  эфиров **3а-г** имеются характеристические сигналы при 3.35-3.27 м.д., принадлежащие протонам при  $-\text{CH}_2\text{O}$ -группы. А протоны  $\text{CH}_2\text{OH}$  группы резонируют при 3.51-3.47 м.д. Сигнал при 3.61-3.59 м.д. принадлежит гидроксильной группе. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **3а-г** имеются характеристические сигналы  $\text{C}^{10}$ -углеродного атома при 83.19-85.46 м.д., а также сигналы углеродных атомов  $-\text{CH}_2\text{O}$  – (67.70-68.01 м.д.) и  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групп (62.77-62.94 м.д.).

# **ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Дадашева С.С., Мирзалиева С.Э., Ахмедов Э.И.

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

*n\_akhmed@mail.ru*

В настоящее время низшие олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, являющиеся важным сырьем для многих нефтехимических процессов, получают преимущественно термическим пиролизом различных видов углеводородного сырья при высоких температурах (800-850°C). В связи с этим для снижения температуры процесса и повышения выхода олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, одним из перспективных направлений является проведения процесса пиролиза углеводородного сырья в присутствии катализаторов. Учитывая уникальные свойства ВК-цеолитов в последние годы ведутся исследования в области разработки катализаторов для процесса пиролиза углеводородного сырья. Целью настоящего сообщения являлось изучение закономерностей термокаталитического превращения газоконденсата на модифицированных бицеллитных катализаторах на основе высококремнеземного цеолита типа пентасила и природного морденита.

В качестве исходного применяли природный морденит Чананабского месторождения (Азербайджан) с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9.6 и цеолит типа ЦВМ с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=33. Процесс приготовления пропиточных образцов (Zn-H-морденит, Zn-HЦВМ) состоял из стадий декатионирования, пропитки декатионированного цеолита растворами оксалата цинка, грануляции со связующим Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сушки, прокалки. Количество введенного модификатора Zn составляло 1,0 мас.%.

Каталитические опыты проводили при температуре 550–650°C с 10 мл катализатора с объемной скоростью подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>. На оптимальном бицеллитном катализаторе состава (мас. %): 45 -Zn-H-морденит; 30 – Zn-H-пентасил; 25 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучали превращение газоконденсата. Показано, что при 650°C при превращении газоконденсата на бицеллитном катализаторе не прошедшем ТПО выход газа составляет 83,3%, а выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на пропущенное сырье – 46,7%, ароматических углеводородов – 58,5%. При оптимальных условиях ТПО (700°C, 3 ч) выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> возрастает до 53,1 мас.%, а содержание ароматических углеводородов в катализате снижается до 18,8%. На основании проведенных исследований показано, что добавка Zn-H-морденита к цеолиту Zn-H-пентасил и последующая ТПО указанной бицеллитной каталитической системы повышает его стабильность, способствует увеличению селективности по олефинам C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, а также позволяет регулировать состав продуктов термокаталитического превращения углеводородного сырья.

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

Бабаева Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И.

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

*azeri09@mail.ru*

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения продуктов нефтехимической промышленности, может стать вовлечение в переработку метанола. Исследования последних лет показали также возможность каталитической ароматизации метанола протекает в присутствии различных каталитических систем, среди которых наиболее эффективными считаются высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5. В связи с этим целью данного сообщения являлось исследование влияния природы и концентрации модификаторов (РЭ, Zr) на физико-химические и каталитические свойства ВК-цеолитов в процессе превращения метанола в ароматические углеводороды.

В качестве исходного использовали цеолит типа ZSM-5 с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$ . Процесс приготовления катализаторов состоял из стадий декатионирования, пропитки декатианированного цеолита растворами нитратов РЭ и  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (содержание металла в катализаторе 0,5-5,0 мас.%). Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см<sup>3</sup> в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур 350-425 °C. Объемная скорость подачи 2 ч<sup>-1</sup>.

Показано, что модификация HZSM-5 металлами, приводит к изменению каталитических свойств катализаторов. Введение 1,0 мас.% металлов в состав HZSM-5 способствует повышению активности в образовании ароматических углеводородов. При модификации Н-пентасила металлами (La, Gd, Ho, Zr) селективность катализатора в отношении образования ароматических углеводородов возрастает в следующей последовательности:



Среди исследуемых образцов наиболее высокую селективность по *n*-ксилолу проявили образцы, модифицированные лантаном и цирконием. На этих образцах селективность по *n*-ксилолу составляет 61,0-63,0%. Введение Zr и La в количестве 1,0-10,0 мас.% в состав HZSM-5 способствует повышению селективности по *n*-ксилолу и снижению выхода ксиолов. Оптимальное содержание Zr и La, при котором наблюдаются хорошие выходы ксиолов (17,0-18,0 мас.%) и высокая селективность по п-ксилолу (71,0-73,0%) соответствует 5,0 мас.%. Изменение активности и селективности ZSM-5 при его модификации вызвано снижением концентрации сильных кислотных центров и образованием новых льюисовских кислотных центров.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ D- $\pi$ -A ХРОМОФОРОВ, СОДЕРДАЩИХ АЗО-ЛИНКЕР  
И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЙ N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН**

Бакиев А.Н.,<sup>1</sup> @ Майорова О.А.,<sup>1</sup> Шкляева Е.В.,<sup>2,3</sup> Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

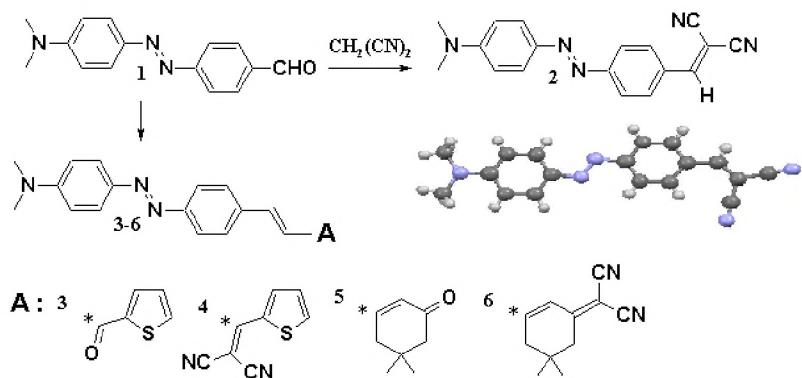
<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН,

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ),

<sup>3</sup>Естественнонаучный институт ПГНИУ

*gabashev@psu.ru*

В последние годы органические push-pull хромофоры, содержащие в своём составе, электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты, сопряженные олефиновыми, ароматическими и гетероароматическими  $\pi$ -спейсерами, привлекают внимание исследователей в качестве перспективных материалов для создания электрооптических устройств интегральной фотоники, например, – для электрооптических модуляторов. Природа донорных и акцепторных фрагментов, а также соединяющего их  $\pi$ -спейсера позволяет настраивать уровни HOMO и LUMO, уменьшать значение ширины запрещенной зоны и расширять спектр поглощения в сторону больших длин волн [1]. Часто push-pull хромофоры содержат фрагменты N,N-дизамещенных анилинов, так как это ядро является отличным донором электронов, а также потому, что к атому азота можно ввести разные заместители, которые позволяют настраивать энергетические уровни и ширину запрещенной зоны, увеличивать растворимость, а также препятствовать агрегации. В данной работе представлен синтез D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих в своем составе N,N-диметиланилиновый фрагмент, играющий роль донора электронов и сопряженный с акцепторами через диазо-группу. Исследованы спектры поглощения и флуоресценции, а также электрохимические свойства полученных хромофоров.



*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590014p\_урал\_a)*

1. L.R. Dalton et. al., Chem. Rev. 2010, 110, 25–55.

## ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОНИЯ

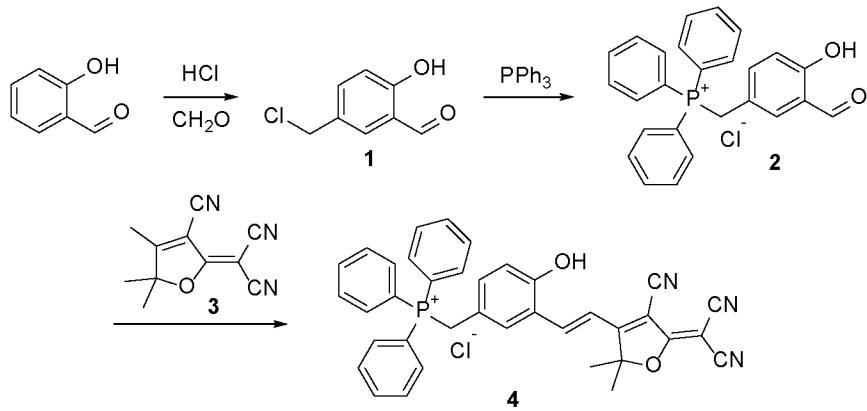
Беликов М.Ю., Липин К.В., Федосеев С.В.

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары

*belikovmil@mail.ru*

Соли фосфония относятся к достаточно подробно исследуемым объектам, что связано, например, с проявлением представителями данной группы различных видов биологической активности. Сочетание в одной молекуле фосфониевого и фотохромного структурных элементов практически не изучено. Для структур с данными фрагментами может быть реализовано обратимое изменение как физико-химических, так и биологических свойств под действием облучения.

В данной работе представлен подход к синтезу фосфониевых солей, в основе которого лежит начальное хлорметилирование салицилового альдегида действием хлороводорода и формальдегида с образованием структуры **1**. Далее соединение **1** взаимодействием с трифенилфосфином переводится в фосфониевую соль **2**, реакция которой с трицианозамещенным фураном **3** приводит к образованию конечного фоточувствительного хромофора **4**.



Выяснено, что соединение **4** проявляет фотохромные свойства в растворе. Так в ходе облучения видимым светом раствора **4** в ДМСО наблюдается обратимое снижение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 441 нм. Структура соединения **4** доказана данными  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии. Учитывая наличие активного хлорметильного фрагмента в промежуточной структуре **1** можно утверждать о перспективности синтеза на его основе широкого набора фоточувствительных фосфониевых и других, например, аммонийных солей.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кабинета Министров Чувашской Республики в рамках научного проекта № 18-43-210005 р\_а.*

# **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСАЛИВАНИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ (ETHOMEEN C/15) НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ**

Белова Д.С., Елохов А.М., Денисова С.А.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*elhalex@yandex.ru*

В последние десятилетия актуальными являются исследования связанные с поиском новых экстракционных систем, не содержащих токсичных и пожароопасных органических растворителей. Перспективными экстрагентами являются оксиэтилированные ПАВ, содержащие функциональные группы, способные к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет повысить эффективность систем на их основе.

С целью выбора оптимального высаливателя для осуществления экстракции визуально-политермическим методом произведена оценка высаливающей способности неорганических солей непереходных металлов и аммония в отношении оксиэтилированных третичных аминов (ethomeen C/15, производство Azko Nobel). Высаливающая способность хлоридов убывает в ряду  $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl} > \text{BaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{AlCl}_3$ ; а высаливающая способность солей натрия изменяется в ряду  $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{NaBr} > \text{NaI}$ , причем хлориды аммония и алюминия, а также иодид натрия обладают выраженным всаливающим действием. На основании полученных данных установлено, что лучшими высаливателями для ethomeen C/15 при температурах близкой к комнатной являются соли многоосновных кислородсодержащих кислот, а при более высокой температуре – хлориды щелочных металлов.

Для оценки экстракционных возможностей изучено распределение ряда органических комплексообразующих реагентов в системах ethomeen C/15 – вода и  $\text{NaCl}$  – ethomeen C/15 – вода при 60°C. Установлено, что коэффициент распределения органических реагентов зависит от их гидрофильности и содержания воды в экстракте. Чем выше гидрофильность распределяемого вещества, тем ниже его коэффициент распределения. Однако, вследствие высокой высаливающей способности  $\text{NaCl}$  коэффициенты распределения гидрофобных реагентов в системе  $\text{NaCl}$  – ethomeen C/15 – вода выше в системе ethomeen C/15 –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность использования систем на основе оксиэтилированных третичных аминов для экстракции.

# **ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ СОЛЬВЕНТНОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

Магомедов Р.Н.<sup>1,2</sup>, Джумамухамедов Д.Ш.<sup>1,2</sup>, Богданова А.А.<sup>1,2</sup>, Припахайло А.В.<sup>1</sup>,  
Марютина Т.А.<sup>1,2</sup>, Шамсуллин А.И.<sup>3</sup>, Айнуллов Т.С.<sup>3</sup>, Губайдуллин Ф.Р.<sup>3</sup>, Татьянина О.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт  
(государственный университет), Долгопрудный*

<sup>2</sup> *ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым  
полезным ископаемым», Долгопрудный*

<sup>3</sup> *ПАО «Татнефть» имени В.Д. Шашина, Татарстан, Альметьевск  
*bogdanova\_aa@cet-mipt.ru**

С целью повышения глубины переработки нефти, а также решения задач рационального использования нефтяных остатков и снижения энергоемкости производства, необходима разработка новых подходов и эффективных технологий облагораживания и переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС).

Как известно, процесс сольвентной деасфальтизации (СДА) вследствие простоты и высокой гибкости занимает важное место в переработке ТНС. Удаление асфальтенов, являющихся носителями вязкости, коксового остатка и металлов в составе ТНС, в результате процесса экстракции существенно упрощает последующую переработку нефтяных остатков и улучшает качество конечных продуктов, а также облегчает транспортировку тяжелых нефтей и природных битумов.

В данном докладе будут представлены основные результаты реализации комплексного проекта, направленного на создание топливного направления новой отечественной технологии СДА ТНС. В ходе выполнения проекта был проведен цикл НИОКР, позволивших разработать новый растворитель, провести моделирование и оптимизацию условий, разработать проектно-конструкторскую документацию и создать проточную пилотную установку непрерывного действия для реализации и испытаний различных режимов технологического процесса.

*Технология разрабатывается при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, договор №03.G25.31.0238 от 28 апреля 2017 г. на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Разработка и создание сольвентной технологии облагораживания тяжелого нефтяного сырья» (в рамках Постановления Правительства Российской Федерации от 09 апреля 2010 года № 218).*

# СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ V(V) МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ДИМЕТИЛГИДРЗИДНЫМИ ГРУППАМИ

Брюханова М.В.<sup>1</sup>, Батуева Т.Д.<sup>2</sup>, Щербань М.Г.<sup>1</sup>, Кондрашова Н.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

<sup>2</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*MashytaBruhanova@mail.ru*

Ванадий активно используется в металлургической промышленности в качестве компонента, улучшающего физико-химические свойства сплавов. Наиболее перспективен сорбционный метод, основанный на концентрировании ванадия сорбентами, модифицированными комплексообразующими агентами [1].

Нами исследовано сорбционное извлечение V (V) мезопористым кремнезёром, полученным методом темплатного синтеза, модифицированным N,N'-диметилгидразидами на основе фракций трет-карбоновых кислот Versatic  $\text{CH}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{CC(O)OH}$ .

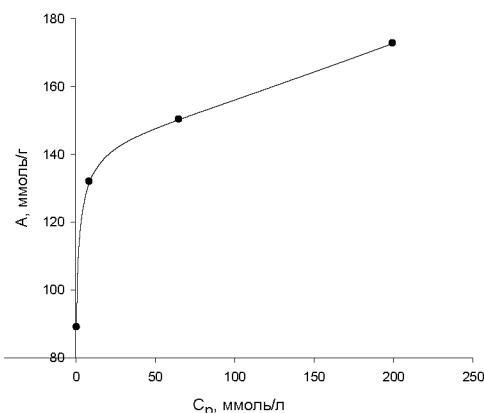


Рис.1. Изотерма адсорбции ионов V (V) модифицированным сорбентом

В отличие от носителя, созданный силикатный композит проявляет высокую сорбционную активность в отношении ионов V (V). Изучено влияние внешних условий на процесс извлечения (температура и pH), кинетика процесса. Установлено, что процесс адсорбции сопровождается образованием химических связей. Изотерма адсорбции (рис.1) подчиняется уравнению Фрейндлиха для энергетически неоднородного сорбента.

1.Nway Shwan Oo, Трошкина И.Д., Аye Min, Шиляев А.В. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 2. С.42-47.

## **СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИМПРЕГНАТАМИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ**

Вацуря Ф.Я., Тарганов И.Е., Субботина И.А., Шляпникова А.А., Жукова О.А.,  
Трошко И.Д.

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

*vatsura\_aye@mail.ru*

Комплексная переработка минерального сырья с относительно низким содержанием рения, одного из наиболее редких элементов периодической системы, включает операции сорбции с использованием ионообменных смол.

Для повышения селективности и скорости извлечения рения могут быть использованы импрегнаты, содержащие нанесенные на твердую поверхность носителя экстрагенты.

Цель работы – извлечение рения сорбентами такого типа на основе вторичных и третичных аминов из сернокислых растворов.

В качестве экстрагентов для сорбции рения использовали вторичный амин – дизододециламин (ДИДА) и третичный амин – триоктиламин (ТОА). Экстрагенты наносили на гранулированный макропористый стирол-дивинилбензольный сополимер.

Импрегнаты на основе ТОА были получены в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, на основе ДИДА – в Акционерном обществе «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО ВНИИХТ) (разработчик Балановский Н.В.).

Сорбцию рения осуществляли в статических и динамических условиях. Определение параметров извлечения рения проводили при варьировании концентраций кислот и солей, температуры, соотношения сорбента к раствору, скорости пропускания через колонку.

Определены равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции рения. Рассчитаны константы равновесия. Линеаризацией уравнений кинетических моделей получены константы скорости рения, коэффициенты его диффузии, кажущаяся энергия активации. Высказаны предположения о механизме сорбции рения импрегнатами.

В статических условиях проведены циклические испытания эксплуатационной устойчивости импрегнатов. Оценены потери подвижной фазы экстрагента в процессе эксплуатации.

## **МОДИФИКАЦИЯ ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ ПРОИЗВОДНЫМИ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ**

Веремеева П.Н., Зaborova O.B., Grishina I.V., Palyulin V.A.

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

*alimeriya@yandex.ru*

Нанотехнологические подходы в доставке лекарств включают большое разнообразие применяемых форм, главным образом, это системы, основанные на липидных микроэмulsionях, полимерных наночастицах, липосомах, полимерных мицеллах. Липосомы нетоксичны, биодеградируемые, пригодны для инкапсулирования как гидрофильных, так и гидрофобных веществ, однако недостатком использования традиционных липосомальных систем является отсутствие контроля за высвобождением биологически активного вещества. Для решения данной проблемы в состав липосом вводят стимул-чувствительные компоненты, обладающие способностью отвечать на изменения внешних факторов – температура, pH среды, комплексообразование, излучение и тп.

Перспективными соединениями для модификации липосом, как нами показано в текущих исследованиях, являются производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана. Ранее было показано, что его производные с двумя алкильными радикалами при атомах азота в нейтральной или слабо-щелочной среде принимают конформацию кресло-ванна (КВ), а в кислой среде или при образовании комплексов с дикатионами – конформацию кресло-кресло (КК) с другой ориентацией заместителей, то есть могут быть своеобразными молекулярными переключателями при встраивании в липидный бислой. Были разработаны методы синтеза амфифильных N,N'-диалкил, N,N'-диацил, N,N'-сульфонил 1,5-дизамещенных производных биспидина, подобраны параметры их встраивания в липидный бислой и изучены физико-химические параметры полученных наноконтейнеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00591.*

1. Veremeeva P.N., Bovina E.M., Grishina I.V., Lapteva V.L., Palyulin V.A., Zefirov N.S. // Mendeleev Commun., 2018. V. 28. P. 25–26.
2. Veremeeva P.N., Lapteva V.L., Palyulin V.A., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A., Zefirov N.S. // Tetrahedron, 2014. V. 70. No 5. P. 1408–1411.

# ДВА СПОСОБА ГЕНЕРИРОВАНИЯ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ *N,N*-ЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНИМИНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

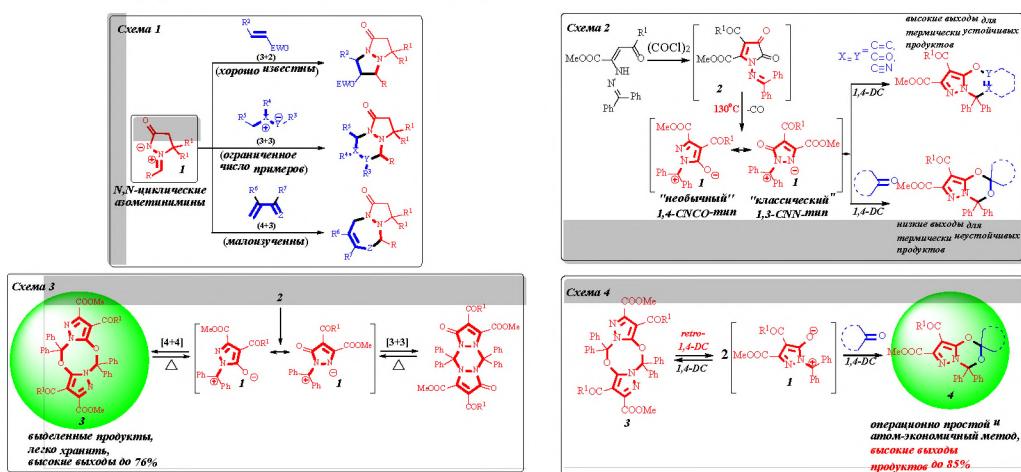
Виговская В.А., Масливец А.Н.<sup>®</sup>

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*koh2@psu.ru*

*N,N*-циклические азометинимины **1** являются чрезвычайно важными реагентами, находящими свое применение в синтезе различных азотсодержащих гетероциклов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения азометиниминов хорошо известны, в то время как [3+3] и [3+4] циклизации с их участием исследованы всего на нескольких примерах и представляют интерес для химиков-синтетиков [1] (*Схема 1*).

Нами разработаны два эффективных способа генерирования *N,N*-циклических азометиниминов **1**, каждый из которых обладает определенными преимуществами и недостатками. Однореакторный термолиз 1-[*(диарилметилиден)амино*] замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов **2** позволяет сократить общее время эксперимента, однако, возможен только при температурах выше 130°C (*Схема 2*) [2]. Необычная [4+4]-димеризация азометиниминов **1**, генерируемых в ходе термолиза 1*H*-пиррол-2,3-дионов **2**, впервые привела к получению выделяемых дипиразолодиоксацизоинов **3** (*Схема 3*). Последние, в свою очередь, термически неустойчивы и при нагревании выше 80°C полностью разлагаются до исходных азометиниминов **1**. Данный способ генерирования прост и удобен, атом-экономичен и позволяет получать спиропиразоло[5,1-*d*][1,3,5]диоксазины **4** с высокими выходами, синтез которых однореакторным способом является менее эффективным (*Схемы 2, 4*).



1. Can Li et al. Org. Lett. 2019, 21, 598.
2. V.E. Zhulanov, et al. RSC Advances. 2016, 93, 90239.

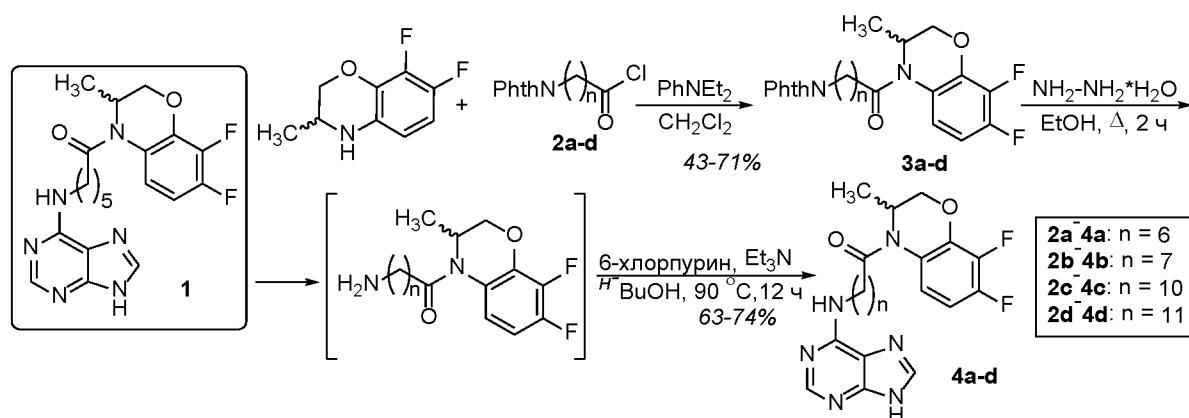
# СИНТЕЗ N-[ $\omega$ -(ПУРИН-6-ИЛ)АМИНОАЛКАНОИЛ] ПРОИЗВОДНЫХ (RS)-3,4-ДИГИДРО-3-МЕТИЛ-7,8-ДИФТОР-2H-[1,4]БЕНЗОКСАЗИНА

Воздвиженская О.А., Мусияк В.В., Левит Г.Л., Краснов В.П.

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

*oavozdv@ios.uran.ru*

Разработка методов синтеза новых соединений, проявляющих биологическую активность, является важной задачей медицинской химии. Ранее мы синтезировали конъюгат пурина **1**, содержащий фрагмент (RS)-3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2H-[1,4]бензоксазина и обладающий высокой активностью в отношении вируса простого герпеса первого типа [1]. В связи с этим, возник интерес к модификации его структуры путем изменения длины линкерного фрагмента. Предварительные данные показывают, что соединения с меньшей длиной линкера активности не проявляют. В настоящей работе получены конъюгаты, содержащие фрагменты 7-аминогептановой, 8-аминооктановой, 11-аминоундекановой и 12-аминододекановой кислот.



Ацилирование (RS)-3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2H-[1,4]бензоксазина хлорангидридами кислот **2a-d** в дихлорметане в присутствии диэтиламилина приводило к соответствующим фталоилпроизводным **3a-d**; последующее удаление фталоильной группы приводило к соответствующим аминам, которые без выделения вводили в реакцию нуклеофильного замещения хлора в 6-хлорпурине с образованием конъюгатов **4a-d** – гомологов соединения **1**. Полученные производные пурина могут рассматриваться в качестве потенциальных противовирусных агентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-13-00231).*

1. В.В. Мусияк, Г.А. Галегов, В.Л. Андронова, В.П. Краснов, Г.Л. Левит, Д.А. Груздев, Е.Н. Чулаков, В.Н. Чарушин, Патент РФ 2644351 (2016).

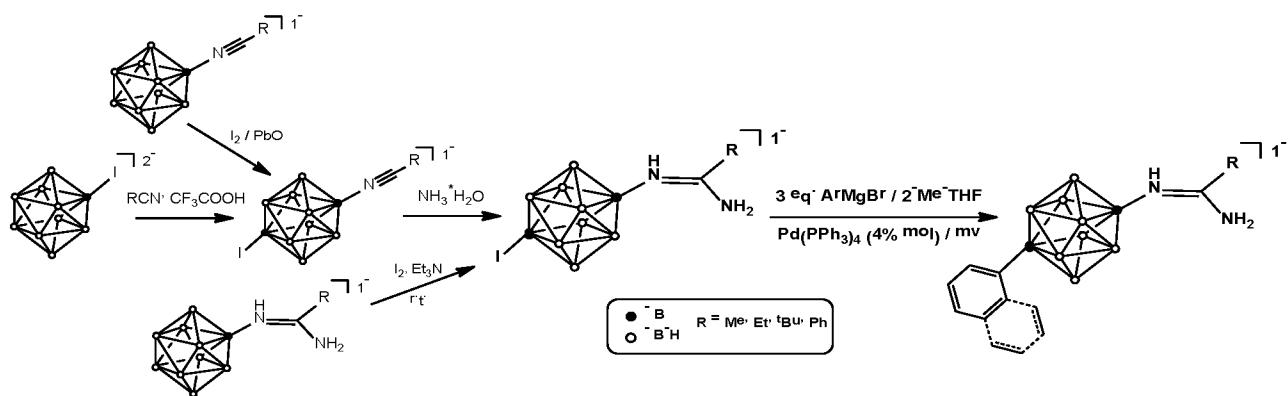
# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТОВ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

ИОНХ РАН, Москва, veravoinova@rx24.ru

В ходе исследования получен ряд амидин-иодо-клизо-декаборатов, и проведено последующее исследование их реакционной способности в условиях палладий-катализируемого кросс-сочетания.

Введение положительно заряженных экзо-полиэдрических заместителей в борный остов изменяет общий заряд системы и распределение электронной плотности в замещённых клизо-декаборатах, что существенно влияет на реакционную способность подобных соединений в условиях последующих процессов кросс-сочетания. В качестве групп, понижающих заряд системы, в борный кластер могут быть введены нитрилиевые группы и их модифицированные формы. В условиях реакции Кумада использование анионов  $[ee\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{I}(\text{NCR}')]^{1-}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{'Bu}, \text{Ph}$ ) не представляется возможным в силу электрофильного характера нитрилиевой группы. Поэтому нами был получен ряд амидин-иодо-клизо-декаборатов общей формулой  $[ee\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{I}(\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{R}')]^{1-}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{'Bu}, \text{Ph}$ ). Подобные замещённые клизо-декабораты второго поколения могут быть получены как исходя из иодо-клизо-декаборатов, так и при использовании в качестве стартового синтона незамещённых амидинов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{R}'')]^{1-}$  или нитрилиевых производных клизо-декаборатного аниона.



На следующей стадии дизамещённые производные клизо-декаборатного аниона вводили в реакцию палладий-катализируемого кросс-сочетания с реагентами Гриньяра в среде эфирных растворителей для избежания побочных процессов окисления.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке РФФИ (19-03-00218\_a) и Совета по грантам Президента РФ НШ-2845.2018.3.

**ИОННЫЙ ОБМЕН НА БАЗЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ФОСФАТОВ  
МЕТАЛЛОВ, ОСЛОЖНЕННЫЙ ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ, И ЕГО  
ПРОЯВЛЕНИЕ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

Вольхин В.В., Кузнецова Ю.В., Леонтьева Г.В.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*vvv@pstu.ru*

Кристаллогидраты фосфатов металлов широко представлены в природных и техногенных системах и, участвуя в различных ионообменных процессах, способны изменять свой состав, структуру и свойства, включая растворимость в воде. Соответственно изменяется их роль в окружающей среде – возможно включение в природный круговорот веществ, но происходит также поступление в твердофазные отходы и сточные воды, накопление в поверхностных водоемах, поступление в подземные воды. При этом нерационально расходуются ресурсы фосфора и других ценных элементов, и возникает проблема их ресурсосбережения на основе рециклов.

Образование кристаллогидратов является типичным для фосфатов, включающих Mg, Ca, Na, K и N ( $\text{NH}_4^+$ ). В их структуре полиэдры типа  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}, \text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  образуют трехмерные сетки, слои, цепочки или их комбинации с участием водородных связей, включая молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , или мостиковые связи Р-О-Р. Учитывая различие энергии химических связей в фосфатах, можно прогнозировать переходы от термодинамически менее устойчивых структур к более устойчивым и пути целенаправленного управления обратимыми фазовыми превращениями, что становится инструментом для решения задачи рецикла фосфатов.

Как кристаллические вещества кристаллогидраты фосфатов металлов обладают низкими значениями коэффициента диффузии ионов в твердой фазе,  $\bar{D}_{(25^\circ\text{C})} = (6.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Поэтому управление кинетикой ионного обмена с их участием базируется на регулировании условий для осуществления механизма растворения-осаждения. Нами разработан также синтез фосфатов, например струвита,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в метастабильном состоянии с последующей перекристаллизацией в ходе обменной сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . При проведении сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  осуществляется переход структуры типа струвита в либетенит,  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ , и при поглощении ионов  $\text{Pb}^{2+}$  – в хлоропироморфит,  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ . Многочисленные эксперименты показали, что термодинамически более стабильные структуры фосфатов металлов образуются при их обработке в водных средах при нагревании.

**ПРОИЗВОДНЫЕ СРУН КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО СВЯЗИ С-Н: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДЛЯ АЛКАНОВ**

Гаджиев О.Б.<sup>1</sup>, Игнатов С.К.<sup>2</sup>, Nikonov G.I.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*НИИХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

<sup>2</sup>*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

<sup>3</sup>*Brock University, Ontario, Canada*

Гетерогенные химически привитые катализаторы на основе металлорганических фрагментов соединений рутения и гомогенные катализаторы на основе стерически затрудненных соединений рутения проявляют высокую активность и селективность в реакциях дейтерирования различных субстратов. Представлено изучение на уровне теории B3LYP/Ru(Lanl2DZ)+P(Lanl2DZdp)+C<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O(6-311++G(d,p) каналов реакций окислительного присоединения CH<sub>4</sub> (модельная система [1]), алканов (включая н-гексан) и циклоалканов для различных катализитических систем на основе фрагмента CpRuH [1], которые могут быть получены для CpRuH<sub>3</sub>PM<sub>3</sub> и CpRuH<sub>3</sub>OPM<sub>3</sub>, соответствующих экспериментальным CpRuH<sub>3</sub>PiPr<sub>3</sub> и CpRuH<sub>3</sub>OPiPr<sub>3</sub> в растворе бензола. Действительно, для триметилфосфин-лиганда можно рассмотреть путь с заменой лиганда на фосфиноксид:



Для CpRuH-OPM<sub>3</sub> энергии активации анализов реакции с CH<sub>4</sub> увеличилась при сравнении с аналогичными каналами реакции для CpRuHPM<sub>3</sub>, составив 22.11 и 14.36 ккал/моль относительно изолированных реагентов. Активация катализатора по механизму элиминирования H<sub>2</sub> требует 16.58 ккал/моль. Топология фрагмента ППЭ, соответствующего реакции с CH<sub>4</sub>, установленная ранее [1], подтверждена. Обнаружен единственный высокоэнергетический канал реакции на триплетной ППЭ. Точек вырождения синглетной и триплетной ППЭ в канале реакции не найдено. Конические пересечения не обнаружены. Для CpRuHPM<sub>3</sub>, CpRuH, CpRuH...C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и CH<sub>4</sub> пути реакций уточнены на уровне теории CCSD(T)/def2-TZVPD. Рассчитанные относительные константы скорости хорошо согласуются с определенными экспериментально.

*Проект выполнен при поддержке РФФИ (грант 17-03-00912 А).*

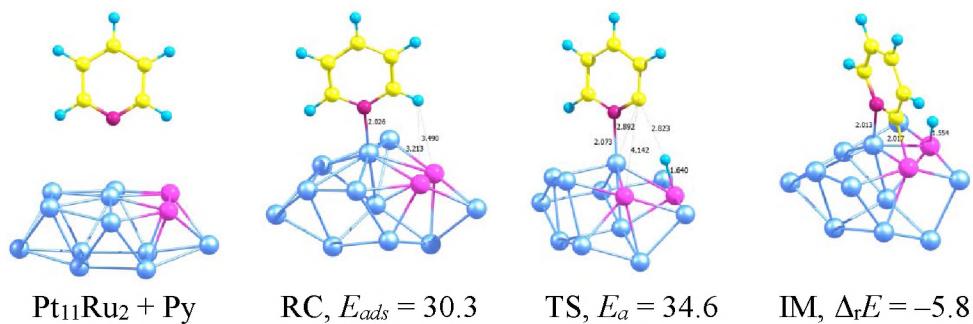
1. S.G. Lee, S.I. Gorelsky, G.I. Nikonov Organometallics 2013, 32, 6599–6604

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНЫЙ ГИДРИДНЫЙ ОБМЕН В АЗОСОЕДИНЕНИЯХ  
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ. DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ  
МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ**

Игнатов С.К., Гаджиев О.Б.

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

Для наночастиц рутения обнаружена высокая катализическая активность в реакциях дейтерообмена в органических соединениях, в том числе для хиральных азосоединений, когда катализатор проявляет стереоспецифичность [1]. Этот факт вызывает большой интерес как возможный путь разработки других стереоспецифичных нанокатализаторов. С целью изучения механизма реакции и причин стереоспецифичности выполнено DFT-исследование (BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)) механизма реакции гидридного обмена в пиридине, адсорбированном на кластерах Pt<sub>13</sub> и Pt<sub>11</sub>X<sub>2</sub>, X= Pt, Rh, Ru, Ni, Pd. Рассмотрены два пути реакции: синхронный, когда замещение одного из атомов H координированного реагента RC поверхностным атомом H происходит по типу S<sub>N</sub>2; и асинхронный, когда атом H реагента сначала отщепляется с образованием радикального интермедиата IM, который затем гидрируется поверхностным атомом H. Синхронный путь имеет очень высокую энергию активации, высоты активационных барьеров составляют 83–92 ккал/моль причем энергия активации  $E_a$  увеличивается в ряду Ru < Rh < Pt < Pd < Ni. В случае асинхронного механизма  $E_a$  составляет 34–49 ккал/моль, причем высота активационного барьера может быть даже ниже, чем энергия адсорбции пиридина на кластере (30–45 ккал/моль).  $E_a$  заметно зависит от природы атомов поверхности, ее наименьшая величина соответствует кластеру Pt с поверхностными атомами Ru (см. Рис., энергии в ккал/моль). Этот факт согласуется с экспериментальными данными по дейтерообмену никотина, который быстро протекает на наночастицах Ru [1].



*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-03-00912).*

1. Pieters G. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 230-234.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ *П*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТОМ И ЦИНКОМ

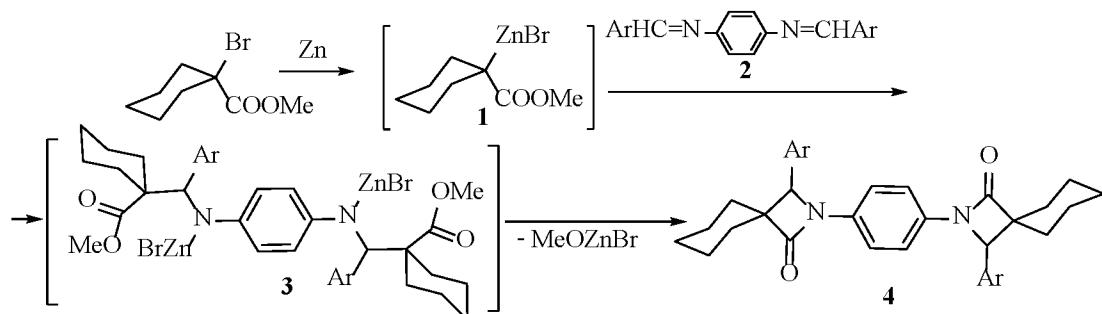
Главатских Л.А., Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А.<sup>®</sup>, Байбародских Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

*vikro@ya.ru*

Ранее было установлено, что алициклические реагенты Реформатского присоединяется к двойным связям азинов ароматических альдегидов и бис(азометинам) на основе бензидина и толидина с образованием соответствующих бис(спироазетидинонов) [1-3].

Нами было исследовано взаимодействие реактива Реформатского **1**, полученного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с азометинами ароматических альдегидов на основе *n*-фенилендиамина (**2**) и обнаружено, что при этом происходит присоединение цинкорганического реагента (**1**) к двойным углерод – азотным связям азометинов **2** с образованием интермедиатов **3**, которые вследствие атаки атома азота на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы циклизуются с выделением бромцинкметилата с образованием 2,2'-(1,4-фенилен)бис(3-фенил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов) **4**.



Строение соединений (**4**) подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края

1. Л.С. Гусев, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов. Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», 2016, Москва, РУДН, с. 111.

2. Никифорова Е.А., Байбародских Д. В., Говорушкин Л.С., Шаврина Т.В., Кириллов Н.Ф. Вестник Пермского университета. Химия. 2018. Том 8. Вып. 3. С. 272–277.

3. Никифорова Е.А., Байбародских Д. В., Шаврина Т.В., Кириллов Н.Ф. Вестник Пермского университета. Химия. 2018. Том 8. Вып. 4. С. 444–450.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ДИ- И ТРИТЕРПЕНОИДОВ

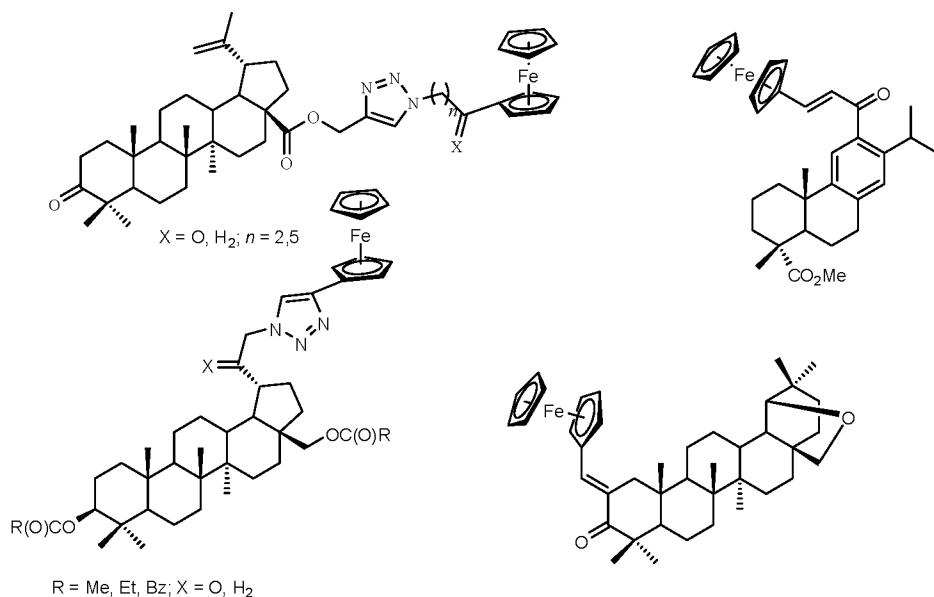
Глушков В.А.<sup>1,2</sup>, Жукова Н.К.<sup>2</sup>, Д.А. Шемякина Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет

glusha55@gmail.com

Дитерпеноиды ряда абиетана (абиетиновая, пимаровая, левопимаровая и дегидроабиетиновая кислоты) содержатся в канифоли сосновой. Тriterпеноиды лупанового ряда (бетулин и бетулиновая кислота), в свою очередь, могут быть получены из бересты практически в неограниченных количествах. Используя эти источники возобновляемого природного сырья, в лаборатории № 8 ИТХ УрО РАН проводятся работы по химической модификации ди- и тритерпеноидов с целью поиска новых соединений с цитотоксической и противораковой активностью. В докладе будут рассмотрены достижения автора в этой области за последние годы, включая введение в терпеновый фрагмент остатка ферроцена [1].



Работа выполнялась в рамках комплексной программы УрО РАН «Фундаментальные науки – медицине», № 18-7-3-4, и по госзаданию AAAA-A18-1180300790037-7.

1. В.А. Глушков, Л.В. Павлоградская, Д.А. Шемякина, Д.В. Ерошенко, И.А. Борисова, *ЖОрХ*, 2018, 54, 126-130.

# **АЗОПРОИЗВОДНЫЕ РЕЗОРЦИНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Гоголишвили В.О., Гусев В.Ю., Байгачёва Е.В.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*gogolishvili.v@itcras.ru*

С целью определения возможности использования в качестве потенциальных собирателей для флотационного обогащения руд цветных металлов 4-(фенилазо)резорцина (ФАР), 4-(o-толилазо)резорцина (ТолАР) и 4-(1-нафтилазо)резорцина (НАР) изучены их физико-химические и флотационные свойства.

Растворимость реагентов в 0.1 моль/л NaOH (моль/л; г/л): ФАР –  $8.64 \cdot 10^{-2}$ ; 18.51, ТолАР –  $9.14 \cdot 10^{-2}$ ; 20.87. Следовательно, их растворимость достаточна для приготовления растворов, используемых во флотационных процессах.

Определена константа кислотной диссоциации ФАР ( $pK_{a1} = 6.38 \pm 0.03$ ;  $pK_{a2} = 12.10 \pm 0.08$ ). Полученные значения свидетельствуют о том, что в условиях флотации, протекающей в водных растворах при значениях  $pH \sim 10$ , реагенты находятся в однократно ионизированной форме.

Обнаружено, что на поверхности руды происходит хемосорбция НАР и ТолАР. Адсорбция НАР описывается с точки зрения теории Лэнгмюра, для него рассчитаны значения предельной адсорбции ( $6.78 \cdot 10^{-7}$  моль/г) и константы Лэнгмюра ( $3.71 \cdot 10^4$  л/моль). Для НАР и ТолАР рассчитаны значения констант адсорбции Генри (НАР: 0.0252; ТолАР: 0.0056 л/г).

Фотоактивность реагентов изучена на сульфидной медно-никелевой руде. Результаты сравнивались с показателями, полученными при использовании в качестве собирателя бутилксантогената калия (БКК), который в настоящее время применяется в промышленности. Для него степень обогащения для Ni – 1.70, для Cu – 1.91, для Co – 1.70. ФАР, НАР, ТолАР обладают примерно одинаковыми флотационными свойствами. Степень обогащения у них хуже, чем у БКК, и находится в интервале 1.45-1.67. При использовании смеси БКК:реагент (1:1) значительно возросли обогатительные свойства производных резорцина: у НАР, ФАР и ТолАР степень обогащения Ni, Cu, Co лежит в интервалах 1.61-1.80, 1.93-2.05 и 1.68-1.91 соответственно. Они находятся либо на уровне БКК, либо, в случае НАР, превосходят его.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-03-00727 а).*

# **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ГИДРОКСИКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ХИРАЛЬНОМ АДСОРБЕНТЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ**

Гоголишвили О.Ш., Решетова Е.Н.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*otar5993@mail.ru*

Гидроксикарбоновые кислоты (ГК), представляющие собой один из важнейших классов хиральных соединений, являются структурными единицами многих натуральных продуктов и используются в получении лекарственных препаратов. Фармакологическая активность некоторых ГК связана с действием лишь одного энантиомера, а в синтезе препаратов зачастую требуются оптически чистые ГК и их производные. Для получения оптически чистых биологически активных соединений востребован и эффективен метод ВЭЖХ на хиральных неподвижных фазах (ХНФ).

Представленная работа посвящена изучению влияния состава подвижной фазы (ПФ) на удерживание, разделение и термодинамику адсорбции энантиомеров миндальной кислоты и ее производных на ХНФ Nautilus-E ( $250 \times 4.6$  мм) с привитым антибиотиком эремомицином. В качестве ПФ использованы смеси водных ацетатных буферных растворов с этанолом в различных соотношениях и при pH от 3.33 до 7.09.

Установлено, что состав ПФ почти не влияет на энантиоселективность разделения ГК и их производных. Зависимости удерживания энантиомеров ГК от pH элюента и содержания в нем этанола имеют экстремальный характер с максимумом при pH 4.8 и минимумом при 60 об. % этанола. Максимум указывает на проявление ионообменного механизма адсорбции энантиомеров ГК, наличие минимума связано с изменением состава поверхностного слоя ХНФ при увеличении концентрации этанола в элюенте. Для эфиров миндальной кислоты выявлен иной характер зависимостей. Тепловой эффект адсорбции энантиомеров ГК и их производных снижается с увеличением доли этанола в ПФ. Характер зависимостей термодинамических величин  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от концентрации этанола в элюенте отличается для энантиомеров ГК и эфиров ГК, свидетельствуя о различии механизма адсорбции ионогенных и нейтральных соединений на ХНФ. Выявлено различие в механизме адсорбции энантиомеров ГК, имеющих противоположный порядок элюирования *S*- и *R*-энантиомеров.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-03-00053).*

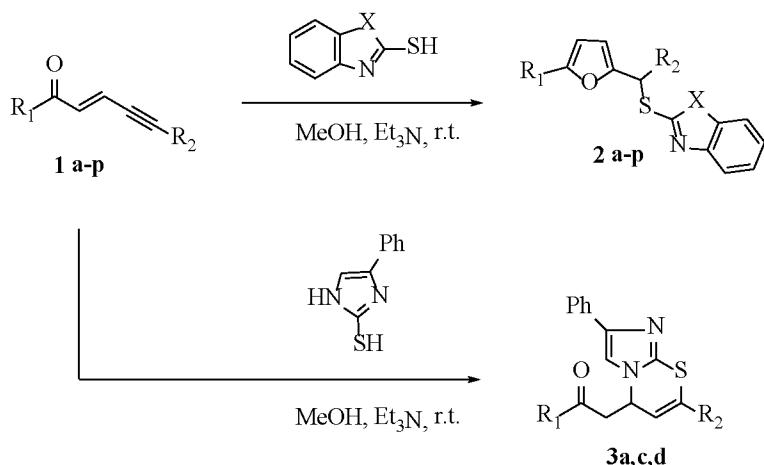
# РЕАКЦИИ ЛИНЕЙНО-СОПРЯЖЕННЫХ ЕНИНОНОВ С *N,S*-НУКЛЕОФИЛАМИ

Гусев Д.М., Затынацкий Е.А., Ховятская П.Н., Григорьева О.Б., Голованов А.А.

*Тольяттинский государственный университет*

*aleksandgolovanov@yandex.ru*

Линейно-сопряженные ениноны благодаря наличию нескольких реакционных центров являются ценными прекурсорами в синтезе гетероциклических соединений. Для получения некоторых *S*-, *O*- и *N*-содержащих гетероциклических соединений было использовано нуклеофильное тиилирование енинонов **1**. Установлено, что при взаимодействии этих кетонов с 2-меркаптобензимидазолом и 2-меркаптобензотиазолом в метаноле в присутствии Et<sub>3</sub>N при комнатной температуре образуются замещенные фураны **2**. В аналогичных условиях при взаимодействии с 2-меркапто-4-фенилимидацолом образуются соединения **3**.



**1,2** R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=Ph, X=S (**a**), R<sub>1</sub>=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=S (**b**), R<sub>1</sub>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=S (**c**), R<sub>1</sub>=4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=S (**d**), R<sub>1</sub>=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=S (**e**), R<sub>1</sub>=3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=S (**f**), R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X=NH (**g**), R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X=NH (**h**), R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X=NH (**i**), R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X=NH (**j**), R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X=NH (**k**), R<sub>1</sub>=3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=NH (**l**), R<sub>1</sub>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=NH (**m**), R<sub>1</sub>=4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=NH (**n**), R<sub>1</sub>=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=NH (**o**), R<sub>1</sub>=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph, X=NH (**p**)

**1,3** R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=Ph (**a**), R<sub>1</sub>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>=Ph (**c**), R<sub>1</sub>=4-4 R<sub>2</sub>=Ph (**d**).

В докладе обсуждаются возможные причины различной направленности енинонов **1** с нуклеофилами и перспективы применения полученных веществ на практике.

## SYNTHESES OF PYRIMIDINES WITH AN EXTENDED $\pi$ -CONJUGATION CHAIN

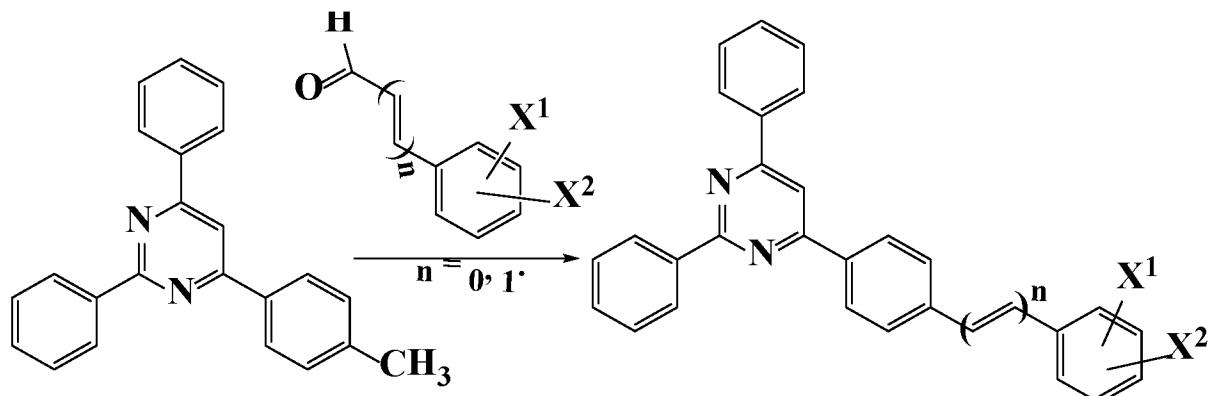
Danagulyan G.G.<sup>1, 2</sup>, Harutyunyan A.A.<sup>1, 2</sup>, Safaryan M.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Russian-Armenian University, 123 Hovsep Emin St., Yerevan 0051, Armenia;

<sup>2</sup> Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, National Academy of Sciences of Armenia, 26 Azatutyan Ave., Yerevan 0014

*gdanag@email.com*

2,4,6-Trisubstituted pyrimidines containing an extended  $\pi$ -conjugation chain were synthesized by the interaction of triaryl pyrimidines, which include a para-tolyl group in position 4, with anils. The anils themselves were obtained during the reaction in aniline or ortho-chloroaniline from the substituted in the benzene ring benzaldehydes and cinnamic aldehyde and were condensed with a tolyl group without isolation.



It should be noted that isomeric trisubstituted pyrimidines including the para-tolyl group in position 2 of the azine did not condense under the described reaction conditions, that is, did not form an extended conjugation chain and were isolated unchangeable.

Synthesis of pyrimidine-based push-pull systems that contain an extended  $\pi$ -conjugation chain in the molecule is important for the manifestation of optical absorption, emission, colorimetric and luminescent properties of the synthesized substances. They can also find application as chemosensors for nitro-containing substances.

*The work was performed at the Russian-Armenian University within the framework of grant 18-T-ID249 of thematic financing of the Republic of Armenia.*

# СИНТЕЗ ПИРАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ РЕЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПИРИМИДИНИЕВОЙ СОЛИ

Данагулян Г.Г.<sup>1,2</sup>, Аракелян М.Р.<sup>2</sup>, Данагулян А.Г.<sup>2</sup>

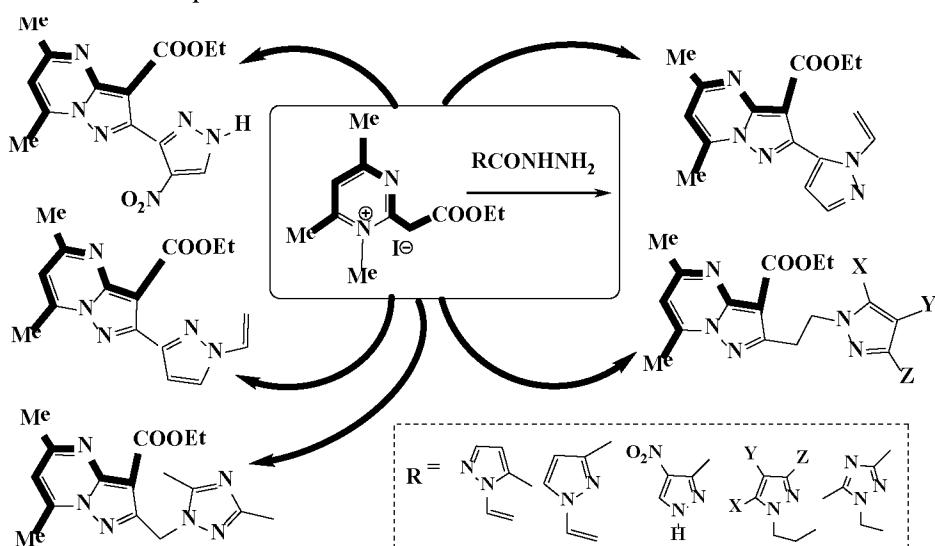
<sup>1</sup>Российско-Армянский университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии

Национальной академии наук Республики Армения

gdanag@email.com

Путем ранее обнаруженной в нашей лаборатории [1, 2] рециклизации пиридиновых солей под действием гидразидов карбоновых кислот, реакцией йодида этилового эфира 1,4,6-триметилпиридин-2-илуксусной кислоты с гидразидами азолил-замещенных карбоновых кислот синтезированы новые конденсированные пиразолиновые системы – труднодоступные иными путями полизамещенные пиразолил- и триазолилпроизводные пиразоло[1,5-а]пиридинина. Перегруппировка сопровождается нуклеофильной атакой атома азота гидразида, раскрытием пиридинового кольца и замещением N-метильной группы исходной соли фрагментом гетероароматического гидразида, с последующей циклизацией пиразольного кольца и образованием конденсированной системы.



Исследование выполнено в рамках субсидии МОН РФ исследовательской деятельности Российско-Армянского университета.

1. Danagulyan G.G., Tadevosyan D.A., Tamazyan R.A., Panosyan G.A., Chem. Heterocycl. Compd. **2006**, 42, 233.
2. Данагулян Г.Г., Туманян А.К., Аттарян О.С., Данагулян А.Г., Чупахин О.Н. Хим. журн. Армении **2014**, 67(1), 85.

## THE SYNTHESIS OF PYRIMIDINES BASED ON 2-ACETYLCYCLOPENTANONE

Danagulyan G.G.<sup>1,2</sup>, Boyakhchyan A.P.<sup>2</sup>, Georgyan T.E.<sup>1</sup>, Danagulyan A.G.<sup>2</sup>

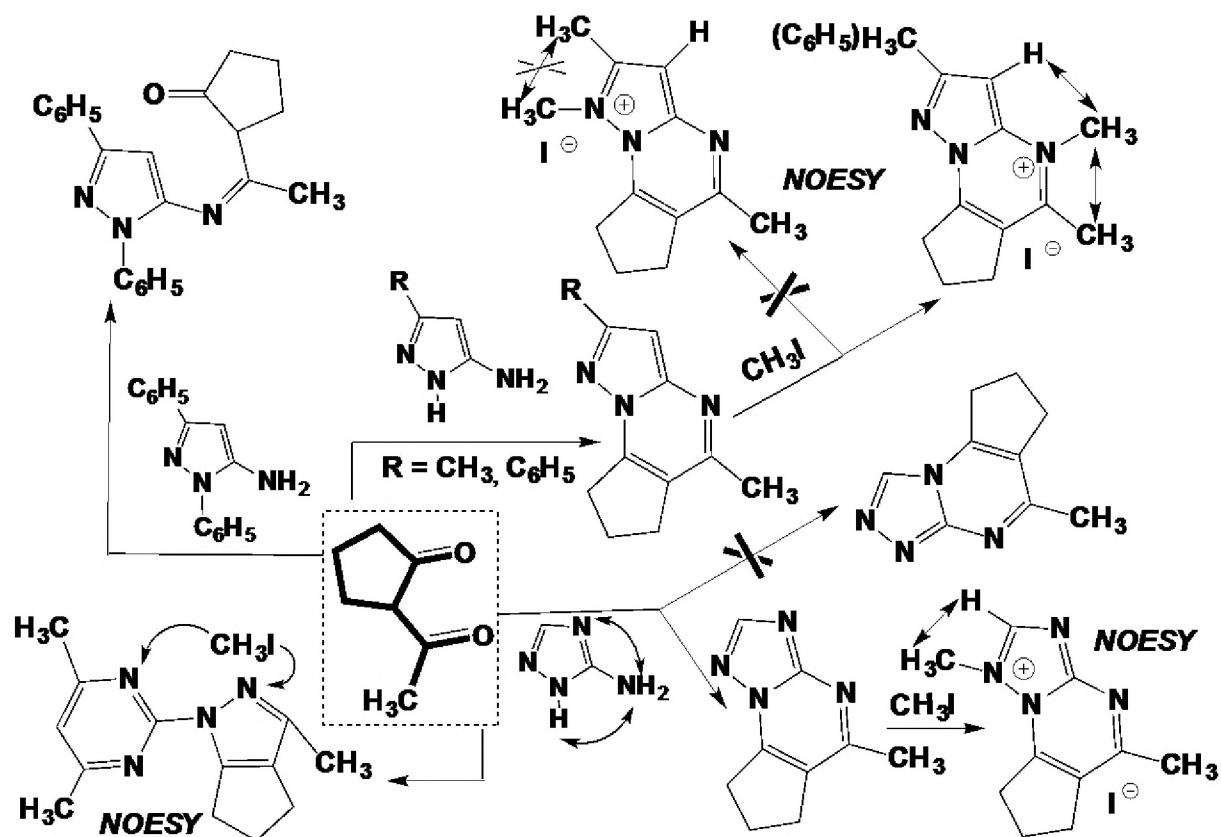
<sup>1</sup> Russian-Armenian University, 123 Hovsep Emin St., Yerevan 0051, Armenia;

<sup>2</sup> Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, National

Academy of Sciences of Armenia

gdanag@email.com

The synthesis of various heterocycles based on 2-acetylcylopentanone, in particular, new derivatives of pyrazole, pyrimidine and condensed systems of pyrazolo[1,5-a]pyrimidine and 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine has been studied.



The structure of the synthesized compounds in some cases was proved by the NOESY NMR spectroscopy technique, due to the observed Nuclear Overhauser Effect.

*The research was carried by the funds allocated under the subsidy of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation to finance research activities at Russian-Armenian University.*

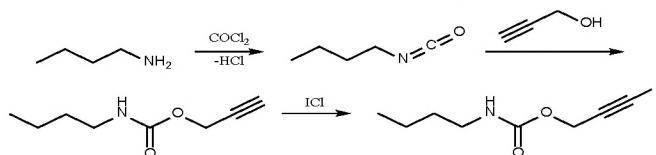
## БЕСФОСГЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЙОДОКАРБА

Дашкин Р.Р., Мантров С.Н., Гафуров Х.Х.

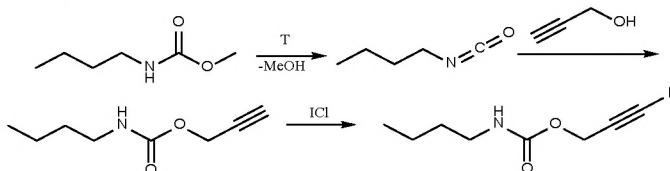
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

*ratmir@engchem.ru*

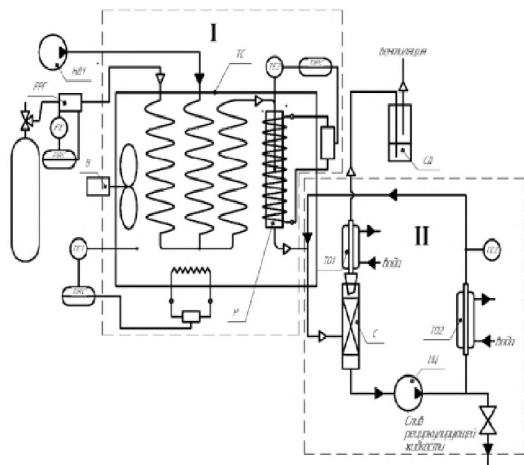
3-Йод-2-пропинил-н-бутилкарбамат, также известный как йодокарб, является признанным в международной практике консервантом, широко использующимся в производстве красок, адгезивов, холстов и бумажных покрытий, а также в ряде средств парфюмерно-косметической продукции. Основной промышленный метод получения йодокарба включает в себя использование токсичного фосгена, что налагает трудности в хранении и в процессе производства, а также риски связанные с ущербом окружающей среде при утечке фосгена. Схема синтеза выглядит следующим образом:



В силу того, что данный способ требует высокого уровня безопасности и предполагает работу с токсичными веществами, поиск альтернативных методов является актуальной задачей. В качестве последнего предлагается стадии получения изоцианата и карбамата изменить на газофазный термолиз N-н-бутил-O-метилкарбамата, с целью получения в проточном реакторе н-бутилизоцианата и его дальнейшего превращения в 2-пропинил-н-бутилкарбамат без выделения промежуточных продуктов.



Для реализации вышеуказанного метода была создана лабораторная установка, включающая в себя зоны преднагрева (I), реактор (P) и зону сорбции продуктов реакции



(II). В рециклике зоны II находится пропаргиловый спирт, а температура поддерживается на таком уровне, чтобы образующийся метанол, который имеет наименьшее парциальное давление в данной системе, уходил вместе с инертным газом. Метод анализа продуктов реакции: ГЖХ. При использовании в качестве исходного реагента N-бутил-O-метилкарбамата выход целевого продукта составил 80%.

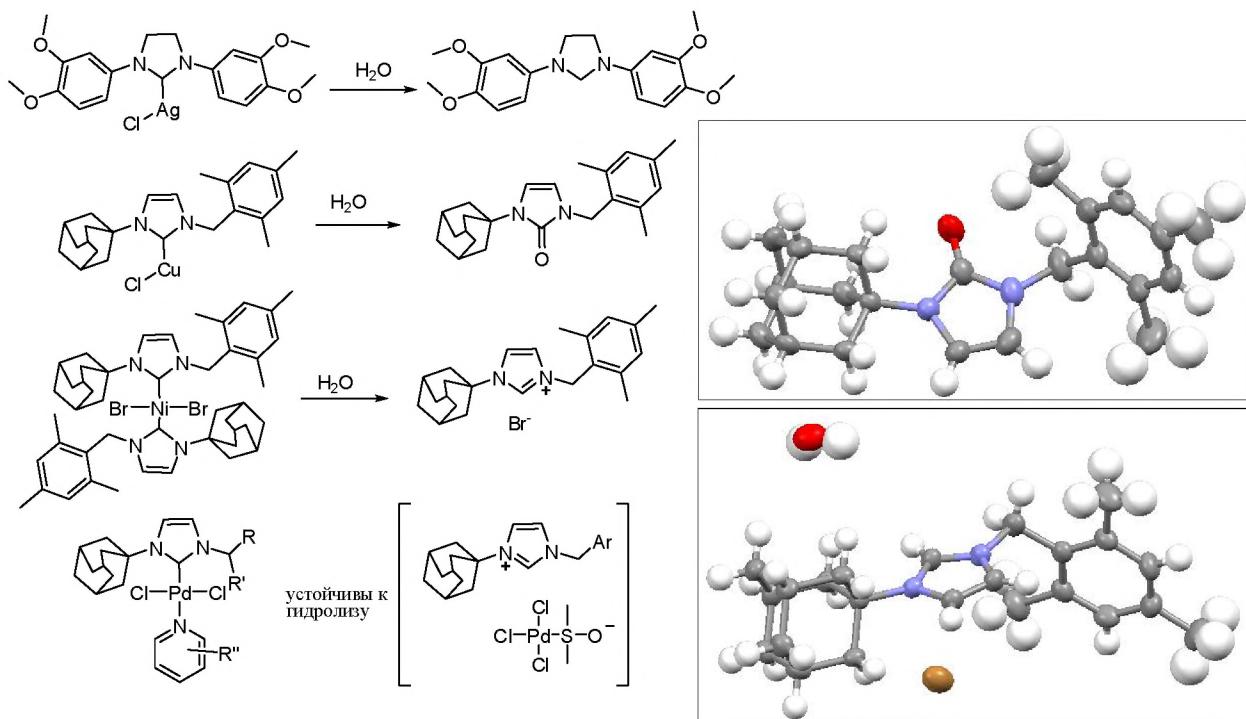
# ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЕЙ ИМИДАЗОЛИЯ И ИМИДАЗОЛИНИЯ

Денисов М.С., Глушков В.А.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*denisov.m@itcras.ru*

Исследована гидролитическая устойчивость комплексов Ag(I), Cu(I), Ni(II), Pd(II) с NHC (N-гетероциклические карбены), полученных из солей имидазолиния и имидазолия, а так же катионно-анионных комплексов Pd(II) с катионом имидазолия в качестве противоиона. Показано, что оба типа комплексов Pd(II) устойчивы к действию воды. Повышение температуры, добавление оснований и фосфата не приводило к разложению комплексов [1]. Комpleксы других металлов разлагались водой при комнатной температуре. Воздействие воды на имидазолиновый NHC комплекс Ag(I) приводило к восстановлению гетероцикла до N,N-дизамещенного имидазолидина. Воздействие воды на имидазолиевый NHC-Cu(I) комплекс приводило, наоборот, к окислению до замещенного имидазолин-2-она (подвержено PCA). Воздействие воды с имидазолиевым NHC комплексом Ni(II) приводило к исходным солям имидазолия (подвержено PCA).



Работа поддержана грантом РФФИ 17-03-00456-а.

1. Денисов М.С., Дмитриев М.В., Ерошенко Д.В., Слепухин П.А., Шавкунов С.П., Глушков В.А. // Журн. неорган. химии. 2019 Т. 64 № 1 С. 38-50.

## DEHYDRATION OF AMIDES TO NITRILES UNDER CONDITIONS OF A CATALYTIC APPEL REACTION

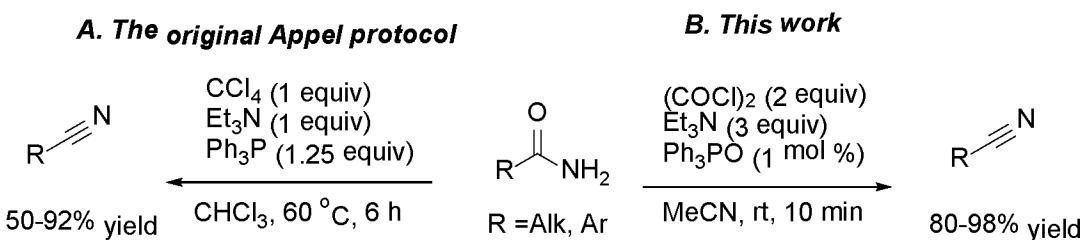
Denisova E.I.,<sup>a</sup> Shipilovskikh S.A.,<sup>a</sup> Vaganov V.Y.,<sup>a</sup> Rubtsov A.E.,<sup>a</sup> Malkov A.V.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry Perm State University, Perm, Russia,

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough, Leics LE11 3TU, UK

denisova@psu.ru

The Appel reaction[1], which employs a combination of Ph<sub>3</sub>P, CCl<sub>4</sub> and Et<sub>3</sub>N, belongs to a group of highly versatile tools that, among other useful transformation[2,3], can be used for the synthesis of nitriles from amides (Scheme 1, A). However, the original Appel protocol has a number of weaknesses. In this work, we present an adaptation of this protocol to a mild and facile conversion of amides to nitriles[4] using as low as 1 mol % loading of Ph<sub>3</sub>PO (Scheme 1, B).



A highly expedient protocol for a catalytic Appel-type dehydration of amides to nitriles has been developed, which employs oxalyl chloride, triethylamine and triphenylphosphine oxide as a catalyst. The reactions are usually complete in less than 10 min with only 1 mol % of catalysts loading. The reaction scope includes aromatic, heteroaromatic and aliphatic amides.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (grant 18-73-10156).*

### References

1. Appel, R.; Kleinstück, R.; Ziehn, K. D., *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1030-1034.
2. Appel, R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.
3. Lee, R. J.; Lindley, M. R.; Pritchard, G. J.; Kimber, M. C., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6327-6330.
4. Shipilovskikh, S. A.; Vaganov, V. Y.; Denisova, E. I.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V., *Organic Letters* **2018**, *20* (3), 728-731.

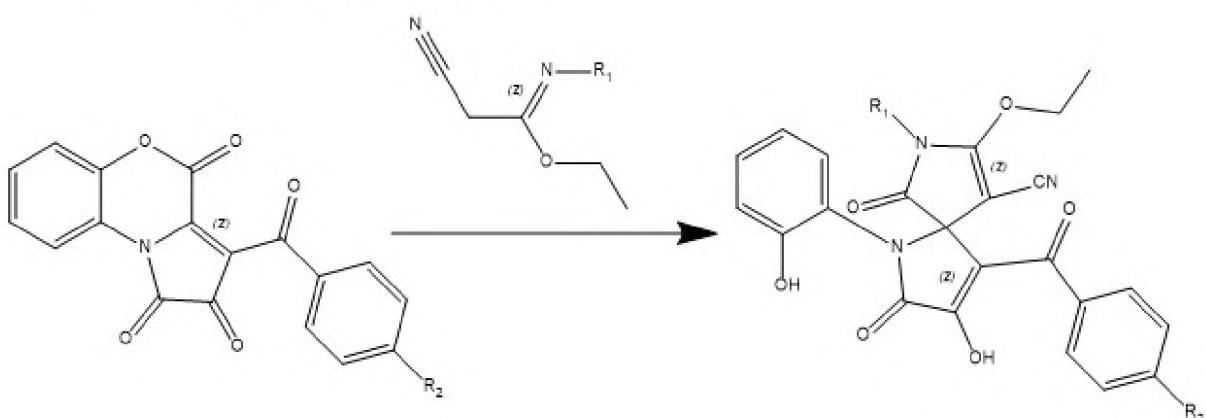
# СИНТЕЗ 1,7-ДИАЗАСПИРО[4,4]НОНА-3,8-ДИЕН-9-КАРБОНИТРИЛОВ ИЗ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИНО ЭФИРОВ

Дробыш Е.С., Силайчев П.С., Машевская И.В., Масливец А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

*drobyshsbc@yandex.ru*

В ходе лабораторных исследований были получены различные 1,7-ДИАЗАСПИРО[4,4]НОНА-3,8-ДИЕН-9-КАРБОНИТРИЛЫ взаимодействием пирролобензоксазинтрионов и иминоэфиров.



R<sub>1</sub>=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> (p).

R<sub>2</sub>=H, CH<sub>3</sub>, Cl

Основным преимуществом методик является относительно мягкие условия реакции – в них не используются катализаторы, большинство реакций протекает при комнатной температуре. Варьирование структуры реагента и заместителей в структуре 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов позволяет целенаправленно планировать синтез целевых соединений.

Структура полученных соединений подтверждена данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>C спектроскопии.

1. Konovalova V.V., Shklyaev Yu.V., Maslivets A.N. ARKIVOC. 2015, i, 48.
2. Тутынина Н.М., Рачева Н.Л., Масливец В.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2013, 49, 101.
3. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2008, 44, 710.
4. Тутынина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2014, 50
5. Тутынина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. ЖОрХ. 2014, 50, 857.

# **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПАВ**

Елохов А.М., Хомутова А.О.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*elhalex@yandex.ru*

Смеси катионных и анионных поверхностно-активных веществ склонны к самопроизвольному расслаиванию вследствие образования ионных ассоциатов, что используется в экстракции различных веществ. Недостатком указанных систем является узкий концентрационный интервал существования области расслаивания, который можно незначительно расширить введением высаливателя. Особый интерес представляют смеси оксиэтилированных анионных и катионных ПАВ. Увеличение гидрофильности молекул ПАВ и образующегося ионного ассоциата повышает его устойчивость и склонность к фазовому разделению, что позволяет получить расслаивающиеся системы в широком концентрационном и температурном интервале.

Визуально-полтермическим методом исследованы фазовые равновесия в системах бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б, анионный оксиэтилированный ПАВ) – хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ, катионный ПАВ) – вода и оксифос Б – ethomeen C/15 (оксиэтилированные третичные амины, псевдокатионный ПАВ) – вода. Установлены границы области расслаивания, имеющей замкнутую бинодальную кривую и расширяющуюся с ростом температуры, а также выбраны оптимальные параметры проведения жидкостной экстракции.

Установлено, что расслаивание сохраняется в присутствии серной и хлороводородной кислоты, что позволило изучить распределение ряда катионов металлов – таллия (III), индия, цинка, галлия, железа (II), кадмия и циркония (IV). Образующийся в экстракте ионный ассоциат в отсутствие кислоты выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует катионы металлов за счет образования труднорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б. Введение в систему кислот, вероятно, приводит к разрушению ассоциата и протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул оксифоса Б. Образующиеся катионные ПАВ способны экстрагировать ионы металлов в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному механизму.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность создания экстракционных систем на основе смесей оксиэтилированных анионных и катионных ПАВ не уступающие по эффективности системам на основе индивидуальных ПАВ.

# СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 5-АРИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ И А-ЕНАМИНО ЭФИРОВ

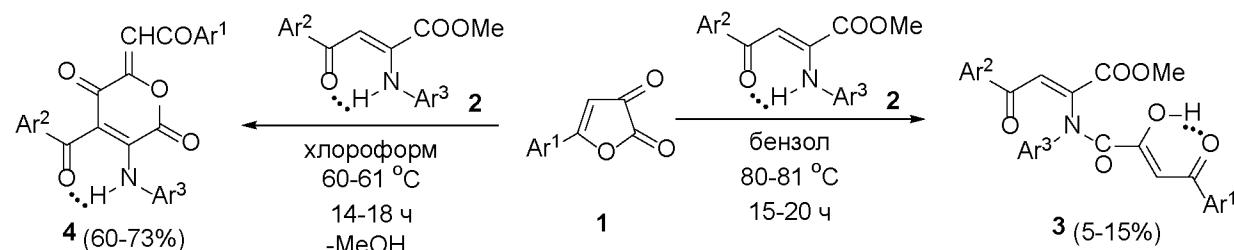
Ельчищева Н.В., Коновалова В.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*env-1981@mail.ru*

Одна из проблем современной органической химии связана с разработкой методов синтеза и их применения для получения и модификации функционально замещенных гетероциклических соединений. Исследование путей взаимодействия разнообразных енаминов с поликарбонильными соединениями, например, фуран-2,3-дионами открывает ряд интересных синтетических возможностей.

Нами показано, что взаимодействием 5-арилфуран-2,3-дионов (**1**) с  $\alpha$ -енамино эфирами – метил 4-арил-2-ариламино-4-оксо-2-бутеноатами (**2**), в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в абсолютном бензole, получены продукты ацилирования группы NH енаминофрагмента ациклических енаминов (**2**) карбонильной группой в положении 2 фурандионов (**1**) с последующим раскрытием фурандионового цикла по связи O<sup>1</sup>–C<sup>2</sup> – соединения (**3**).



С целью изменить регионаправленность данного взаимодействия нами были изменены реакционные условия. Для этого была понижена температура реакционной среды за счет использования в качестве растворителя для реакции абсолютного хлороформа. Оказалось, что аналогичное взаимодействие в соотношении 1:1, проводимое в среде абсолютного хлороформа, приводит к образованию 3-(ариламино)-4-ароил-6-(2-арил-2-оксоэтилиден)-2*H*-пиран-2,5(6*H*)-дионов (**4**).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00013).*

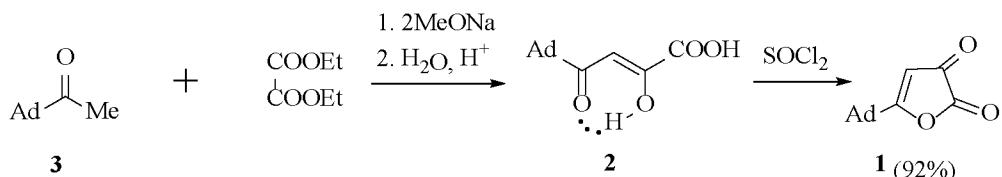
# СИНТЕЗ 5-АДАМАНТИЛФУРАН-2,3-ДИОНА И ЕГО ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Ельчищева Н.В., Внутских Ж.А., Коновалова В.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*env-1981@mail.ru*

5-Адамантанилфуран-2,3-дион (**1**) был синтезирован классическим методом путем циклизации адамантоилпиропионоградной кислоты (**2**) под действием тионилхлорида. Исходная кислота (**2**) в свою очередь была получена конденсацией Кляйзена адамантилметилкетона (**3**) с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия.



Термическую деструкцию фурандиона (**1**) изучали методом дифференциально-термического анализа в сочетании с термогравиметрическим методом на дериватографе Q-1500D в алюндовых тиглях при скорости нагрева 1,25°C/мин.

Разложение вещества протекает в три стадии.

Первая стадия в интервале 70-105°C характеризуется потерей 12% массы вещества, что по расчетам соответствует карбонил-иону. Небольшая величина экзотермического эффекта с максимумом при 110°C связана с наложением двух процессов: эндотермического (разложение соединения с отщеплением карбонила) и экзотермического (окисление продукта распада).

На второй стадии в интервале 110-190°C потери массы вещества составляют 52%, максимальная скорость разложения наблюдается при температуре 180°C.

Третья стадия протекает медленно, скорость разложения составляет  $1,2 \cdot 10^{-4}$  г/мин.

Дальнейшее повышение температуры приводит к полному окислению продуктов распада исходного вещества.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00013).*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-АРИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ С 2-АЛКИЛАЗААРЕНАМИ

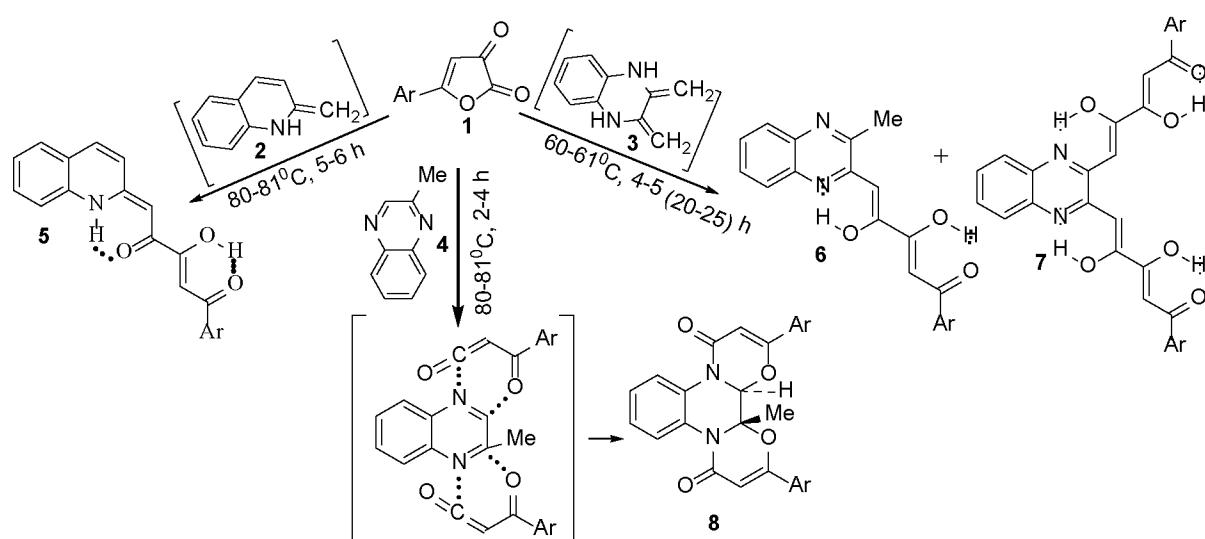
Ельчищева Н.В., Коновалова В.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*env-1981@mail.ru*

Формирование C-C связи путем функционализации  $sp^3$ -гибридизированной C-H связи является важным преобразованием в органической химии. Функционализация 2-алкилазааренов из-за малой реакционной способности алкильных групп является сложной, но весьма актуальной задачей, поскольку алкильные производные азааренов обладают широким спектром фармацевтического действия.

В результате исследований взаимодействий 5-фуран-2,3-дионов (1) с 2-алкилазааренами (2-4), которые можно рассматривать как «скрытые» гетероциклические енамины, разработаны новые эффективные методы прямой функционализации  $sp^3$ -гибридизированной C-H связи 2-алкилазааренов, а также продемонстрированы возможности образования новой C-C связи в мягких условиях.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00013).

## НЕОЖИДАННЫЙ АСПЕКТ S-АЛКИЛИРОВАНИЯ

### 4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИН-2(1H)-ТИОНА З-БРОМПЕНТАН-2,4-ДИОНОМ

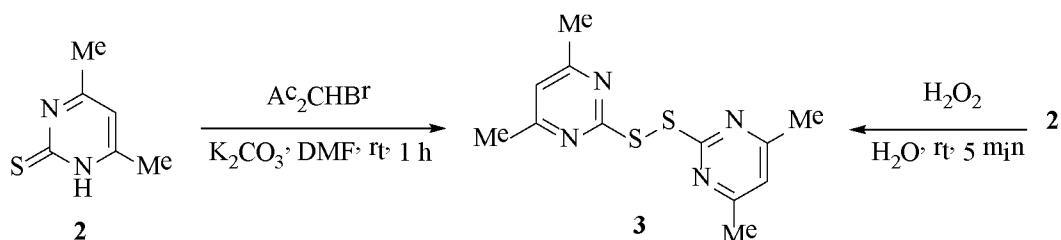
Еркин А.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

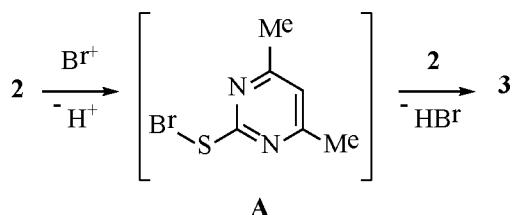
*anerkin@yandex.ru*

В поиске приемлемых условий получения 3-[(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-сульфанил]пентан-2,4-диона **1**, потенциального предшественника гибридных гетероциклов на основе пиримидина, исследовано S-алкилирование 4,6-диметилпиримидин-2(1H)-тиона **2** 3-бромацетилацетоном. Оказалось, что проведение реакции в ДМФА вместо целевого продукта **1** дает неожиданный бис(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-дисульфид **3**:



Структура соединения **3**, не противоречащая спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  [ $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 2.41 с (12H, Me, 6.78 с (2H, CH)] и  $^{13}\text{C}$  [ $\delta_{\text{C}}$  23.88 (Me), 117.1 ( $\text{C}^5$ ), 167.6 ( $\text{C}^{4(6)}$ ), 168.9 ( $\text{C}^2$ )], доказана встречным синтезом – окислением тиона **2** 37%-ным раствором пероксида водорода в водной среде.

Объяснить образование дисульфида **3** можно в предположении о том, что 3-бромацетилацетон предпочтительно реагирует с ДМФА, под действием которого генерирует сольватированный ион  $\text{Br}^+$ . Последний *in situ* окисляет тион **2** в дисульфид **3** через невыделяемый интермедиат **A**:



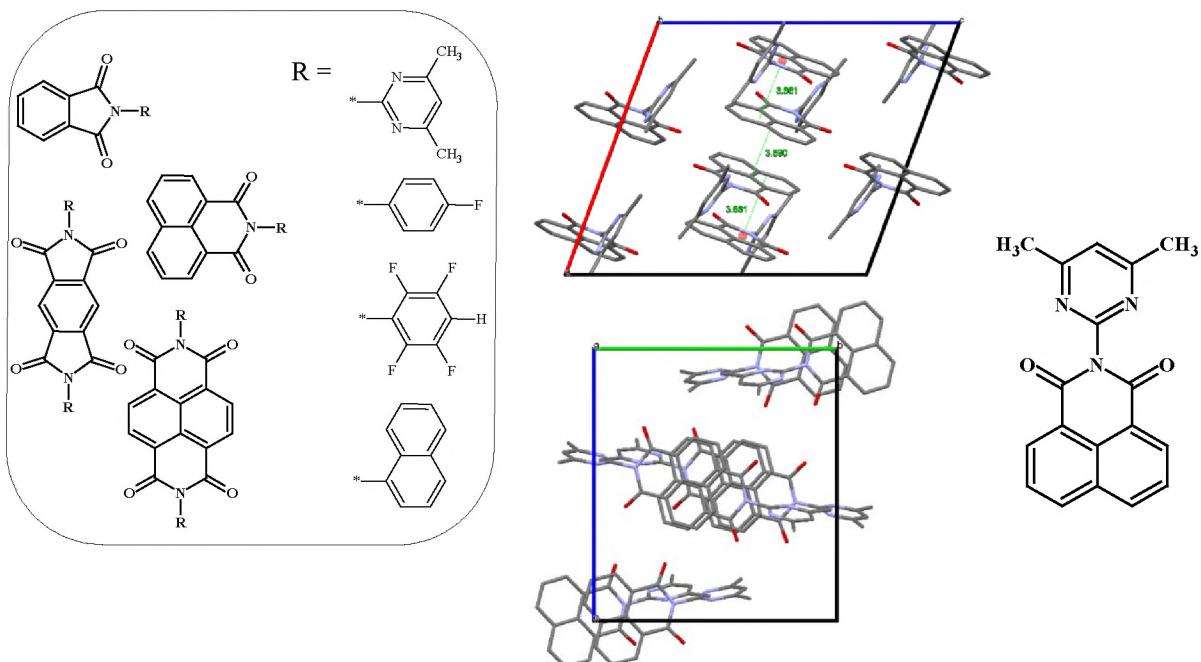
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИИМИДОВ

Жуланов В.Е.<sup>1</sup>, Комиссарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Васягин А.Н.<sup>1</sup>, Шкляева Е.В.<sup>1</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,

<sup>2</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь, gabashhev@psu.ru

Полициклические карбоксиимиды нашли свое широкое применение в качестве органических полупроводников в органических полевых транзисторах с электронным типом проводимости [1]. Одним из определяющих свойств полупроводниковых материалов, используемых в полевых транзисторах, является упорядоченная стопочная упаковка молекул используемых соединений и эффективное перекрывание  $\pi$ -орбиталей между молекулами в стопках. Синтезирован ряд полициклическихmono- и дикарбоксиимидов, включающих электроноакцепторные пиридиновый цикл и фторзамещенный фенильный фрагмент. Экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов определены энергии граничных орбиталей полученных соединений. Методом рентгеноструктурного анализа выполнено исследование кристаллической структуры полученных соединений, определен тип кристаллической упаковки, двухгранный угол между плоскостями, образованными пиридиновым/арильным циклом и полициклическим ядром двух независимых молекул. Определено расстояние, при котором наблюдается  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между молекулами в стопке.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №18-33-000323 мол\_а.

1. C. Wang, et al. Chem. Rev. 2012, 112, 2208

**РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОГЕННЫХ ПАВ  
СУЛЬФОНОЛА, ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЛИ  
АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

Заболотных С.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*zabolotnykh.s@itcras.ru*

Водные растворы анионогенных ПАВ **сульфонола** (натрий алкилбензосульфонаты на основе керосина общей формулы  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ , где  $n = 12-18$ ), **додецилсульфата натрия** (SDS,  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ) и **алкилбензолсульфокислоты** (АБСК, общей формулы  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$ , где  $n = 10-14$ ) расслаиваются в присутствии серной или хлороводородной кислот. Растворы АБСК также расслаиваются при введении органических реагентов с основными свойствами – антипирина (Ант) или 1,2,3-бензотриазола (БТА), вследствие химического взаимодействия между компонентами.

Системы вода – АПАВ – неорганическая кислота обладают слабыми экстракционными способностями, а ПАВ выступают преимущественно в качестве фазообразователей, поэтому рассмотрена возможность введения в них органических комплексообразователей: диантипирилметана (ДАМ), диантипирилбутана (ДАБ) и диантипирилгептана (ДАГ), 1,10-фенантролина (Phen), 1,2,3-бензотриазола. Введение дополнительных реагентов оказывает положительное влияние на экстракцию ионов металлов. Найдены условия количественного извлечения ионов Tl(III), Ga(III), Fe(III), Sn(II), Sc(III), Zr(IV) с ДАМ, ДАБ и ДАГ; Ni(II), Cu(II), Co(II) с Phen; Pd(II), Cu(II), Ni(II) с БТА.

В системе вода – АБСК – Ант в отсутствии неорганических кислот количественно извлекаются ионы Sc(III) и Fe(III), в присутствии хлорид-ионов – ионы Tl(III), тиоцианат-ионов – ионы Fe(III), Cu(II), Co(II), Zn(II). Расслаивание в системе вода – АБСК – БТА устойчиво к введению неорганических кислот, хлоридов и сульфатов аммония, натрия и калия. Введение даже незначительных количеств аммиака, уротропина или уксусной кислоты приводит к гомогенизации системы.

Предложены методики экстракционно-фотометрического определения Ni(II) с Phen в системе вода – SDS – 2,0 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Cu(II) с БТА в системе вода – АБСК – 0,1 моль/л HCl. Установлена возможность селективного отделения ионов Pd(II) от ионов Ni(II), Cu(II), Co(II) и Fe(III) в системе вода – АБСК – БТА при концентрации 1,5 моль/л HCl.

**РАЗРАБОТКА СТРАТЕГИИ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА  
2-(АРИЛСУЛЬФОНИЛ)ЭПОКСИЗОИНДОЛОВ  
И ЭПОКСИЗОХИНОЛИНОВ – СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ  
ПОТЕНЦИАЛОМ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ**

Мерцалов Д.Ф.<sup>a</sup>, Надирова М.А.<sup>a</sup>, Колесник И.А.<sup>б</sup>, Шетнев А.А.<sup>б</sup>, Зайцев В.П.<sup>a</sup>

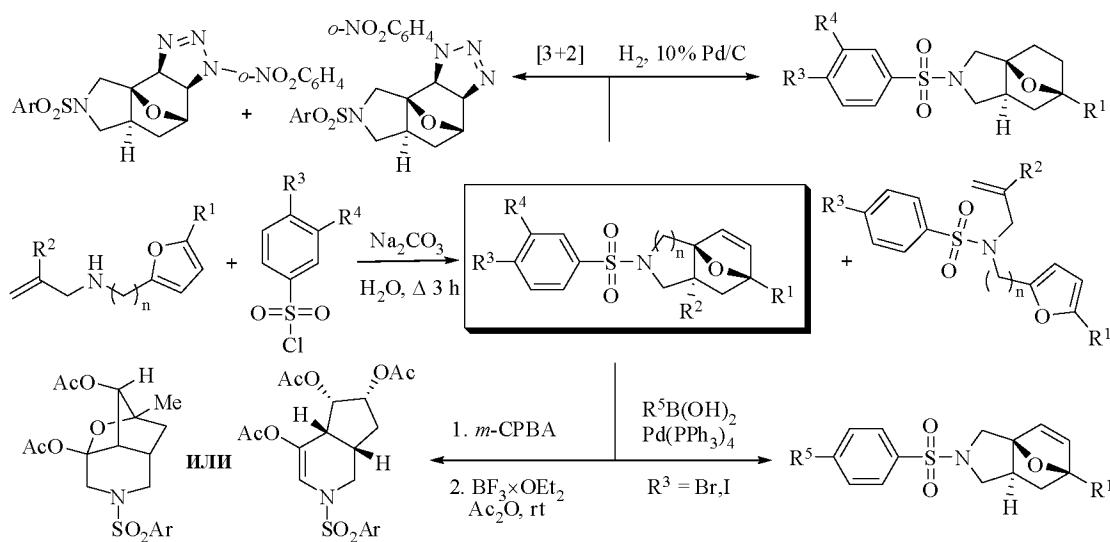
<sup>a</sup>РУДН, Москва,

<sup>б</sup>ИФОХ НАН Беларусь, РБ, Минск,

<sup>б</sup>Центр трансфера фармацевтических технологий, Ярославль

vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

В настоящей работе рассматривается оригинальный путь направленного синтеза 2-(арилсульфонил)эпоксиизоиндолов и эпоксиизохинолинов. Для получения целевых *N*-сульфамидов разработан эффективный метод сульфарилирования с последующим термическим внутримолекулярным [4+2] циклоприсоединением в кипящей воде.



С целью увеличения химического разнообразия в ряду *N*-сульфарилизоиндолов изучены реакции С-С-сочетания Сузуки-Мияуры, гидрирование в проточном реакторе, эпоксидирование по Прилежаеву с последующей скелетной перегруппировкой Вагнера–Меервейна и [3+2]циклоприсоединение.

Был осуществлен первичный биоскрининг полученных сульфамидов *in vitro* на антибактериальную активность (штаммы кишечной палочки и стафилококка), на ингибирование ацетилхолинэстеразы (AChE) и активность на осповакцине.

Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100», Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) проект № 19-53-04002 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ) грант X19PM-003.

# НОВЫЕ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИОФЕН-СОДЕРЖАЩИЕ ХРОМОФОРЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ АМИНО- И ЦИАНОГРУППЫ

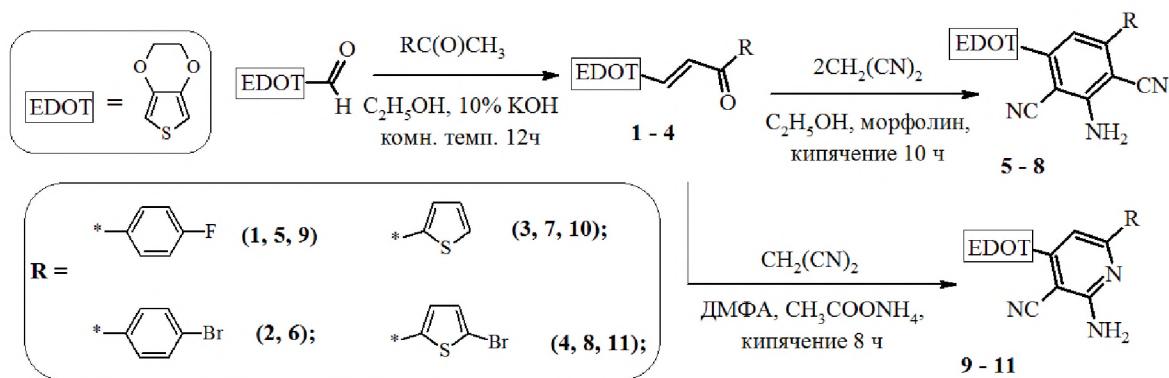
Игнашевич А.Н.<sup>1</sup>, Шкляева Е.В.<sup>2</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

<sup>2</sup>*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*gabashev@psu.ru*

Органические соединения (малые молекулы, олигомеры и полимеры), применяемые в устройствах органической электроники, часто содержат в своем составе 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент (EDOT). Введение такого  $\pi$ -избыточного гетероцикла приводит к уменьшению величины ширины запрещенной зоны, к устойчивости в окисленном состоянии и к проницаемости в видимой области спектра [1]. С другой стороны, введение в структуру молекулы электроноакцепторных групп, в частности CN-групп, приводит к снижению энергии граничных орбиталей [2]. В связи с этим, замещенные 2,6-дицианоанилины и 2-амино-3-цианопиридины, представляют собой важную группу  $\pi$ -сопряженных систем, проявляющих сильную флуоресценцию [3]. Кипячением соответствующих халконов с малонодинитрилом в различных условиях нами получены серии новых 2,6-дицианоанилинов **5-8** и 2-амино-3-цианопиридинов **9-11**, содержащих EDOT-фрагмент, для чего использованы методы, описанные в работах *K.L. Ameta* [4] и *V.V. Bhuva* [5]. Исследованы оптические свойства синтезированных соединений.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-43-590014 урал\_a).*

1. Patra A., et al. // *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1465
2. F. Mikes, G. Boshart // *J. Chromatogr.*, **1978**, *149*, 455
3. Kulkarni, R.C., et al. // *J. Fluoresc.*, **2017**, *27*(5), 1613.
4. K.L. Ameta, et al // *An. Univ. Bucur. Istor.*, **2011**, *20*(I), 15
5. V.V. Bhuva, D.M. Purohit // *Thesis PhD*, Saurashtra University, **2009**, 122

# СИНТЕЗ ЛУПАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ МИКРОБИЦИДНУЮ АКТИВНОСТЬ

Игошева Е.В.<sup>1</sup>, Толмачева И.А.<sup>1</sup>, Бореко Е.И.<sup>2</sup>, Еремин В.Ф.<sup>3</sup>, Гришко В.В.<sup>1</sup>

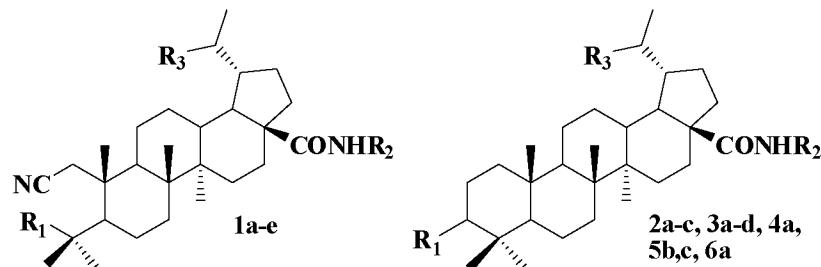
<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>РПНЦ эпидемиологии и микробиологии Минздрава РБ, 220114, Беларусь, Минск

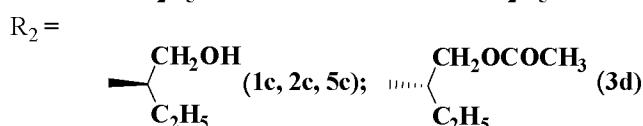
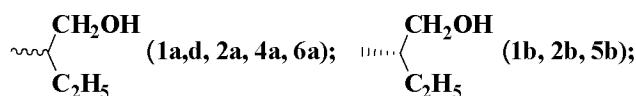
<sup>3</sup>РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий, Беларусь, Минск

ekig00@mail.ru

На основе бетулоновой, бетулиновой и 2,3-секолупановой кислот через соответствующие хлорангидриды синтезированы C28 амиды с фрагментом рацемического, (S)- или (R)-энантиомерного 2-аминобутан-1-ола, для которых изучено противовирусное действие в отношении вирусов герпеса простого I типа (HSV-I) и иммунодефицита человека I типа (ВИЧ-1).



R<sub>1</sub> = -CHO (1a-c); =NOH (1d, 4a, 6a); =O (2a-c, 5b,c); -OH (3a-d);



R<sub>3</sub> = =CH<sub>2</sub> (1-4); =O (5, 6)

Выраженное HSV-1-ингибирующее действие *in vitro* проявили производные **1a, b** (EC<sub>50</sub> 20.7 и 37.6 мг/мл), **2a-c** (EC<sub>50</sub> 10.7, 10.3 и 29.5 мг/мл), **3a,c** (EC<sub>50</sub> 20.5 и 22.7 мг/мл), **5b** (EC<sub>50</sub> 8.3 мг/мл). В качестве перспективного микробицидного агента отобран 2,3-секотriterпеновый амид **1a** с высокой вирулицидностью (HSV-1: EC<sub>50</sub> 15.6 мг/мл, ET<sub>50</sub> 13.3; ВИЧ-1: EC<sub>50</sub> 0.6 мкг/мл, ET<sub>50</sub> 0.4 мин), основной вклад в проявление которой вносит соответствующий (S)-энантиомер **1b** (HSV-1: EC<sub>50</sub> 9.15 мг/мл, ET<sub>50</sub> 0.95; ВИЧ-1: EC<sub>50</sub> 0.3 мкг/мл, ET<sub>50</sub> 0.9 мин).

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания № AAAA-A18-118030790037-7.

# **ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ**

Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*elhalex@yandex.ru*

Приемлемой заменой органическим растворителям в жидкостной экстракции являются ионные жидкости, обладающие низкой токсичностью и возможностью варьирования свойств за счет изменения состава. Перспективным приемом является экстракция в образующуюся *in situ* несмешивающуюся с водой ионную жидкость в результате взаимодействия гидрофильной ионной жидкости с веществами – источниками гидрофобных анионов. В качестве поставщика макрокатионов для получения ионных жидкостей могут использоваться катионные ПАВ, например хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ), а в качестве источника гидрофобных анионов – кислоты и соли, содержащие анион с меньшей, чем у хлорид-иона энергией гидратацией, или органические кислоты и их соли.

В работе определены границы области расслаивания и изучено распределение ионов металлов в системах  $\text{HNO}_3$  – катамин АБ – вода, сульфосалициловая кислота – катамин АБ – вода и салицилат натрия – катамин АБ – вода. Во всех случаях образование расслаивания объясняется сменой аниона у катиона алкилбензилдиметиламмония. Область расслаивания расположена вблизи вершины воды, что свидетельствует о малой растворимости образующихся ионных жидкостей в воде.

В системе  $\text{HNO}_3$  – катамин АБ – вода таллий (III) извлекается более чем на 90%, а при введении хлоридов натрия или калия в концентрации более 0,5 моль/л извлекается количественно по анионообменному механизму, рост степени извлечения лантана и тория (IV) наблюдается при концентрации азотной кислоты более 2 моль/л, что связано с экстракцией их нитратных анионных комплексов.

Распределение железа (III), цинка, кобальта и меди (II) в системах сульфосалициловая кислота – катамин АБ – вода и салицилат натрия – катамин АБ – вода зависит от начальной величины pH и сопровождается образованием комплексных соединений ионов металлов с салицилат- или сульфосалицилат-ионом. Максимальная степень извлечения всех ионов металлов с сульфосалициловой кислотой наблюдается при pH более 10, для системы с салицилатом натрия оптимальный pH находится в интервале 3–9 и увеличивается в ряду  $\text{Fe(III)} < \text{Cu(II)} < \text{Co(II)} < \text{Zn}$ .

# **СЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА БИОЭТАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ**

**Искендерова А.А., Мамедова А.З.\*, Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Ахмедова Н.Ф.**

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

*\*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности*

*n\_akhmed@mail.ru*

Этилбензол является важным сырьем для получения ценного мономера – стирола, который находят широкое применение в производстве каучука и пластиков.

В связи с жесткими требованиями по охране окружающей среды в последнее время большое внимание уделяется разработке катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов для процесса алкилирования бензола биоэтанолом.

Целью настоящего сообщения являлось исследование влияния модификации Н-пентасила бором и скандием на его физико-химические и каталитические свойства в реакции алкилирования бензола этанолом.

Для исследования использовали Н-форму цеолита типа ЦВМ с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равным 33. Катализаторы, модифицированные 0,5-4,0 мас.% бора и скандия. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи сырья  $2\text{ч}^{-1}$  и мольным соотношением бензол:этанол:Н<sub>2</sub>=2:1:1.

Показано, что на Н-форме пентасила наряду с алкилированием существенно протекают реакции трансалкилирования и изомеризации продуктов реакции, что приводит к образованию побочных продуктов – толуола, диэтилбензолов (ДЭБ), триэтилбензолов (ТЭБ), АРУ С<sub>9+</sub> и ксилолов.

Природа модификатора значительно влияет на состав и распределение продуктов алкилирования. Модификация Н-пентасила скандием заметно ускоряет реакции алкилирования этилбензола этанолом и диэтилбензолов этанолом, что приводит к снижению селективности по этилбензолу. В отличие от скандия, модификация Н-пентасила бором в количестве 4,0 мас.% существенно снижает выход побочных продуктов и повышает селективность по этилбензолу.

Совместное модификация Н-пентасила бором и скандием улучшает показатели процесса алкилирования бензола этанолом. При  $500^\circ\text{C}$  селективность по этилбензолу достигает 70,8%. Установлено, что модифицирующее действие бора и скандия на каталитические свойства Н-пентасила обусловлено уменьшением концентрации и силы сильных кислотных центров, а также изменением пористой структуры пентасила.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ЦВМ,  
МОДИФИЦИРОАННЫХ ВОЛЬФРАМОМ И ЦИРКОНИЕМ**

Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Ганбарова Е.А., Исмайлова С.Б.

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

*n\_akhmed@mail.ru*

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения продуктов нефтехимической промышленности является вовлечение в переработку природного газа. Исследования последних лет показали возможность каталитической ароматизации компонентов природного газа в присутствии высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами.

Целью настоящего сообщения являлось исследования влияния концентрации и природы модификаторов (W, Zr) на каталитические свойства цеолита типа ЦВМ аналога цеолита ZSM-5 в процессе ароматизации компонентов природного газа.

Немодифицированный цеолит НЦВМ проявляет невысокую каталитическую активность конверсии природного газа в ароматические углеводороды (АРУ) – 69,1-6,2 мас.%. Введение в состав цеолита вольфрама приводит к повышению его активности. При увеличении концентрации вольфрама в цеолите до 6,0 мас.% наблюдается увеличение конверсии природного газа и ароматизирующей активности катализатора. На образце с содержанием 6,0 мас.% вольфрама выход бензола и нафталина составляет 11,8 мас.% и 19,2 мас.% соответственно. Добавка циркония к монометаллическому катализатору 6,0%W/H-ЦВМ приводит к повышению активности и селективности в образовании АРУ. Увеличение содержания циркония в биметаллическом катализаторе до 1,0 мас.% при температуре реакции 750<sup>0</sup>С приводит к возрастанию конверсии природного газа до 41,8% и выхода АРУ до 33,7 мас.%. Следует отметить, что содержание наиболее ценного продукта бензола возрастает с 11,8 мас.% до 14,6 мас.%. Увеличение содержания циркония в биметаллическом катализаторе до 2 мас.% приводит к снижению, как степени превращения природного газа, так и выхода АРУ.

Таким образом, в процессе превращения компонентов природного газа наиболее высокой каталитической активностью обладает биметаллический катализатор состава 1,5 % Zr 6,0%W/H-ЦВМ. Полученные результаты указывают на возможность применения цеолита типа ЦВМ, модифицированного вольфрамом и цирконием для селективного синтеза ароматических углеводородов из компонентов природного газа.

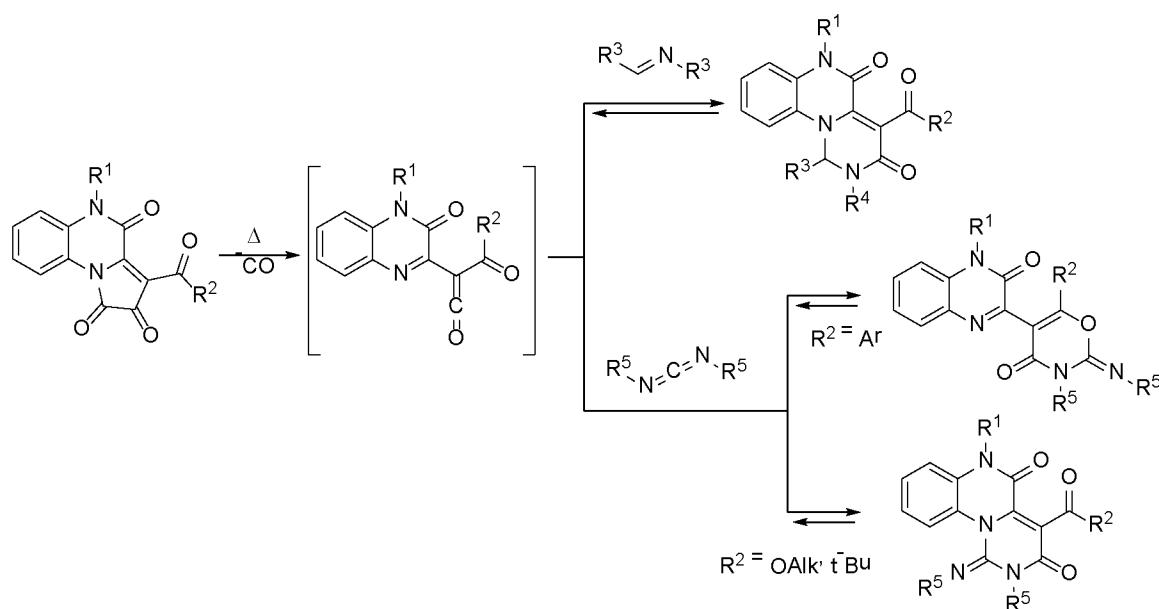
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АЦИЛПИРРОЛО[1,2-*A*]ХИНОКСАЛИН-1,2,4(5*H*)-ТРИОНОВ С ДИЕНОФИЛАМИ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОЛИЗА

Касаткина С.О., Степанова Е.Е., Масливец А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

*kasatkinasv@psu.ru*

В рамках исследований химических превращений гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов нами исследовано взаимодействие ацил(хиноксалин-2-ил)кетенов, генерируемых *in situ* в результате термического декарбонилирования 3-ацилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов, с C=N диенофилами.



Среди продуктов реакций обнаружены неизвестные ранее производные 4-ацил-1,2-дигидро-3*H*-пириимидо[1,6-*a*]хиноксалин-3,5(6*H*)-дионов и 2,3-дигидро-5-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)-4*H*-1,3-оксазин-4-онов, проявляющих бактериостатическую активность в отношении *St.Aureus*, *M.Avium*, *M.Tuberculosis*, антиноцицептивную и антигипоксическую активности.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект №17-73-10210).*

# **ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Касиков А.Г., Соколов А.Ю., Багрова Е.Г.

*ИХТРЭМС КНЦ РАН им. И.В. Тананаева, Анатиты*

*cobalttag@yandex.ru*

Одной из основных примесей, содержащейся в сульфидном медно-никелевом сырье является железо. При пирометаллургическом рафинировании сырья его большая часть переходит в отвальные шлаки. Оставшаяся часть поступает совместно с Ni и Cu на гидрометаллургическую переработку, где оно извлекается из растворов гидролитическим способом с получением отвальных кеков. В отличие от шлаков, кеки на порядок богаче по содержанию цветных металлов и поэтому их складирование ведет к существенным потерям ценных металлов и загрязнению окружающей среды.

С целью снижения потерь цветных металлов предложено проводить гидрохлоридное выщелачивание промежуточных продуктов медно-никелевого производства с последующим извлечением из растворов железа(III) методом жидкостной экстракции. Для экстракции железа использовали алифатические кетоны, спирты и смеси на их основе. Установлено, что наиболее высокой селективностью при экстракции обладают алифатические кетоны, а наиболее высокой экстракционной способностью их смеси со спиртами. Показано также, что при экстракции из солянокислых растворов повышенную экстракционную способность по отношению к железу проявляют и смеси спиртов с инертными разбавителями.

В ходе укрупненных испытаний процесса экстракции железа(III) 2-ундеканоном на каскаде лабораторных экстракторов показана возможность получения из растворов гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого файнштейна хлорного железа реактивной чистоты.

Кроме того, исследована экстракция железа из медных электролитов Кольской ГМК. Присутствие в электролите железа негативно влияет на выход по току при электроэкстракции меди. На практике стараются снизить содержание железа, увеличивая отсечку электролита или проводя обезжелезивание растворов сорбционными методами. Нами показана возможность экстракционной очистки электролита от железа с получением на конечной стадии чистых растворов хлорного железа.

Таким образом, применение жидкостной экстракции для извлечения железа из растворов медно-никелевого производства позволяет снизить потери цветных металлов и получить дополнительную железосодержащую продукцию.

## **НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ**

Кенжетаева С.О.<sup>1</sup>, Сейдалина Н.А.<sup>1</sup>, Кенжетаев Р.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова*

<sup>2</sup>*Карагандинский государственный индустриальный университет*

*kenzhetaea58@mail.ru*

Органические реагенты нашли широкое применение в аналитической практике для обнаружения, количественного определения, разделения и концентрирования металлов. Особый интерес представляют соединения, в состав которых входят координационно активные N, S, O – донорные центры, это тиосемикарбазоны, гидразоны, азометины, семикарбазоны, эффективно координирующие металл через иминный атом азота, атомы серы и кислорода [1].

Среди таких соединений особое место занимают тиосемикарбазоны. Благодаря наличию нескольких активных реакционных центров они широко используются для синтеза азот- и серасодержащих гетероциклических соединений (тиазолов, тиазинов, пиrimидинов и т.д.). Так, производные тиосемикарбазона 2-пиридиальдегида проявляют ярко выраженные антивиральные, противораковые и антибактериальные свойства, а тиосемикарбазоны метилглиоксала известны как канцеростатики [2].

Широко распространенным и простым методом получения тиосемикарбазонов является взаимодействие тиосемикарбазидов с различными карбонильными соединениями.

С целью синтеза новых замещенных производных тиосемикарбазонов, нами взаимодействием диэтиламинопропиламина с сероуглеродом в среде этанола была получена дитиокарбаминовая соль вышенназванного амина, которая далее под воздействием гидразина была превращена в N-замещенный тиосемикарбазид.

Полученный таким способом тиосемикарбазид подвергли воздействию п-аминобензальдегида, в результате чего синтезировали ранее неизвестный тиосемикарбазон. Реакцию проводили в этаноле при нагревании на водяной бане смеси тиосемикарбазида и альдегида с прибавлением нескольких капель пиперицина. Контроль реакции проводили по ТСХ. Выход продукта составил 82%. Перекристаллизация из этанола.

1. Данилкина Н.А., Михайлов Л.Е., Ивин Б.А. //Жур. Орг. Хим., 2006. – 42. – С. 807.
2. Газиева Г.А., Кравченко А.И. Успехи химии, 2012. – 81 (6). – С. 494-523.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛОВ  
В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

Керимли Ф.Ш., Магеррамов А.М., Мамедов С.Э.

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку

*fuad\_kerimli80@mail.ru*

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила широко используются как перспективные катализаторы для получения пара-замещенных алкилароматических углеводородов в процессах изомеризации, диспропорционирования и алкилирования ароматических углеводородов.

Одним из важных путей повышения параселективности цеолитных катализаторов является их химическое модифицирование.

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние модифицирования H-пентасила редкоземельными элементами (РЗЭ) на его физико-химические и катализитические свойства в реакции диспропорционирования толуола.

Для исследования использовали цеолит типа пентасила с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$ . Катализаторы, модифицированные 1,0-10,0 мас% РЗЭ, получали пропиткой H-форм цеолита раствором нитрата РЗЭ при 80°C в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч. в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокаливали 4 ч. в муфельной печи при 550°C. Для исследования катализаторов применяли химический и адсорбционный методы анализа. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см<sup>3</sup> в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 250-400°C, объемной скорости подачи сырья 1ч<sup>-1</sup>. при мольном отношении C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>:H<sub>2</sub>, равном 3:1.

Методами РФА, ИК-спектроскопии и ВЕТ установлено, что в результате химического модифицирования происходит уменьшение общего объема пор и существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров. Установлено что пара-селективность возрастает с увеличением содержания РЗЭ в пентасиле. Повышение пара селективности связано уменьшением концентрации сильных кислотных центров и объема пор цеолита в результате модифицирования цеолита. Наибольшую селективность по п-ЭТ (69,3 %) проявляет H-пентасил модифицированный лантаном.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ N- ПИРИМИДИН-2-ИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОКСИИМИДОВ

Комиссарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Васягин А.Н.<sup>2</sup>, Жуланов В.Е.<sup>2</sup>, Майорова О.А.<sup>1</sup>,  
Шкляева Е.В.<sup>2</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь;

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет  
*gabashev@psu.ru*

Использование циклических ангидридов дикарбоновых кислот позволяет получать перспективный класс малых молекул – электронодефицитных N-замещенных полициклических карбоксиимиидов, применяемых в качестве полупроводников с электронным типом проводимости [1]. Взаимодействием 2-амино-4,6-диметилпиримидина с соответствующими циклическими ангидридами получена серия новых 2-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-карбоксиимиидов **1-4**. Конденсацией карбоксиимиидов **1-2** с ароматическими карбо- и гетероциклическими альдегидами получена серия новых Д-π-А-π-Д хромофоров **9-12** (Рис.1). Систематически изучены оптические и электрохимические свойства полученных соединений, выполнено их сравнение для установления закономерности структура – свойство. LUMO уровень получаемых хромофоров может быть настроен природой карбоксимидного заместителя, находящегося во втором положении пиримидинового цикла. Значение LUMO составляют -4 эВ, то есть эти соединения могут рассматриваться как потенциальные полупроводники с электронным типом проводимости. Для всех соединений выполнены квантово-химические расчеты с использованием суперкомпьютера PSU-Kepler.

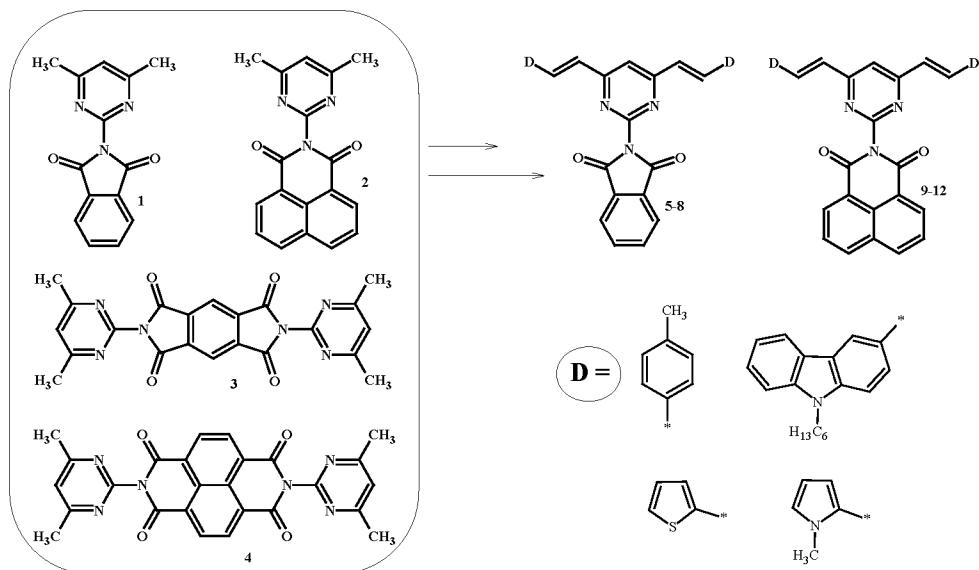


Рис. 1 Структурные формулы синтезированных соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №18-33-000323 мол\_а.

1. Z.-H. Wu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 13031

# **СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИСВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ $Fe_xO_y-SiO_2$ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*Kondrashova\_n\_b@mail.ru*

Магнитные наночастицы, обладая уникальными магнитными свойствами и способностью функционировать на клеточном и молекулярном уровне в биохимических процессах, делают их потенциально привлекательными при использовании в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, создания различного рода биосенсоров, а также систем адресной доставки лекарственных препаратов.

Синтезированы образцы кремнезёмных железооксидных систем с использованием различных прекурсоров оксида железа и с различным его содержанием. Осуществлена модификация поверхности композитов  $Fe_xO_y - SiO_2$ , полученных различными способами с соотношением компонентов  $[Fe]/[Si]=0,5$ , аминопропильными группами. Модификацию поверхности образцов проводили в ходе темплатного гидротермального синтеза, а также постсинтетической прививкой аминопропильных групп к поверхности магнитных материалов в среде неполярного растворителя.

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что модификация поверхности композитов  $Fe_xO_y - SiO_2$  аминопропильными группами в процессе темплатного гидротермального синтеза, независимо от способа детемплатизации, является неприемлемой, т. к. это приводит к исчезновению магнитных железооксидных структур. Определено, что постсинтетическая модификация поверхности композитов  $Fe_xO_y - SiO_2$  ( $[Fe]/[Si]=0,5$ ) позволяет успешно осуществить прививку аминоалкильных групп, сохраняя, при этом, магнитные свойства материалов.

Методом термогравиметрического анализа дана количественная оценка прививки аминоалкильных групп к поверхности композитов  $Fe_xO_y - SiO_2$ . Показано, что массовое содержание привитых аминоалкильных групп зависит от удельной поверхности модифицируемого образца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00210-а.*

**СИНТЕЗ АННЕЛИРОВАННЫХ ФЕРРОЦЕНОМ  
ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ СО СКЕЛЕТОМ  
КРИСПИНА И ЛАМЕЛЛАРИНА**

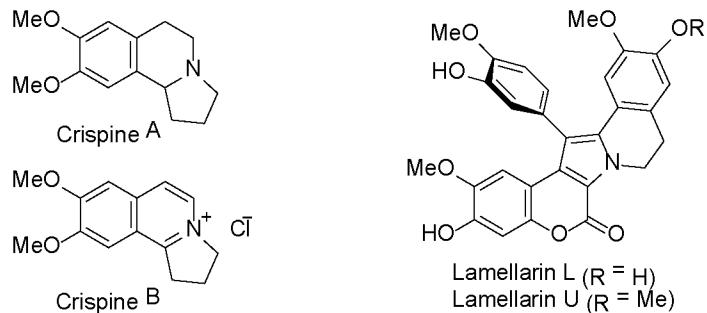
Коротаев В.Ю.<sup>1</sup>, Кутяшев И.Б.<sup>1</sup>, Барков А.Ю.<sup>1</sup>, Рожкова Ю.С.<sup>2</sup>, Плеханова И.В.<sup>2</sup>,  
Шкляев Ю.В.<sup>2</sup>, Сосновских В.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург

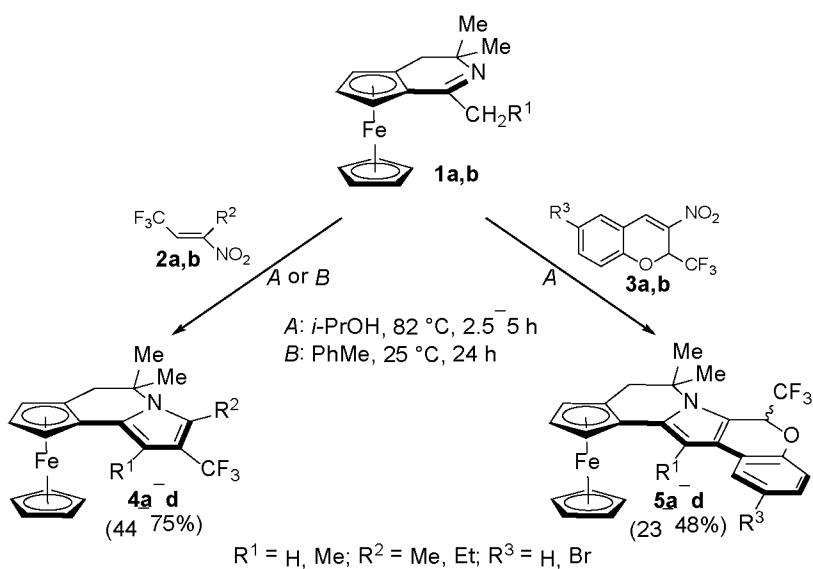
<sup>2</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*korotaev.vladislav@urfu.ru*

Криспин А, криспин В и ламелларины (например, ламелларины L, U) представляют собой группу природных алкалоидов с широким спектром биологической активности.



Мы предлагаем простой и удобный метод синтеза  $CF_3$ -замещенных 5,6-дигидроферроцено[*g*]индолизинов **4a–d** и 8,9-дигидро-6*H*-ферроцено[4,3-*b*]индолизинов **5a–d** со скелетом криспина и ламелларина соответственно, основанный на реакции Гроба 3,4-дигидроферроцено[*c*]пиридинов **1a,b** с нитроалканами **2a,b** или нитрохроменами **3a,b**.



*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00546) и в рамках выполнения госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 4.6653.2017/8.9).*

# НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[*b*]ТИОФЕНА

Костюченко А.С.<sup>1,2</sup>, Ульянкин Е.Б<sup>1,2</sup>, Быструшкин М.О.<sup>1</sup>, Фисюк А.С.<sup>1,2</sup>

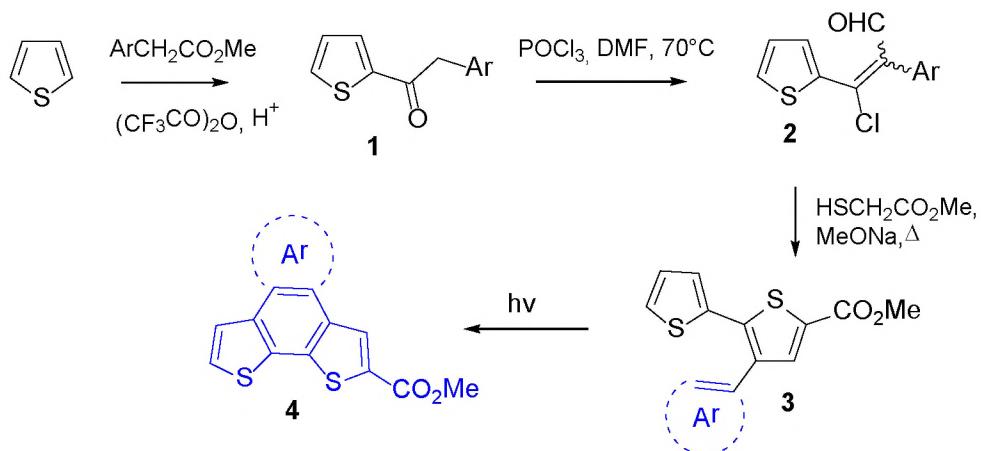
<sup>1</sup> Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет

*kostyuchenko@chemomsu.ru*

Сопряженные гетероциклические системы, содержащие бензо[*b*]битиофен и его конденсированные производные благодаря высокой подвижности носителей зарядов находят широкое применение в органической фотовольтаике [1]. Методы их синтеза не универсальны и в основном построены на палладий-катализируемых реакциях.

Ранее нами был предложен простой метод получения эфиров [2,2'-битиофен]-5-карбоновых кислот **3**, содержащих в положении C(3) ароматическое ядро [2]. Используя фотохимическую циклизацию этих соединений, мы разработали новый способ получения конденсированных производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2-карбоновых кислот **4**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 4.1657.2017/4.6).

1. M. L. Keshtov, I. O. Konstantinov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov, N. V. Nekrasova, Z.- Y. Xie, G. D. Sharma. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. **2018**, 56(12), 1297-1307.
2. A.S. Kostyuchenko, A.M. Averkov, A.S. Fisyuk. *Org. Lett.* **2014**. 16(7). 1833–1835.

## СИНТЕЗ 2-АМИНО-БУТ-1-ЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛОВ

Котлова И.А.<sup>1</sup>, Доценко В.В.<sup>1,2</sup>

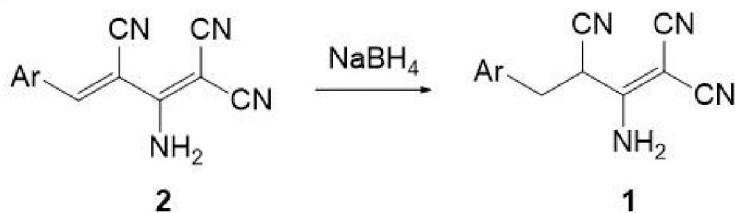
<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар

<sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

kot-tlova@mail.ru

Арилметилиденпроизводные димера малононитрила (АМДМ) являются одними из наиболее перспективных и удобных объектов для получения разнообразных аддуктов по реакции Михаэля и продуктов их циклизации. Это обусловлено наличием в структуре АМДМ сопряженной системы кратных связей, циано- и аминогрупп, а также различных функциональных заместителей ароматического кольца. Большое число работ посвящено изучению реакции Михаэля с использованием в качестве акцепторов АМДМ. В то же время, продукты селективного восстановления двойной связи в АМДМ не были описаны в литературе.

Нами были получены замещенные 2-амино-бут-1-ен-1,1,3-трикарбонитрилы **1** путем действия боргидрида натрия в полярных растворителях на соответствующие арилметилиденпроизводные димера малононитрила **2**. Последние легкодоступны реакцией димера малононитрила с ароматическими альдегидами в присутствии каталитических количеств основания. Продукты восстановления получали в виде белых кристаллических порошков с выходами 23-79 %. Строение продуктов доказано комплексом спектральных методов. Полученные соединения **1** могут быть пригодны для использования в качестве исходных реагентов для дальнейших реакций гетероциклизации. В настоящее время ведутся работы в данном направлении.



Ar = 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-тиенил, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

# ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМЕНО[2,3-d]ПИРИМИДИНА АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕМ 2-АМИНО-4Н-ХРОМЕН-3-КАРБОНИТРИЛОВ

Котлова И.А.<sup>1</sup>, Доценко В.В.<sup>1,2</sup>

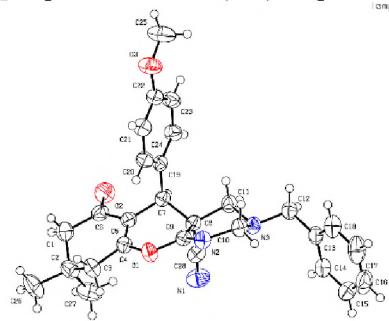
<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар,

<sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

kot-tlova@mail.ru

4Н-Хромен и его производные являются биологически интересными соединениями, известными своими противомикробными, противоопухолевыми, антиаллергическими свойствами. Некоторые 4Н-хромены также пригодны для лечения болезни Альцгеймера и шизофрении. Ранее в литературе были описаны методы синтеза производных хромено[2,3-d]пириимида путем конструирования бензопиранового кольца конденсацией Кнёвенагеля между салициловым альдегидом и барбитуровой кислотой, с последующим нуклеофильным введением заместителей в положение 5. Также известны многостадийные методы получения хромено[2,3-d]пириимидинов конденсацией 2-амино-2Н-хромено-3-карбонитрилов с диметилацеталем N,N-диметилформамида и аминами. Однако однореакторные удобные подходы к конструированию системы хромено[2,3-d]пириимида описаны не были.

Нами были синтезированы новые замещенные 3,4,6,7,8,9-гексагидро-2Н-хромено[2,3-d]пириими-дин-4а(5Н)-карбонитрилы **1** аминометилированием 2-амино-4Н-хромено-3-



карбонитрилов **2** в соответствии со схемой 1. Продукты получены в виде бесцветных кристаллов, строение подтверждено комплексом спектральных методов, включая ИК, ЯМР и методы двумерной ЯМР спектроскопии (HSQC, HMBC), а также данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 1).

Рис. 1. Строение **1** ( $R = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) (данные PCA).

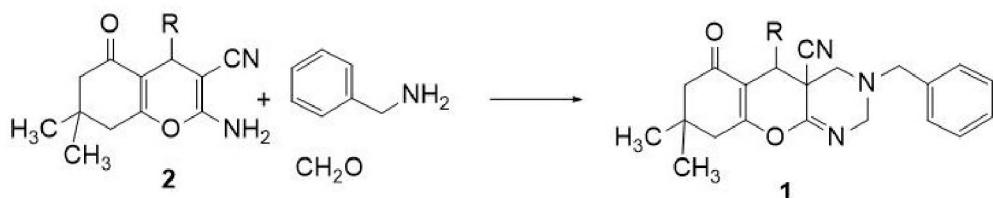


Схема 1.  $R = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил}, 4\text{-HOOC}_6\text{H}_4$ .

# КОНВЕРСИЯ СОЛЕЙ В ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ФОРМИАТЫ МЕТАЛЛОВ

Кудряшова О.С.<sup>а,б</sup>, Елохов А.М.<sup>а</sup>

<sup>а,б</sup>*Естественнонаучный институт Пермского государственного  
национального исследовательского университета*

<sup>б</sup>*Пермский институт Федеральной службы исполнения наказаний  
oskudr@psu.ru*

Формиаты металлов широко используются в различных отраслях промышленности: строительстве, сельском хозяйстве, кожевенной и химической. Формиаты переходных и редкоземельных металлов используются для производства высокотемпературных сверхпроводников, наноразмерных порошков металлов и их оксидов, катализаторов гидрирования и окисления органических веществ.

Наиболее совершенным с технологической точки зрения является конверсионный способ получения водорастворимых солей, который может быть осуществлен как циклически, так и в изогидрических условиях. Он обеспечивает максимальное использование сырья и тепловой энергии, отсутствие отходов производства, получение возможно чистых продуктов. Физико-химические основы процессов конверсионного получения солей разрабатывают на основании фазовых диаграмм поликомпонентных систем. Впервые предложено получать формиаты металлов из формиата натрия по реакции обменного разложения в водных растворах:



В качестве второго сырьевого компонента использованы водорастворимые соли щелочных, щелочноземельных и переходных металлов или техногенное сырье.

Анализ фазовых диаграмм четверных взаимных систем позволил установить температурно-концентрационные параметры и теоретически обосновать технологическую схему процесса. Изучение кинетических закономерностей кристаллизации солей из многокомпонентных растворов позволило влиять на гранулометрический состав (скорость и температурный режим кристаллизации), чистоту (сопутствующие ионы, сокристаллизация, окклюзия маточного раствора), выход (время достижение равновесия) и ряд других свойств продуктов.

К настоящему времени доказана возможность получения формиата калия в системах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{HCOO}^-$ ,  $\text{An} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{An} = \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; формиата кальция в системах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCOO}^-$ ,  $\text{An} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{An} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ; формиата меди в системах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{HCOO}^-$ ,  $\text{An} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{An} = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

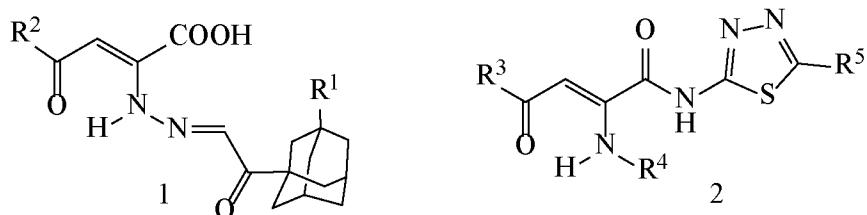
# ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ 2-АМИНО И 2-ГИДРАЗИНОПРОИЗВОДНЫХ 4-(ГЕТ)АРИЛ-4-ОКСОБУТ-2-ЕНОВЫХ КИСЛОТ

Кузнецов А.С., Кожухарь В.Ю., Пулина Н.А.

ФГБОУ ВО ПГФА Минздрава России, Пермь

*alexanderiv.88@mail.ru*

Ранее были синтезированы ряды биологически активных и малотоксичных 2-[2-(3-R-адамантан-1-ил)-2-оксоэтилен]гидразинил}-4-(гет)арил-4-оксобут-2-еновых кислот (1) и 2-(5-R-1,3,4-тиадиазолил)амиды 4-арил-2-ариламино-4-оксо-2-бутеновых кислот (2). Для дальнейшего углублённого изучения требуются разработки методик стандартизации и установления подлинности данных соединений по методам, предъявляемым Государственной Фармакопеей Российской Федерации XIV издания.



Химический анализ соединений 1 основан на содержании в их структуре карбоксильной группы, которая способна реагировать с железа (III) хлорида раствором 3% с образованием фиолетового окрашивания. В связи с наличием в молекуле соединений 2 амидной группы была предложена качественная реакция, основанная на свойстве данной группы подвергаться гидролизу в присутствии гидроксиамина щелочного раствора 5% с последующей реакцией комплексообразования с солями меди (II) в кислой среде. Наличие ковалентно связанного галогена в составе некоторых веществ из рядов 1 и 2 доказывается реакцией с серебра нитрата раствором 2% после предварительного прокаливания со смесью для спекания. В растворе соединений 1 и 2 енаминный фрагмент способен взаимодействовать с солями меди (II) и железа (III) с образованием осадка голубого и красного цвета, соответственно. Для подтверждения подлинности веществ 1,2 можно использовать данные ИК-спектроскопии. Чистоту данных соединений рекомендуется определять методом ТСХ на хроматографических пластинах «Sorbfil» ПТСХ П-А-УФ-254 в системах этилацетат-гексан 5:1 и эфир диэтиловый-бензол-ацетон 10:9:1. Предложенные методы установления качества хорошо воспроизводимы и не требуют длительных временных затрат, что делает их универсальными для данных рядов соединений.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА СОВМЕСТНОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМЛОДИПИНА, РОЗУВАСТАТИНА И ЛИЗИНОПРИЛА  
В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ**

Кырова Т.С., Иванцов Е.Н.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*kyrovats@hotmail.com*

Данная работа посвящена разработке методики совместного определения амлодипина (AML), розувастатина (ROS) и лизиноприла (Lis) в комбинированном лекарственном препарате методом спектрофотометрии. Разработанная методика подразумевает разделение действующих веществ препарата за счёт разной растворимости в 0,1M растворе HCl, хлороформе, воде и определении их с использованием достаточно избирательных реагентов: бромкрезоловый зеленый (БКЗ), бромкрезоловый пурпурный (БКП) и ализарин (АЛЗ).

Разделение осуществлялось следующим образом: навеску анализируемого образца помещали в делительную воронку объёмом 100 мл, экстрагировали 25 мл хлороформа ROS (раствор 1), в эту же делительную воронку помещали 25 мл H<sub>2</sub>O (дист) экстрагировали Lis с AML. Водный экстракт фильтровали через фильтр синяя лента (раствор 2), а полученный осадок растворяли в 25 мл 0,1M раствора HCl (раствор 3).

Определение амлодипина содержащегося в растворе 3 основано на образовании окрашенного продукта с БКП ( $\lambda_{\max}=364$  нм, pH=7,68,  $\varepsilon=5563$ ). Диапазон определяемых концентраций препарата составил 0,020 – 5,3 мг/25мл. Контрастность реакции составила 224 нм.

Розувастатин, содержащийся в растворе 1, определяли с помощью БКЗ ( $\lambda_{\max}=432$  нм, pH=2,40,  $\varepsilon=7943$ ). Линейность градуировочного графика наблюдается в интервале 0,050 – 5,0 мг/25мл.

Определение лизиноприла, содержащегося в растворе 2, осуществлялось при помощи АЛЗ ( $\lambda_{\max}=434$  нм, pH=8,7,  $\varepsilon=9067$ ). Закон БЛБ соблюдается в интервале 0,40 – 30,0 мг/25мл.

Предложенная методика была успешно применена для анализа лекарственного препарата, содержащего ROS, AML и Lis. Ошибка определения составила 1,5 – 5 %.

# КИНЕТИКА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МСМ-41 ДИМЕТИЛГИДРАЗИДАМИ ТРЕТКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ VERSATIC

Лебедев И.А<sup>1</sup>, Батуева Т.Д.<sup>2</sup>, Щербань М.Г.<sup>1</sup>, Кондрашова Н.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

<sup>2</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

leb395@mail.ru

Исследования в области синтеза мезопористых структурированных кремнеземов являются приоритетными в современной науке о материалах. Благодаря контролируемому размеру пор, химической стабильности, возможности химического модифицирования поверхности мезопористые силикатные материалы (МСМ) находят широкое применение в катализе, молекулярной адсорбции, медицине [1].

В работе изучен процесс модифицирования МСМ-41, полученного методом темплатного синтеза [2], диметилгидразидами на основе фракций трет-карбоновых кислот Versatic 10 общей формулы  $\text{CH}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{CC(OH)}$ , обладающими высокой комплексообразующей способностью.

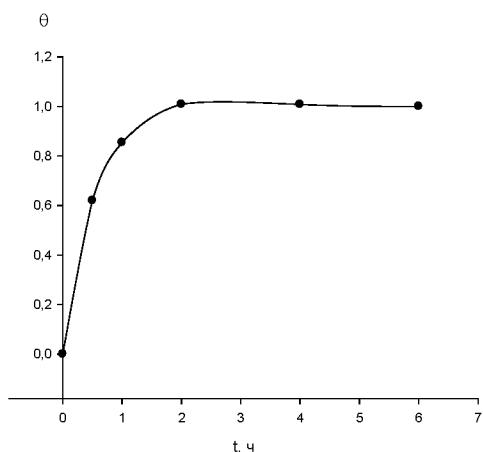


Рис.1. Кинетика модифицирования поверхности МСМ

Модифицирование осуществляли методом пропитки. Установлено, что максимальное заполнение поверхности МСМ функциональными группами достигается в течение двух часов (рис.1). Сокращение площади поверхности функционализированного МСМ по сравнению с исходным может быть вызвано блокировкой пор в результате адсорбции разветвлённых молекул модификатора.

- Chen Y., Shi X., Han B.A. et al. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2012. Vol. 12. №9. p. 7239-7249.
- Liu L., Zhang G.Y., Dong J.X.//Chin.Chem.Lett. 2004.Vol.15.№6.p.737-740.

# СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер И.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*lebedeva.i@itcras.ru*

Получение  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , характеризующихся магнитными и фотокаталитическими свойствами, позволит решить проблему извлечения фотокатализатора из жидкой фазы. Ключевыми аспектами синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  являются получение хорошо окристаллизованного  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза при сохранении фазы магнетита.

В данной работе синтез  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  проводили контролируемым гидролизом растворов тетрахлорида титана гидрокарбонатом аммония в суспензиях немодифицированного и модифицированного лимонной кислотой магнетита, с последующим прокаливанием образцов при  $T = 500^\circ\text{C}$ .

Исследования методом SEM, EDX и низкотемпературной адсорбции азота показали, что композиты представляют собой пористые агломераты неправильной формы, оболочка которых образована диоксидом титана. Структура агломератов глобулярная, о чем свидетельствует присутствие на изотермах адсорбции гистерезисной петли типа H1. Промежутки между шаровидными частицами обуславливают пористость агломератов.

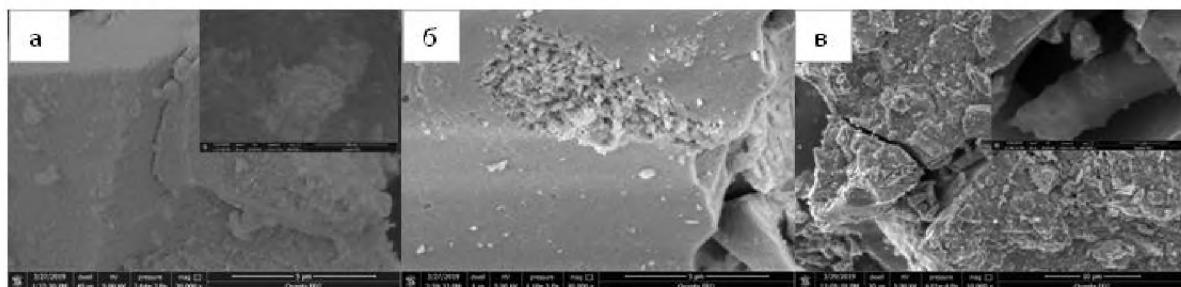


Рисунок – РЭМ микрофотографии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /(а),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  без модификации (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , модифицированного лимонной кислотой (в)

По данным РФА и КР спектроскопии фазовый состав композитов соответствует анатазу и магнетиту, а также гематиту – в отсутствие модификатора.

Расчет констант фотокаталитической активности для модифицированных  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  в реакции фоторазложения метиленового голубого, в мягком УФ  $\lambda = 368 \text{ nm}$  по реакции первого порядка, показал увеличение констант скорости фоторазложения с ростом содержания  $\text{TiO}_2$  в образцах. При соотношении  $\text{Fe}:\text{Ti} = 0,1$   $k = 0,0046 \text{ мин}^{-1}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00964 а.*

## **ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СФЕРОЛИТОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*lebedeva.i@itcras.ru*

Формирование иерархических структур является процессом самосборки, в котором строительные блоки, такие как наночастицы, нановолокна, нанолисты, самоорганизуются в упорядоченные трехмерные микроструктуры с различной морфологией. Разработка эффективного, простого в исполнении, экологически безопасного и низко затратного метода синтеза оксида алюминия с иерархически организованной структурой является актуальной проблемой. Одним из таких методов является низкотемпературный гидротермальный (ГТ) синтез. Возможность варьирования большого числа параметров: температуры, давления, продолжительности синтеза, химического состава ГТ растворов – позволяет осуществлять гибкое управление процессом.

Оксид алюминия в форме сферолитов получали из смеси  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$  гидротермальным методом с последующим прокаливанием. Методами КР-спектроскопии и РЭМ показано, что сферолиты образованы из  $\gamma\text{-AlOOH}$ , который формируются при соотношении компонентов  $\text{Al}^{3+}/\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_2\text{O} = 1:(2-3):(100-200)$ . Увеличение содержания  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  приводит к формированию игловидных кристаллов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Изменение структуры образцов, происходящее в процессе гидротермального синтеза, было исследовано методами РЭМ и ПЭМ. Установлено, что сферолиты оксида алюминия диаметром 5-10 мкм состоят из пластин длиной 100-200 нм. Изотермы адсорбции десорбции и кривые распределения пор по размерам, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что пористая структура сферолитов оксида алюминия образована щелевидными порами с двумя открытыми концами.

**СИНТЕЗ СПИРО[ТИАЗОЛ-5,2'-ПИРРОЛОВ] СПИРО-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ  
ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ  
АЛЬДЕГИДОВ**

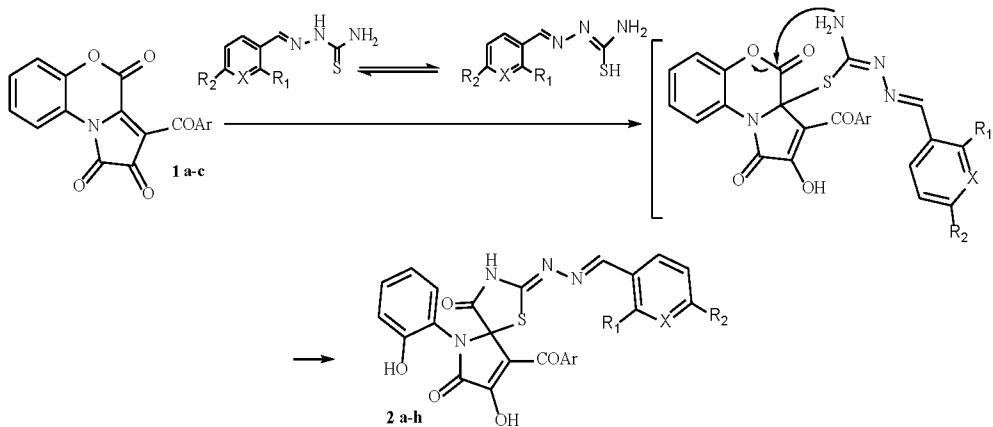
Лукманова Д.Н., Дмитриев М.В., Машевская И.В., Масливец А.Н.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*lukmanova.96@mail.ru*

В продолжение изучения взаимодействия производных гетарено[е]пиррол-2,3-дионов с тиосемикарбазонами арилкарбальдегидов [1], исследованы реакции присоединения к 3-ароилпирроло[1,2-с][4,1]бензоксазин-1,2,4-трионам тиосемикарбазона никотинового альдегида. Ряд продуктов был дополнен спиропродуктами, полученными в реакциях с тиосемикарбазоном анисового альдегида.

При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-с][4,1]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиосемикарбазоном никотинового альдегида были получены спиросоединения **2 a-h**.



*Структура соединений подтверждена данными PCA*

$X = H, N;$

**1:** Ar = Ph (**a**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4 (**b**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4 (**c**);

**2:** X=H, Ar = Ph, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (**a**); Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4, R<sup>1</sup> = F, R<sup>2</sup> = H (**b**); Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4, R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H (**c**); Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OH (**d**); Ar = Ph, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OCH<sub>3</sub> (**e**); Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OCH<sub>3</sub> (**f**) X=N, Ar = Ph, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (**g**); Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (**h**).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/174.5 и в рамках программы развития научной школы Пермского края «Биологически активные гетероциклы (кафедра органической химии ПГНИУ)»*

1. Д.Н. Лукманова, Я.И. Приходько, М.В. Дмитриев, И.В. Машевская, А.Н. Масливец, *ЖOpX*. **55** (1), 149-156 (2019).

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА БИОТРАНСФОРМАЦИИ ДЕГИДРОАБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Лучникова Н.А.<sup>1</sup>, Иванова К.М.<sup>1,2</sup>, Гришко В.В.<sup>3</sup>, Ившина И.Б.<sup>1,2</sup>**

**<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,**

**<sup>2</sup>Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь,**

**<sup>3</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь**

*luchnikova.n@mail.ru*

Показана способность штамма *Rhodococcus erythropolis* ИЭГМ 267 к биотрансформации 500 мг/л токсичной дегидроабиетиновой кислоты (ДАК) в присутствии *n*-гексадекана с образованием 5 $\alpha$ -гидрокси-производного (14,0 %). Для повышения трансформирующей активности родококков использованы следующие приемы: (1) предварительная адаптация клеток к ДАК; (2) использование нерастущих клеток; (3) иммобилизация на твердых носителях (полипропиленовые диски PP 5-10SL, техническая ткань арт. 56313Н). По нашим данным, использование родококков, предварительно адаптированных к ДАК, позволило увеличить выход 5 $\alpha$ -гидрокси-производного до 49,0 %. При этом обнаружен новый метаболит – соединение 15,16,17-тринор-абиетанового типа (40,0 %). Оценка биологического потенциала полученных производных с помощью компьютерной программы PASS Online показала, что 5 $\alpha$ -гидрокси-ДАК с достаточно высоким (более 0,7) коэффициентом вероятности может проявлять антиэкземную, дерматологическую и противовоспалительную активность, соединение 15,16,17-тринор-абиетанового типа – антисеборейную и антиэкземную активность. Оба метаболита с высокой (0,897–0,952) долей вероятности могут обладать мукомембранным протекторным свойством. Также возможно использование (коэффициент вероятности более 0,5) данных метаболитов в лечении ревматоидного артрита, алопеции и острых неврологических расстройств.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-34-00109 мол\_а и № 18-29-05007 мк.*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТЕ ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЛАНТАНОМ**

Бабаева Б.А., Мамедова А.З., \* Мамедов С.Э.

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

\**Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности*

*sabitmamedov51@mail.ru*

Ужесточение требований охраны окружающей среды в разных странах призывает использовать возобновляемые ресурсы. Одним из возобновляемых источников для производства компонентов моторных топлив и продуктов нефтехимической промышленности являются продукты брожжения биомассы.

В связи с этим целью данного сообщения являлось изучение закономерностей превращения этанола получаемого из биомассы на цеолитах типа ZSM-5, модифицированного лантаном. Показано, что на немодифицированном HZSM-5, обладающем высокой кислотностью при превращении этанола, происходит образование парафинов, алифатических углеводородов C<sub>5+</sub> и ароматических соединений. Сравнение каталитической активности модифицированной (1.0% LaHZSM-5) и немодифицированной (HZSM-5) систем, показывает, что модификация системы нитратом лантана увеличивает выход парафинов изостроения. В результате модификации при 350<sup>0</sup>C выход изо-C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> возрастает с 14,2 мас.% до 18,8 мас.%, а изо- C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> с 1,6 мас.% до 5,8 мас.%. Следует отметить, что после модификации содержание бензола в катализе снижается с 1,5 мас.% до 0,5 мас.%. Жидкие продукты, полученные в интервале температур 350-500<sup>0</sup>C, обладают высокими октановыми числами (84-97), что связано с превращением углеводородов изостроения при низкой температуре (350-400<sup>0</sup>C) осуществления процесса и ароматических углеводородов при температуре выше 400<sup>0</sup>C.

Углеводородный состав продуктов, содержащий большое количество высокооктановых компонентов при 350<sup>0</sup>C (изопарафины 25,6 мас.%, ароматические углеводороды 11,2 мас.%). Содержание бензола (0,8 мас.%) в пересчете на жидкую углеводородную часть удовлетворяет требованиям стандарта моторного топлива Евро-5,6.

Исследования физико-химических свойств и состояния активных центров поверхности катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 показали, что в результате модификации цеолита лантаном происходит снижение концентрации сильных бренстедовских кислотных центров и образование новых более сильных льюисовских кислотных центров, которые приводят к перераспределению выхода реакций изомеризации, крекинга и ароматизации углеводородов.

# **ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИНОГО СЫРЬЯ**

Марютина Т.А.<sup>a</sup>, Магомедов Р.Н.<sup>a,b</sup>, Панюкова Д.И.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской Академии Наук, Москва

<sup>b</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Инжиниринговый центр МФТИ

по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», Долгопрудный

*tatiana@maryutina.ru*

В последнее время появилось значительное число публикаций, связанных с изучением состава и структуры асфальтенов нефтяного сырья. Предложено две основные модели структурной организации молекул асфальтенов: «континент» и «архипелаг». Несмотря на многочисленные исследования в области моделирования гипотетических усредненных структур молекул асфальтенов различных видов нефтяного сырья, объектом обсуждения по-прежнему остается поиск и установление особенностей/определенных свойств молекулярной структуры асфальтенов, способствующих изменению свойств исходного сырья.

В настоящей работе при помощи комплекса физико-химических методов анализа проводились исследования свойств образцов тяжелого нефтяного сырья (ТНС) (сверхвязкой нефти и двух гудронов) и структуры выделенных из них асфальтенов.

Химические характеристики выделенных асфальтенов были изучены с применением комплекса методов анализа: элементный анализ (CHNS), рентгеноструктурный анализ, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI и МС-ИСП). Показано, что все образцы исследуемых асфальтенов относятся к модели структурной организации вида «континент», включающей высокополярный полициклический ароматический фрагмент и короткие алкильные заместители. При этом прослеживаются отличия между свойствами и структурными характеристиками асфальтенов нефти и нефтяных остатков. В результате исследования выявлен ряд закономерностей, позволивших установить влияние свойств и особенностей молекулярной структуры асфальтенов на состав и свойства соответствующих исходных образцов ТНС.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-06044 мк.*

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ  $Tm_x Mg_{1-x} Al_2 O_4$  И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИЦИИ С ЦЕОЛИТОМ ZSM-5  
В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА**

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

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку

*maxmudova@mail.ru*

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения продуктов для нефтехимической промышленности, может стать вовлечение в переработку метанола.

Целью настоящего сообщения являлось синтез наночастиц состава  $Tm_x Mg_{1-x} Al_2 O_4$  (где  $x=0,05$  и  $0,1$ ) и исследование их катализитической активности в композиции с цеолитом типа ZSM-5 в превращении метанола. Наночастицы шпинельного типа получены методом низкотемпературного горения. После горения металлокомплексов при  $300^0C$  получен  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ . По результатом ТГ/ДТА аморфного порошка  $Tm_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ ,  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$  на кривых (ТГ) потери веса наблюдались три участка: в диапазоне  $50-200^0C$  происходит потери веса на 15% от начального. Второй температурный диапазон  $200-400^0C$  соответствует освобождению кристаллизационной воды и газообразных продуктов, горения органической части металлокомплексов. Третьему участку соответствует  $400-600^0C$ , где потеря веса составляет 6%. Начиная с  $600^0C$  образцы стабилизируются. С повышением температуры термической обработки до  $1200^0C$  средние размеры кристалликов увеличивается до 12,93 нм.

Катализаторы были приготовлены сухим смешиванием нанопорошка  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$  с HZSM-5 с поледующей прокалкой при  $550^0C$  в течение 3-х часов. Концентрацию нанопорошка в катализаторе варьировали от 1,0 до 10,0 мас.%.

Установлено, что введение нанопорошка  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$  в количестве 1,0-10,0 мас.% в состав HZSM-5 способствует повышению селективности по п-ксилолу и снижению выхода ксилолов. Оптимальное содержание нанопорошка  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ , при котором наблюдаются хорошие выходы ксилолов в (18,0 мас.%) и высокая селективность по п-ксилолу (75,0 %) соответствует 5,0 мас.%.

Проявление высокой селективности по п-ксилолу композиции  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$  с HZSM-5 обусловлено взаимодействием наночастиц с цеолитом, что приводит к изменению пористой структуры цеолита. Это подтверждается уменьшением сорбционной емкости с увеличением содержания в составе композиции нанопорошка  $Tm_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ .

## **ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Мамедова А.З.<sup>1</sup>, Мирзалиева С.Э., Ахмедова Н.Ф., Ширинова С.М.

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

<sup>1</sup>*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности*

*n\_akhmed@mail.ru*

Для производства моторных бензинов повышенной экологической чистоты необходимо уменьшение содержания в них ароматических углеводородов и увеличение изопарафиновых углеводородов, также повышающих октановое число, что может быть достигнуто применением катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5. В связи с этим целью настоящего сообщения явилось исследование влияния различных модифицирующих элементов (Zn, Zr, Fe, Cu, P) на каталитические свойства пентасилов, аналогов цеолита типа ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции.

В качестве исходного был выбран цеолит типа пентасила с  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=61$  (мольное). Процесс приготовления катализаторов состоял из стадий декатионирования, его пропитки растворами нитратов соответствующих металлов и грануляции со связующим  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Количество введенного модификатора составляло 0,5-3,0 мас.%.

Исследования проводили на установке проточного типа. Опыты проводили в интервале температур  $350\text{-}430^{\circ}\text{C}$  с объёмной скоростью подачи сырья  $2,0 \text{ ч}^{-1}$ . Углеводородный состав прямогонной фракции (мас.%): парафиновые – 28,3; изопарафиновые – 29,5; наftenовые – 33,4; ароматические – 8,8; октановое число (ИМ) -58.

Показано, что на немодифицированном H-пентасиле прямогонная бензиновая фракция подвергается крекингу и ароматизации. При увеличении температуры реакции с  $350^{\circ}$  до  $430^{\circ}\text{C}$  выход жидких продуктов снижается с 71,8% до 64,2%, а ароматических углеводородов возрастает с 10,6 до 16,7%. Модификация H-пентасила приводит к увеличению содержания в катализате высокооктановых компонентов: изопарафиновых и ароматических углеводородов. На H-пентасиле, модифицированном цинком и железом, в основном протекает ароматизация наftenовых углеводородов. На образцах, модифицированных цирконием и медью, происходит существенное возрастание изопарафиновых углеводородов. Биметаллические катализаторы проявляют высокую изомеризующую способность. Среди исследуемых катализаторов лучшими оказались биметаллические катализаторы состава 1%Cu 3%Zn-H-пентасил и 1%Zr 3%Zn-H-пентасил. Биметаллические катализаторы позволяют при температуре  $380^{\circ}\text{C}$  получать компонент бензина с октановым числом, равным 85, и выходом жидкого катализатора 74,0%.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ ЕНАМИНОВ РЯДА

## 3,3-ДИАЛКИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА

Михайловский А.Г., Перетягин Д.А.

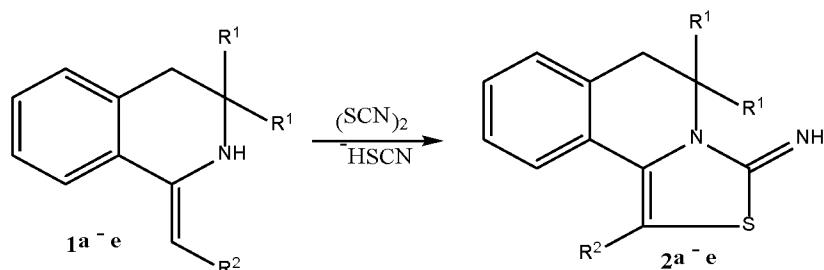
Пермская государственная фармацевтическая академия

*neorghim@pfa.ru*

Енамины в качестве нуклеофилов могут вступать в реакцию тиоцианирования (роданирования), которая обычно ведёт к циклизации с образованием тиазола. В случае циклического енамина в качестве продуктов следует ожидать образования структур, конденсированных с тиазолом. Целенаправленных исследований в этой области до настоящего времени не проводилось.

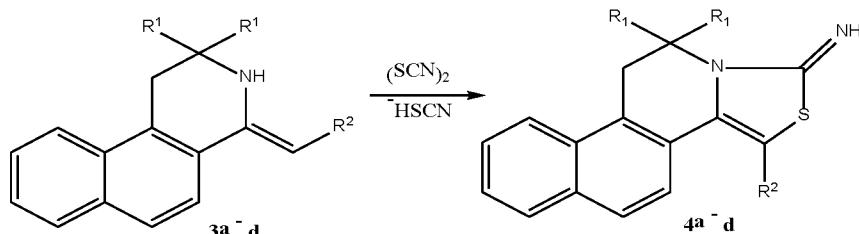
Целью данной работы является исследование роданирования вторичных енаминов ряда 3,3-диалкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина.

В качестве исходных реагентов выбраны гидрированные гетероциклы с фиксированной структурой енамина, стабилизированной за счет электроноакцепторной группы (EWG) и H-хелатирования: енаминоэфир **1a**, енаминоамиды **1b,c**, енаминокетон **1d** и енаминонитрил **1e**. Исследования показали, что взаимодействие енаминов **1a – e** с диорданом приводит к трициклическим соединениям **2a – e**.



**1,2**  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{CO}_2\text{Et}$  (**a**);  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{CONH}_2$  (**b**);  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{CONHBn}$  (**c**);  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{PhCO}$  (**d**);  $\text{R}^1+\text{R}^1=(\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^2=\text{CN}$  (**e**)

Аналогично реагируют енамины ряда бензо[*f*]изохинолина **3a–d**. Продуктами роданирования являются соответствующие тетрациклические производные бензо[*f*]тиазоло[4,3-*a*]изохинолина **4a – d**.



**3,4**  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{CO}_2\text{Et}$  (**a**);  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{CON}(\text{CH}_2)_4$  (**b**);  $\text{R}^1+\text{R}^1=(\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^2=\text{CONH}_2$  (**c**);  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{CN}$  (**d**)

Полученные конденсированные тиазолы представляют собой потенциальные антидепрессанты.

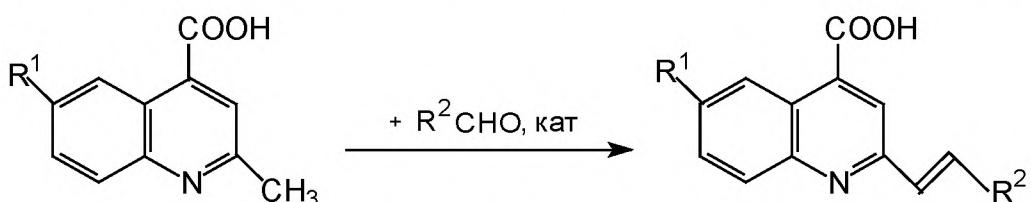
## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 6<sup>1</sup>-R-2-ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Михалев А.И., Дубровин А.Н., Коньшина Т.М.

Пермская государственная фармацевтическая академия

*biolhim@pfa.ru*

В ходе опытов установлено, что взаимодействие эквимолекулярных количеств 6-R<sup>1</sup>-2-метилхинолин-4-карбоновой кислоты с ароматическими альдегидами протекает при нагревании эквимолярных количеств исходных веществ при 140 °C в течении 3-5 часов в присутствии катализатора. В качестве катализаторов нами были использованы уксусный ангидрид в уксусной кислоте (метод А) или пиперидин в п-ксиололе (метод Б).



R<sup>1</sup> = H, Cl, Br; R<sup>2</sup> = Ar

Синтезированные вещества были подвергнуты биологическим исследованиям на наличие противовоспалительной, анальгетической активности. Выявлены некоторые закономерности взаимосвязи структура – активность. Биологические испытания проведены на кафедрах ПГФА.

Противовоспалительная активность (ПВА) синтезированных соединений была изучена в опытах на животных (крысах) на каррагениновой модели воспаления, в качестве эталона сравнения использовался диклофенак натрия (ортофен). Всего было исследовано 7 соединений, которые при в/б пути ведения в дозе 25 мг/кг, обладают противовоспалительным действием через 3 часа в пределах 34,3-52,4 %.

Аналгетическая активность определена по тесту уксусные корчи на белых мышах, и установлено, что апробированные соединения в дозе 25 мг/кг обладают анальгетической активностью в дозах 27,4-61,3 % в сравнении с метамизолом натрия (анальгином).

Хим.-фарм. журн. – 2015. – Т. 49, № 5. – С. 23-26.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ В КАЧЕСТВЕ ДИПОЛЯРОФИЛОВ

Мороз А.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

*koh2@psu.ru*

1,3-Диполярное циклоприсоединение, также известное как реакция Хьюсгена, относится к одним из наиболее привлекательных методов для формирования фармакологически важных пятичленных азотсодержащих гетероциклических соединений [1]. Изученное не так широко 1,4-диполярное циклоприсоединение в дополнение к реакции Дильса-Альдера может быть использовано для синтеза разнообразных шестичленных гетероциклов [2].

Карбонильные соединения довольно часто используются в качестве диполярофилов в реакциях диполярного циклоприсоединения. Наиболее интересны в качестве диполярофилов поликарбонильные соединения, содержащие несколько реакционных центров. Одними из них являются 1*H*-пиррол-2,3-дионы, обладающие возможностью вступать в реакции циклоприсоединения с диполями как по экзоциклическим C=O двойным связям, так и по эндо-циклической C<sup>4</sup>=C<sup>5</sup> связи.

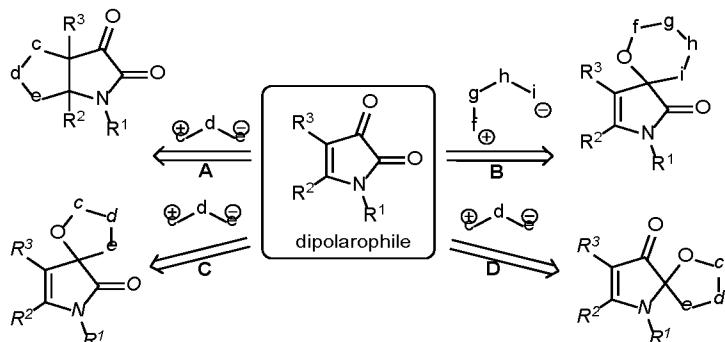


Рис. 1

Нами при взаимодействии 1*H*-пиррол-2,3-дионов с диполями различного типа обнаружено 4 направления протекания реакций (рис. 1), которые подробнее будут рассмотрены в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00290).*

1. A. Padwa, S. Bur. Recent Advances of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry for Alkaloid Synthesis. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. **2016**, *119*, 241–305.
2. V. Nair, A. Deepthi, D. Ashok, A.E. Raveendran, R.R. Paul. 1,4-Dipolar Cycloadditions and Related Reactions. *Tetrahedron*. **2014**, *19*, 3085–3105.

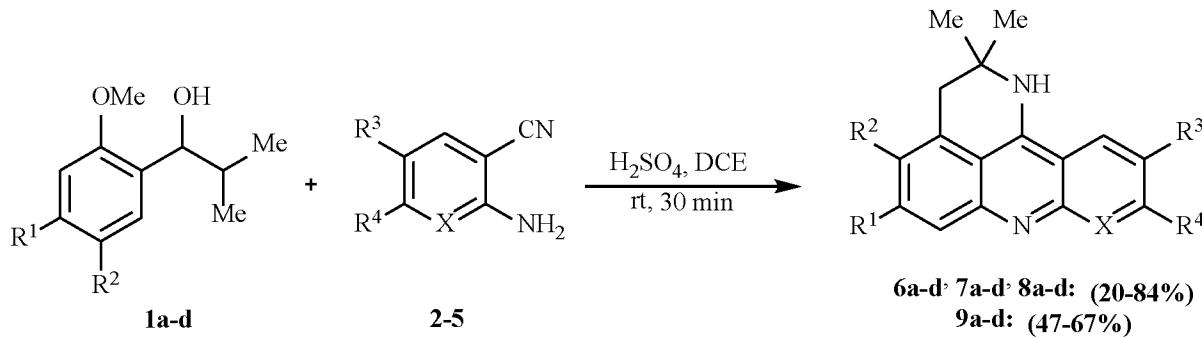
# СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДО[4,3,2-*k*]АКРИДИНОВ И БЕНЗО[*de*]ПИРИДО[2,3-*h*][1,6]НАФТИРИДИНОВ

Морозов В.В., Рожкова Ю.С., Шкляев Ю.В.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*nikopol88@mail.ru*

В продолжение исследования электрофильной *inco*-деароматизации как метода синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклических соединений [1-3] нами была изучена реакция 1-(2-метоксифенил)-2-метилпропан-1-олов **1a-d** с *ортого*-аминонитрилами **2-5** в условиях кислотного катализа. Установлено что в результате данного взаимодействия происходит образование пиридо[4,3,2-*k*]акридинов **6a-d**, **7a-d**, **8a-d** с выходами 20-84% и бензо[*de*]пиридо[2,3-*h*][1,6]нафтиридинов **9a-d** с выходами 47-67%.



**a:** R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Me; **b:** R<sup>1</sup>= Me, R<sup>2</sup>=Me; **c:** R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Cl; **d:** R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Br  
**2, 6:** X=CH, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H; **3, 7:** X=CH, R<sup>3</sup>=NO<sub>2</sub>, R<sup>4</sup>=H; **4, 8:** X=CH, R<sup>3</sup>=H, R<sup>4</sup>=Cl; **5, 9:** X=N, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H

Строение всех продуктов подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>C, ИК- и массспектрометрии. Строение соединения **8a** доказано данными РСА.

*Работа выполнена в рамках госзадания № AAAA-A18-118033090090-0 и при финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН, проект № AAAA-A18-118033090089-4)*

1. Rozhkova Yu.S., Galata K.A., Gorbunov A.A., Shklyaev Yu.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I., *Synlett*, **2014**, 25, 2617.
2. Rozhkova Yu.S., Vshivkova T.S., Morozov V.V., Zhulanov V.E., Gorbunov A.A., Shklyaev Yu.V. *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2017**, 53: 1228.
3. Morozov V.V., Rozhkova Yu.S., Dmitriev M.V., Shklyaev Yu.V. *Russ. J. Org. Chem.*, **2018**, 54, 1864.

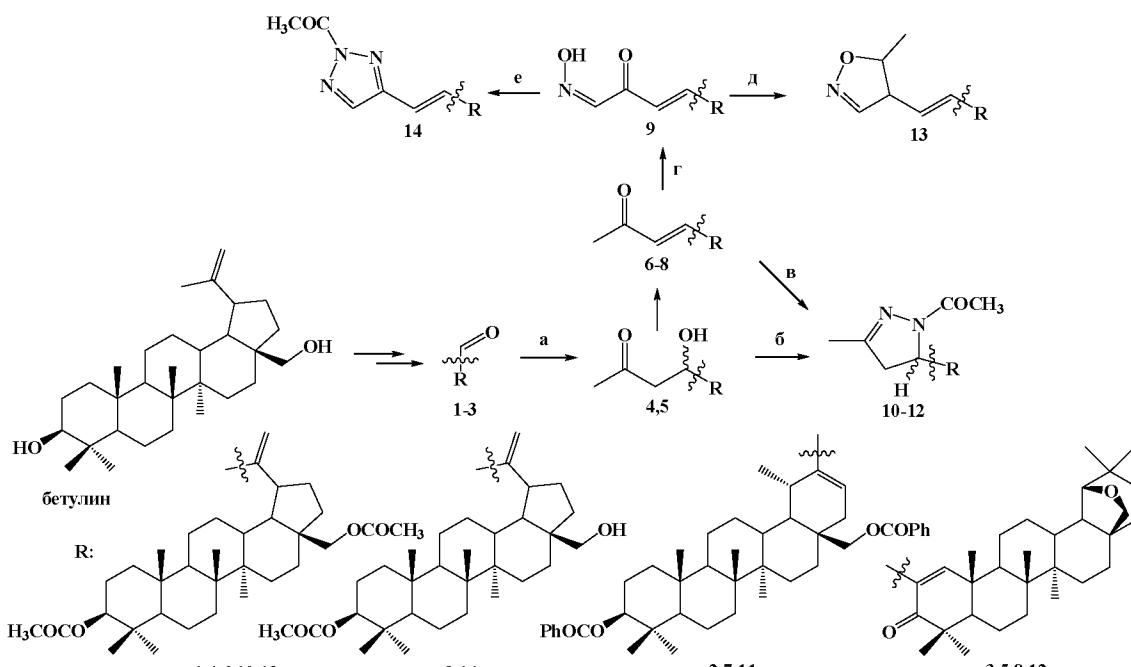
**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОСТРОЕНИЮ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ  $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ  
АЛЬДЕГИДОВ**

Назаров М.А., Толмачева И.А., Гришко В.В.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

mihailnazarov705@gmail.com

В органическом синтезе удобными промежуточными соединениями для построения гетероциклов являются системы, содержащие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный карбонильный фрагмент. На основе бетулина получены лупановый (**1**), 18 $\alpha$ ,19 $\beta$ -Н-урсановый (**2**) и 18 $\alpha$ Н-олеанановый (**3**)  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды и продукты их альдольной конденсации с ацетоном –  $\beta$ -гидроксикетоны **4**, **5**, метилкетоны **6–8**, а также продукт реакции нитрозирования изоамилнитритом метилкетона **6** – гидроксиминокетон **9**. Конденсация соединений **4–8** с гидразингидратом или с гидразидом уксусной кислоты привела к образованию пиразолинов **10–12**. Также рассмотрена возможность синтеза изоксазола **13** и триазола **14** из гидроксиминокетона **9**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00050).

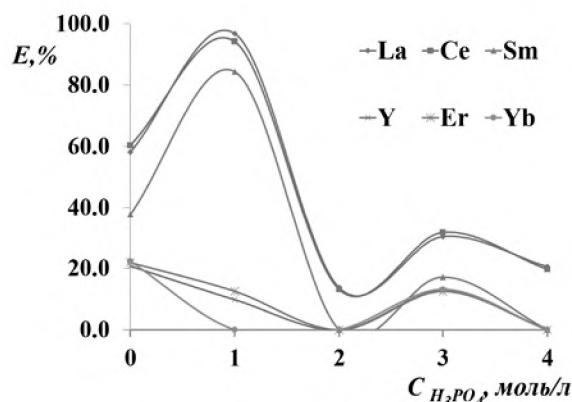
# ВЛИЯНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗМ ГИДРАЗИДАМИ $\alpha$ -РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Никитина В.А., Радушев А.В., Ваулина В.Н.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

va.panova2015@yandex.ru

Была проведена экстракция в среде фосфорной кислоты шести РЗМ: La (III), Ce (III), Sm (III), Y(III), Er (III) и Yb(III), взятых в виде нитратов. В качестве экстрагента использовали ГД1519 – гидразид изокислот с радикалами С1519. Выяснилось, что при содержании в водной фазе более 1 моль/л фосфорной кислоты образуется устойчивая эмульсия. При наличии, помимо фосфорной, и серной кислоты эмульсия не образуется, и фазы хорошо расслаиваются. Поэтому за начальную точку при экстракции РЗМ из смеси серной и фосфорной кислот был принят раствор, содержащий 0,2 моль/л  $H_2SO_4$ . Результаты приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения РЗМ (E, %) от концентрации  $H_3PO_4$  в водной фазе при наличии 0,2 моль/л серной кислоты. Содержание в 10 мл водной фазы, мг: La-5,2; Ce-7,2; Sm-8,1; Y-7,7; Er-7,8; Yb-7,9.

Из рис. 1 следует, что при фиксированном содержании  $H_2SO_4$  введение до 1 моль/л  $H_3PO_4$  значительно увеличивает экстракцию La, Sm и Ce (до 84-97%), в то время как извлечение Y, Er и Yb снижается. С ростом содержания  $H_3PO_4$  до 2 моль/л экстракция всех исследуемых РЗМ резко падает, а затем снова возрастает, достигая меньшего максимума (17-32%) при содержании  $H_3PO_4$  3 моль/л. Такой ход кривых можно объяснить изменением механизма экстракции Ln при увеличении содержания фосфат-ионов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00039.*

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО  
С  $\alpha,\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КЕТОНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ  
2-ГИДРОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ИЛИ 2-ОКСОХРОМЕН-3-ИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ  
И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

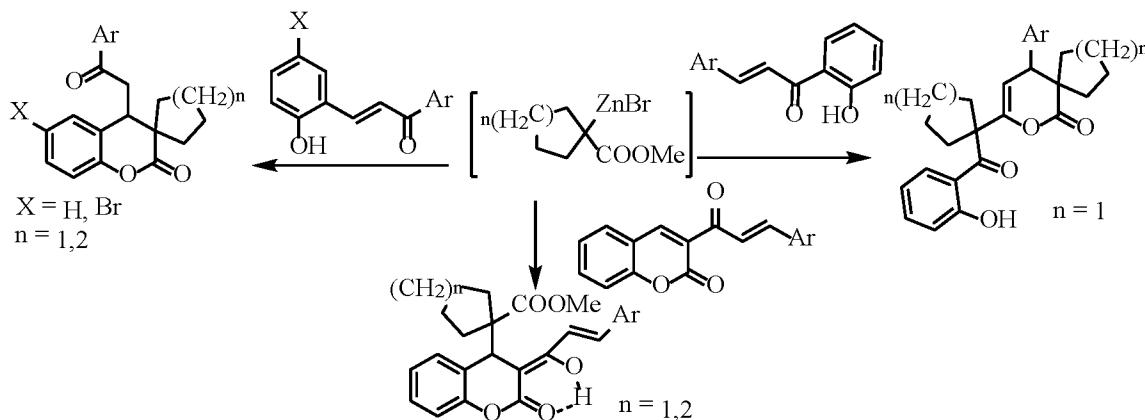
Никифорова Е.А. @ Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Байбародских Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

*vikro@ya.ru*

Ранее было установлено, что карбоциклические реагенты Реформатского взаимодействуют с халконами с образованием замещенных спиродигидропиран-2-онов, обладающих анальгетической активностью [1-3].

Нами было исследовано взаимодействие реагентов Реформатского, полученных из метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов и цинка, с рядом новых проп-2-ен-1-онов, содержащих 2-гидроксифенильный заместитель при 1 или 3 атоме углерода или 2-оксоХромен-3-ильный заместитель при 1 атоме углерода:



Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии, а также данными рентгеноструктурного анализа.

Была исследована анальгетическая активность ряда полученных соединений и установлено, что они проявляют активность, превышающую таковую для эталонного препарата – метамизола натрия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00509) и Правительства Пермского края.*

1. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОХ*. **2008**, *78* (7), 1189–1191.
2. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОрХ*. **2008**, *44* (7), 975–976.
3. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Гаврилов А.Г., Марданова Л.Г. *Хим.-фарм. Журн.* **2013**, *47* (1), 41–42.

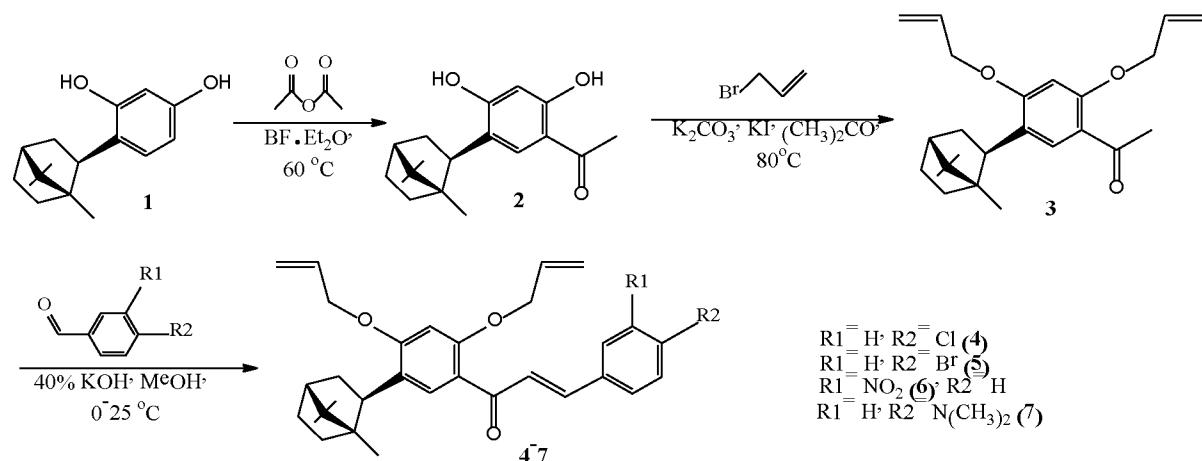
# СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ХАЛКОНОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИГИДРОКСИ-4-ИЗОБОРНИЛБЕНЗОЛА

Павлова Е.В., Попова С.А., Чукичева И.Ю.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

*evgenia.pavlova92@rambler.ru*

Халконы важный и широко распространенный в природе класс соединений, являющихся весьма реакционноспособными за счет  $\alpha,\beta$ -ненасыщенной карбонильной системы и обладающих различными видами биологической активности, что делает их привлекательным объектом исследования. С другой стороны, большое семейство монотерпеноидов предоставило множество примеров соединений, отвечающих критериям, необходимым для создания новых кандидатов в лекарственные препараты. Однако зачастую выделение биологически активных соединений из природных источников является трудоемким и весьма затратным процессом. Поэтому синтез аналогов природных фенольных соединений является перспективным направлением исследований.



Схема

По реакции конденсации Кляйзена-Шмидта с галоген-, нитро- и диметиламинозамещенными альдегидами нами были синтезированы халконы **4-7**, содержащие изоборнильный заместитель в В-кольце (схема). Выход замещенных халконов составил 10-42%. В качестве исходного соединения был использован 6-ацетил-1,3-диаллилокси-4-изоборнилбензол **3**, синтезированный на основе 1,3-дигидрокси-4-изоборнилбензола **1**. Структуры всех синтезированных соединений подтверждены данными ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект 18-3-3-27.*

# РЕАКЦИИ 2,2-ДИМЕТИЛ-1-ФЕРРОЦЕНИЛПРОПАН-1-ОЛА С НИТРИЛАМИ: СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНО[С]ПИРИДИНОВ И ФЕРРОЦЕНО[С]ПИРРОЛОВ

Плеханова И.В.<sup>1,2</sup>, Стряпунина О.Г.<sup>1</sup>, Рожкова Ю.С.<sup>1</sup>, Горбунов А.А.<sup>1</sup>, Шкляев Ю.В.<sup>1,2</sup>

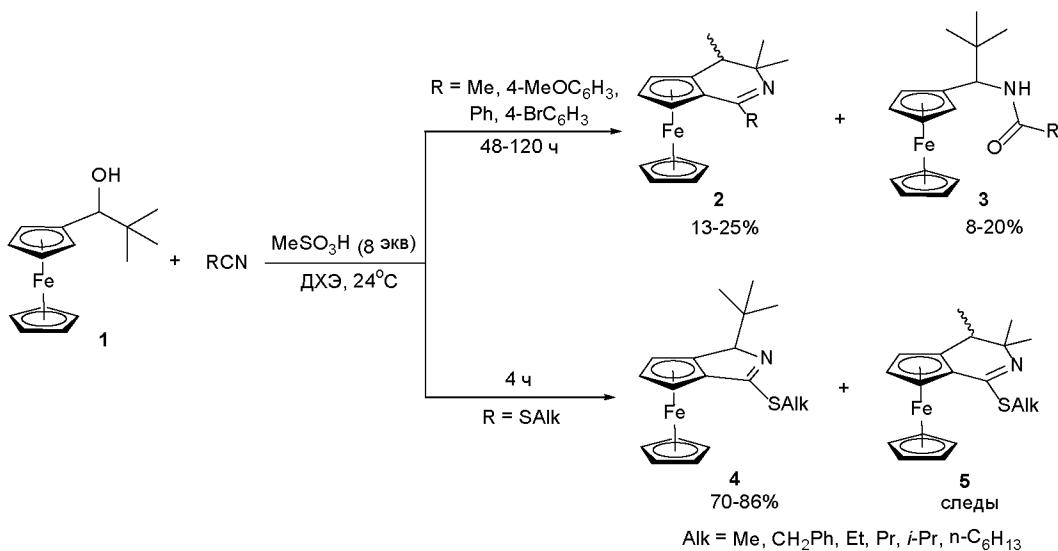
<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

*iri-kocheva@yandex.ru*

Внутримолекулярная реакция Риттера является полезной стратегией для получения разнообразных гетероциклических соединений. В продолжение развития нашей исследовательской программы, которая направлена на расширение синтетического потенциала реакции Риттера в синтезе аза-гетероциклов, мы исследовали взаимодействие 2,2-диметил-1-ферроценилпропан-1-ола **1** с нитрилами в условиях кислого катализа.

Установлено, что карбинол **1** реагирует с ацетонитрилом и рядом ароматических нитрилов в присутствии 8 эквивалентов MeSO<sub>3</sub>H при комнатной температуре с образованием смесей продуктов – 1-R-3,3,4- trimethyl-3,4-дигидроферроцено[с]пиридинов **2** (13-25%) и N-(2,2-диметил-1-ферроценилпропил)амидов **3** (8-20%). Реакции карбинола **1** с алкилтиоцианатами в аналогичных условиях приводят к 3-алкилтио-1-*трет*-бутилферроцено[с]пирролам **4** с выходами 70-86%. Также в этих случаях было зафиксировано образование 1-алкилтио-3,3,4- trimethyl-3,4-дигидроферроцено[с]пиридинов **5** в следовых количествах.



Строение соединений **2-4** установлено на основании данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК спектроскопии, а также данных РСА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00546)*

## **ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕЛЕНА**

Плющенко А.В.<sup>1,2</sup>, Боровикова Л.Н.<sup>2</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

*anutta999@mail.ru*

Разработка новых методов иммобилизации ферментов, позволяющих сохранить активность фермента при неоптимальных условиях среды, относится к одной из важнейших задач современной биотехнологии. Использование наночастиц биогенных элементов, в частности селена (Se), в качестве носителей для иммобилизации ферментов позволит создать комплексные полифункциональные препараты.

Цель работы – исследование ферментативной активности химотрипсина (ХТ), иммобилизованного на наночастицах Se, в зависимости от pH и концентрации Se.

Иммобилизация ХТ на наночастицах Se осуществлялась в течение реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в водной среде в присутствии фермента при атмосферном давлении и температуре 20°C. В этой реакции ХТ одновременно стабилизировал наночастицы Se в растворе. Концентрации ХТ была постоянной ( $C_{ХТ} = 2 \text{ мг/мл}$ ), концентрация Se ( $C_{Se}$ ) варьировалась ( $v = C_{Se}/C_{ХТ}$ ).

Протеолитическую активность ХТ определяли при 37°C по гидролизу казеината натрия при pH 6.0, 8.0 и 11.0 [1]. За единицу активности (Ед.) было принято количество фермента, необходимое для высвобождения 1 мкмоль тирозина в минуту в условиях эксперимента. Удельная активность рассчитывалась как число единиц активности в расчёте на 1 мг фермента (табл. 1). Как видно из табл., при pH 6.0 и 8.0 наибольшую активность проявлял нативный ХТ. Однако, при 11.0 наибольшей активностью обладал нанокомплекс Se-ХТ. При этом увеличение содержания Se в нанокомплексе приводило к повышению протеолитической активности фермента.

Табл. 1. Удельная протеолитическая активность нативного ХТ и нанокомплексов Se-ХТ

Образец	$A_{\text{удел.}} \text{ Ед.} \times \text{мг}^{-1}$		
	pH 6.0	pH 8.0	pH 11.0
ХТ	0.88	3.22	1.76
Se-ХТ ( $v = 1$ )	0.58	2.27	4.05
Se-ХТ ( $v = 0.1$ )	0.76	2.61	2.69

Таким образом, при иммобилизации ХТ на наночастицах Se наблюдался сдвиг оптимума pH протеолитической активности фермента в щелочную область.

1. А.В. Плющенко, Л.Н. Боровикова, О.А. Писарев. *Прикладная биохимия и микробиология*, 2018, **54** (4), 362-365.

# **СИНТЕЗ Н-ОКТИЛЭТИЛОЛАММОНИЙ ПЕЛАРГОНАТОВОЙ СОЛИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЁ В КАЧЕСТВЕ НОВОГО НЕФТЕСОБИРАЮЩЕГО РЕАГЕНТА**

Асадов З.Г., Поладова Т.А., Саламова Н.В., Абилова А.З.

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева*

*НАН Азербайджана, Баку*

Основными причинами загрязнения вод нефтью и нефтепродуктами являются аварийные ситуации на магистральных и промысловых нефтетрубопроводах, слив за борт танкерами промывочных и балластных вод, аварии при транспортных перевозках нефтепродуктов, выбросы нефти на буровых скважинах, отходы прибрежных нефтеочистительных заводов и другие. Разлившиеся толстые слои нефти удаляют механическими способами, но на поверхности водоемов остаются тонкие нефтяные пленки, они представляют серьезную опасность в экологическом отношении. Для их удаления используют нефтесобиратели и нефтедиспергаторы.

С целью исследования нефтесобирающей и диспергирующей эффективности ПАВ катанионного типа синтезирован н-октилэтилоламмоний пеларгонат. Этот реагент получен при мольном соотношении н-октиламмоний хлорида и пеларгоната натрия 1:1 и перемешивании в присутствии в реагенте растворителя этанола. Реакция протекает при температуре 21°C. Полученная соль н-октилэтилоламмоний пеларгонат (н-ОЕАПл) представляет собой золотисто-желтое, вязкое, смелообразное вещество. В воде она растворяется в дисперсном виде и хорошо растворяется в этаноле. Температура плавления полученной соли выше 200°C. Состав и структура н-ОЕАПл идентифицированы методом ИК- и УФ-спектроскопии. Поверхностное натяжение( $\sigma$ ) водных растворов соли н-ОЕАПл, определено тензиометрическим методом (отрыв кольца Дью Нуи) на границе с воздухом. Установлено, что синтезированная соль является сильным ПАВ. Так, в присутствии этого вещества поверхностное натяжение на границе вода-воздух снижается от 72.5 мН/м (без ПАВ) до 28.7 мН/м (при 23 °C). Электрокондуктометрическим методом установлено, что удельная электропроводность ( $\kappa$ , в мкС/см) водных растворов этой соли по мере увеличения концентрации (1% мас.) раствора возрастает (при 23 °C): 0.0001- $\kappa$ =72.5; 0.0005- $\kappa$ =101.3; 0.01- $\kappa$ =155.3; 0.05- $\kappa$ =215.4; 0.1- $\kappa$ =245.9.

Исследование нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способности синтезированного ПАВ проводили в лабораторных условиях. В проведенных испытаниях нефть разливается на поверхности 3 типов вод-дистиллированной, пресной и морской (вода Каспийского моря) и образует тонкую пленку (толщина 0.17 мм). Об эффективности реагента судили по изменению площади поверхности нефтяного пятна на поверхности воды под действием исследуемого реагента, который использовали в неразбавленном состоянии и в виде водного раствора с концентрацией 5 % мас. Полученный реагент демонстрирует высокую эффективность и собирает нефть с кратностью собирания равной 80.5, и удерживает нефть в виде собранного пятна более 7 суток.

**СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (Z)-2-(3,3-ДИМЕТИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИЛ-1(2H)-ИЛИДЕН)НИТРОЗОАЦЕТОНИТРИЛА**

Полякова<sup>1</sup> Е.И., Давыдов<sup>1</sup> В.В., Рябов<sup>1</sup> М.А., Линко<sup>1</sup> Р.В.,  
Шкляев<sup>2</sup> Ю.В., Хрусталев В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Российский университет дружбы народов, Москва,*

<sup>2</sup> *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*alania1980@mail.ru*

В ходе исследований 1-замещенных 3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолина обнаружена зависимость состава и строения некоторых их металлокомплексов от присутствия групп  $\text{CH}_3\text{O}$  в положениях 6 и 7 бензольного цикла молекул лиганда. С целью изучения причин вышеуказанного эффекта нами изучено строение (Z)-2-(3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолил-1(2H)-илиден)нитрозоацетонитрила (**1**), которое сравнивается со строением описанного ранее соединения (**2**), не содержащего групп  $\text{CH}_3\text{O}$  (рис.1). Следует отметить, что расчет биологической активности соединений **1** и **2** по программе PASS показал, что наличие групп  $\text{CH}_3\text{O}$  в **1** приводит к появлению у этого соединения дополнительно двух новых видов активности (противоаллергической и свойства ингибитора амидазы).

Рис. 1

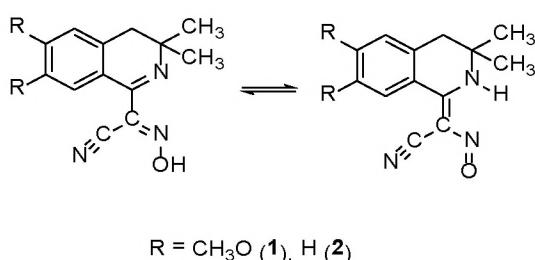
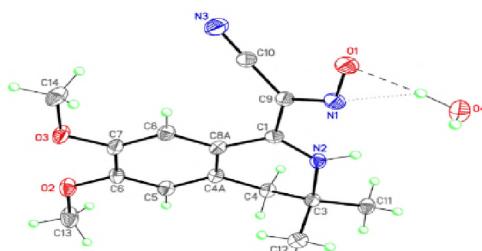


Рис. 2



РСА показал (рис. 2), что соединение **1** находится в кристалле в виде моногидрата. Соединение **1**, в отличие от **2**, находится в форме только одного *E*-*цик* енамино-нитрозового изомера. Торсионный угол  $\text{O}1\text{N}1\text{C}9\text{C}1$  равен  $179.1(2)^\circ$ . Анализ межатомных расстояний и валентных углов в молекуле **1** показывает, что строение **1**, так же, как и в случае **2**, лучше описывает цвиттер-ионная структура, аналогичная структуре *E*-*цик* изомера одной из молекул соединения **2**.

Согласно квантовохимическим расчетам присутствие групп  $\text{CH}_3\text{O}$  в положениях 6 и 7 в молекуле **1**, по сравнению с соединением **2**, приводит к несколько большему переносу заряда с атомов циклической системы на атомы заместителя в положении 1.

Соединение **1** охарактеризовано ИК- и электронными спектрами поглощения.

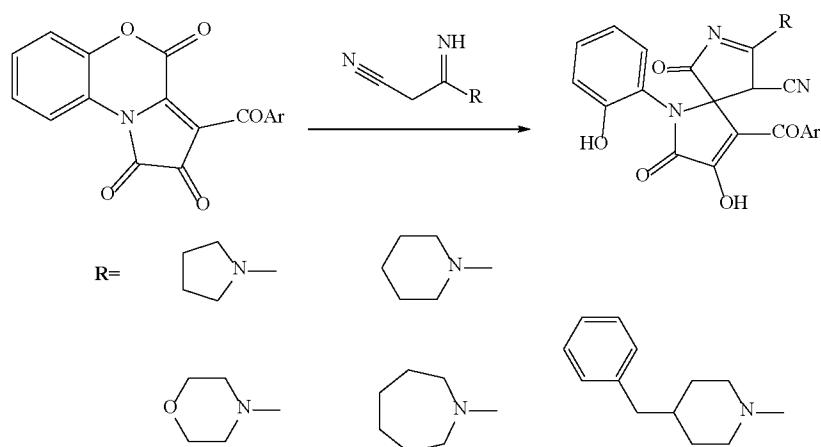
# СИНТЕЗ СПИРО[ПИРРОЛ-3,2'-ПИРРОЛОВ] СПИРО-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИНОПРОПАННИТРИЛОВ

Приходько Я.И., Силайчев П.С., Машевская И.В., Масливец А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

*jaroslavpr@mail.ru*

Гетероциклизация гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов под действием бинуклеофильных реагентов – удобный способ синтеза пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов, конденсированных, мостиковых и спиро-бис-гетероциклических систем. Ранее было показано, что взаимодействие 3-ароилзамещенных пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов 1,3-CH<sub>2</sub>NH– [1-5] приводит к образованию систем спиро[пиррол-3,2'-пиррола], трудно достижимых другими путями синтеза. При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазин-1,2,4-трионов с 3-замещенными 3-иминопропаннитрилами были получены 4-ароил-3-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-2,6-диоксо-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,7-диен-9-карбонитрилы.



Структура полученных соединений подтверждена данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, для одного из соединений ряда – данными PCA.

1. Konovalova V.V., Shklyaev Yu.V., Maslivets A.N. *ARKIVOC*. 2015, *i*, 48.
2. Тутынина Н.М., Рачева Н.Л., Масливец В.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖOpX*. 2013, 49, 101.
3. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. *ЖOpX*. 2008, 44, 710.
4. Тутынина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. *ЖOpX*. 2014, 50
5. Тутынина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. *ЖOpX*. 2014, 50, 857.

## 2-(3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИН-1-ИЛ)АНИЛИНЫ: НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ФРИДЛЕНДЕРА

Рожкова Ю.С.<sup>1</sup>, Сторожева Т.С.<sup>1</sup>, Плеханова И.В.<sup>1,2</sup>, Смоляк А.А.<sup>1</sup>,  
Горбунов А.А.<sup>1</sup>, Шкляев Ю.В.<sup>1,2</sup>

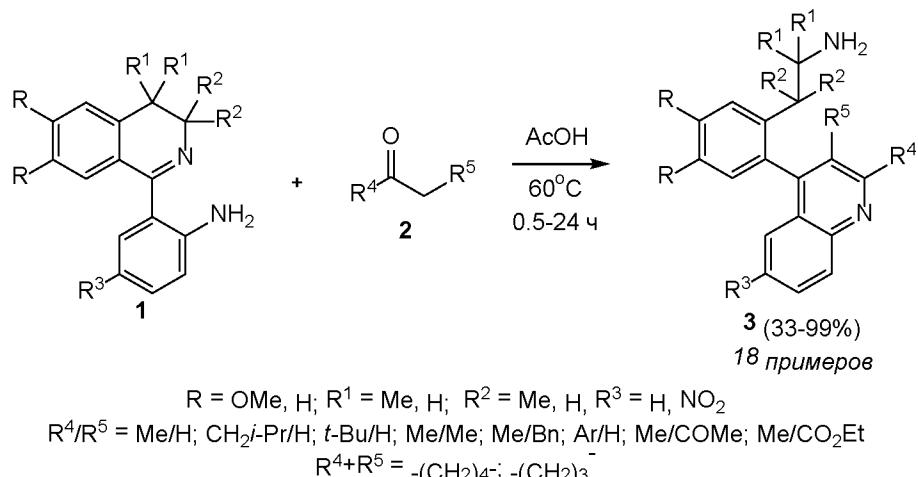
<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

*rjs@mail.ru*

В рамках работ по исследованию возможностей синтетического использования производных 3,4-дигидроизохинолинов нами впервые была исследована реакции 2-(3,3-диметил-3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)анилинов **1** с карбонильными соединениями, содержащими  $\alpha$ -метиленовую группу.

Установлено, что в случае взаимодействия 3,4-дигидроизохинолинов **1** с кетонами **2** при нагревании в уксусной кислоте протекает реакция Фридлендера (модификация Борше-Рида), в результате которой происходит раскрытие изохинолинового цикла по связи *C1-N* с образованием новых 4-арилхинолинов **3** с выходами 33-99%.



Строение соединений **3** установлено на основании данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК спектроскопии, а также данных РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00561) и в рамках госзаказания № AAAA-A18-118033090090-0.

**НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**  
**4-БЕНЗОИЛ-5-ФЕНИЛФУРАН-2,3-ДИОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ**  
**ТРЕТИЧНОГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЕНАМИНА**

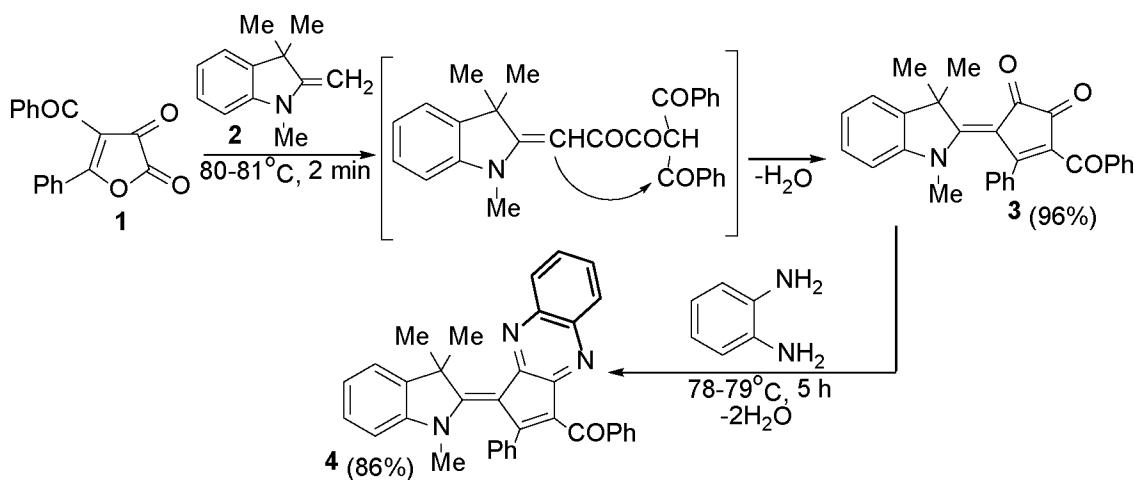
Роздяловская Т.А., Коновалова В.В.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*rozdt@ramail.ru*

Ранее было показано, что взаимодействие 5-арилфуран-2,3-дионов с третичным гетероциклическим енамином – основанием Фишера, приводит к образованию ароилпириуровильных производных енамина соответственно [1]. Нами предприняты попытки модификации структуры фуран-2,3-дионов с целью получения продуктов циклизации в результате их взаимодействия с основанием Фишера.

Взаимодействием фуран-2,3-диона (**1**) с основанием Фишера (**2**) получено поликарбонильное соединение (**3**), вследствие первоначального ацилирования группы  $\text{CH}_2$  основания Фишера (**2**) карбонильной группой в положении 2 4-бензоил-5-фенилфуран-2,3-диона (**1**) с раскрытием фурандионового цикла по связи  $\text{O}^1-\text{C}^2$  и дальнейшей внутримолекулярной циклизации с отщеплением молекулы воды.



Представлялось перспективным исследовать взаимодействие полученного поликарбонильного соединения (**3**) с 1,4-*NH,NH*-бинуклеофильным реагентом. Так, при взаимодействии (**3**) с *o*-фенилендиамином получен продукт атаки аминогруппами *o*-фенилендиамина карбонильных групп  $\text{C}^1=\text{O}$  и  $\text{C}^2=\text{O}$  соединения (**3**) – соединение (**4**).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00013).*

- Халтурин В.В., Шуров С.Н., Масливец А.Н. // ЖОрХ. – 2009. – 45. – С. 958.

# **ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА SBA-15 В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНОСИЛАНОВЫХ ДОБАВОК**

**Саенко Е.В., Вальцифер В.А.**

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*saenko\_ekaterina@mail.ru*

Получение мезопористых силикатов со структурой типа SBA-15 в присутствии органосилановых добавок с воспроизводимыми текстурными характеристиками в настоящее время весьма актуально и связано с использованием этих материалов в качестве катализаторов, сорбентов, биосенсоров, носителей лекарственных средств адресной доставки и т.д. В зависимости от условий синтеза – соотношения реакционных компонентов, реакции среды, температуры, времени предварительного старения геля и гидротермальной обработки можно получать материалы с различными структурно-текстурными характеристиками.

В работе определено, что введение при синтезе функциональных добавок различной природы (три(триметилсилокси)силан, (2-цианоэтил)триэтоксисилен) не входящих в состав конечного продукта оказывает существенное влияние на пространственную организацию, текстурные характеристики, а также морфологию частиц этих материалов вследствие гидрофобных взаимодействий и изменения плотности поверхностного заряда при формировании кремнийорганической мезофазы (рисунок 1). Синтез проводили при одинаковых температурно-временных режимах и мольных соотношениях компонентов.

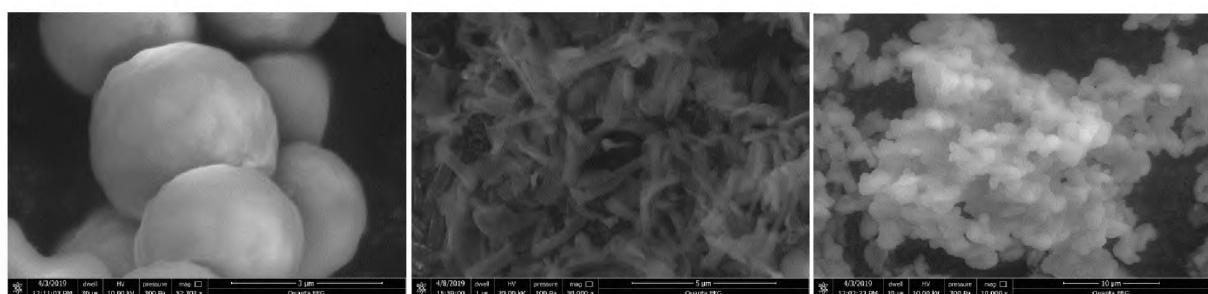


Рисунок 1 – ESEM изображения силикатных материалов со структурой типа SBA-15

## ИОНООБМЕННИКИ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА (III, IV)

Саенко Е.В., Вальцифер В.А.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*saenko\_ekaterina@mail.ru*

Оксиды марганца (III, IV) представляют большую группу генетически взаимосвязанных структур, часть из которых относится к слоистому и туннельному типам, пригодных для размещения и взаимодиффузии обменных ионов, отличающихся составом, структурой и свойствами. На основе однотипных образцов оксидов марганца (III, IV) со структурой бернессита, целенаправленно меняя в их составе модифицирующие ионы, синтезированы неорганические ионообменники, селективные к ионам стронция и лития. Термическое модифицирование структуры бернессита проводили в изотермических или динамических условиях нагрева при 150, 250, 360 и 480 °C. Состав полученных образцов выражается общей формулой:  $(M^+, 1/2M^{2+})_xMn_y^{3+}Mn_{8-y}^{4+}O_{16+0.5(x-y)} \cdot nH_2O$ , где  $M=H^+, Li^+, Sr^{2+}$ ,  $0 < x < 4$ ,  $2.96 < y < 3.40$ ,  $n$  до 6.30. Установлено, что вид модифицирующего иона влияет на структурные переходы, изменение средней степени окисления марганца, а также на процессы обезвоживания и, следовательно, на сорбционные свойства. Испытания образцов ионообменников, полученных в оптимальных условиях, при ионном обмене в динамических и статических условиях показали их стабильно высокую селективность к ионам стронция и лития из растворов с большим содержанием конкурирующих ионов. Показана возможность повышения устойчивости ионообменников к циклическим воздействиям реагентов путем замещения части ионов  $Mn^{3+}$  ионами допирующих элементов. Результаты проведенного исследования позволили разработать методики управляемого синтеза оксидов марганца (III, IV) с повышенной устойчивостью и улучшенными сорбционно-кинетическими характеристиками.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-43-590012.*

# ДИАЦИЛГИДРАЗИНЫ НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ Cu (II)

Салтыкова М.С.<sup>1</sup>, Ельчищева Ю.Б.<sup>1</sup>, Чеканова Л.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

<sup>2</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*marinasaltykova97@icloud.com*

Одним из возможных вариантов модификации реагентов на основе производных гидразина является замена углеводородного радикала нормального строения на разветвленный радикал неокарбоновой кислоты. Можно ожидать, что ценными свойствами, которыми обладают эти кислоты, будут обладать и функционализированные производные, полученные на их основе.

Целью настоящей работы явилось изучение физико-химических и комплексообразующих свойств динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ).

Растворимость реагентов изучали спектрофотометрическим, рефрактометрическим и гравиметрическим методами анализа. Оба реагента нерастворимы в гексане, плохо растворимы в толуоле и воде, хорошо растворяются в этиловом спирте и в 0,1 моль/л растворе щелочи.

Кислотно-основные равновесия в растворах диацилгидразинов (ДАГ) были исследованы спектрофотометрическим методом. Исследование показало, что реагенты являются слабыми кислотами (ДНГ:  $pK_{a1} = 11,33 \pm 0,02$ ;  $pK_{a2} = 12,83 \pm 0,25$ ; НБГ:  $pK_{a1} = 10,25 \pm 0,12$ ). В растворе НБГ не была определена  $pK_{a2}$ , поэтому можно предположить, что значения  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  достаточно близки.

Гидролитическую устойчивость реагентов в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом. Исследования показали, что реагенты достаточно устойчивы к гидролизу. Степень гидролиза НБГ через 4 часа составила всего 0,25%.

Комплексообразование ДАГ с ионами Cu (II) изучали методом осаждения. В результате реакции образуются гидрофобные осадки коричневого цвета. Реагенты количественно извлекают ионы Cu (II) в достаточно широком диапазоне  $pH = 5,0 - 10,5$ . Максимальная степень осаждения Cu (II) составляет 99,99 %.

Изучение молярных соотношений  $[Cu(II)]:[ДАГ]$  проводили методами насыщения, сдвига равновесия и пересечения кривых. Полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования и позволили установить соотношение  $[Cu(II)]:[ДАГ] = 1:1$  и  $1:2$ .

# СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-([2,2'-БИТИОФЕН]-3-ИЛ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

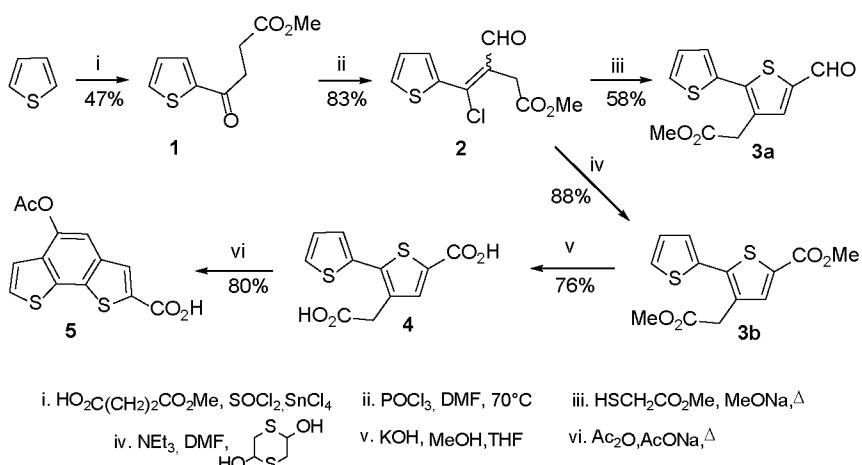
Самсоненко А.Л.<sup>1</sup>, Костюченко А.С.<sup>1,2</sup>, Фисюк А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет

*anna\_sam08@mail.ru*

3-Алкилзамещенные [2,2'-битиофен]-5-карбоновые кислоты являются строительными блоками в синтезе люминофоров [1] и активных материалов для органических светодиодов [2]. Функциональная группа в структуре битиофена позволяет вводить линкер для закрепления люминофора, а также модифицировать молекулу. Исходя из тиофена и эфира янтарной кислоты, нами был разработан синтез метил 2-(5-формил-[2,2'-битиофен]-3-ил)ацетата **3a** и метил 3-(2-метокси-2-оксоэтил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилата **3b**.



Гидролиз и последующее нагревание дикарбоновой кислоты 4 с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия, как описано в работе [3], привели к ранее неизвестной 5-ацетоксибензо[2,1-b:3,4-b']битиофен-2-карбоновой кислоте (5).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 4.1657.2017/4.6).*

1. A.S. Kostyuchenko, V. L.Yurpalov, A. Kurowska, W. Domagala, A. Pron, A. S. Fisyuk. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. **2014**, 10, 1596–1602.
2. K. Kotwica, A. S. Kostyuchenko, P. Data, T. Marszalek, L. Skorka, T. Jaroch, S. Kacka, M. Zagorska, R. Nowakowski, A. P. Monkman, A. S. Fisyuk, W. Pisula, A. Pron. *Chemistry – A European Journal*. **2016**, 22, 11795–11806.
3. И.Н. Федорова, В.И. Шведов, В.А. Силин, О.В. Бакланова, Л.Н. Филитис, Л.М. Алексеева. *Хим.-фарм. журн.* **1987**, II, 1320–1326.

# **РАЗРАБОТКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ БИОТОПЛИВА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*simakova@catalysis.ru*

Разработка катализических систем для хемоселективного гидрирования многофункциональных производных лигноцеллюлозной биомассы, таких как левулиновая кислота (ЛК) является одним из наиболее перспективных направлений исследований в области каталитического органического синтеза.

$\gamma$ -Валеролактон (ГВЛ) является ценным соединением, которое может применяться в качестве компонентов дизельного и реактивного топлива [1]. ГВЛ получают каталитическим гидрированием левулиновой кислоты (ЛК) на металлах VIII группы. В качестве модельного соединения для изучения хемоселективного гидрирования часто используют кротоновый альдегид, содержащий как C=C, так и C=O группу, гидрированием которого получают коммерчески ценный кротиловый спирт (КС) [2].

Целью работы является разработка бифункциональных катализаторов на основе Ir, нанесенного на оксидные носители и углерод, для селективного гидрирования карбонильной группы с сохранением карбоксильной или олефиновой групп.

Гидрирование проводили в автоклаве при T=60-180°C и pH<sub>2</sub>=5,4-11,5 атм на катализаторах 4% Pd/C, 4% Ir/C, 4% Pt/C, 4% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом пропитки, а также 4% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированных Sn и Re. Количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ («Хромос ГХ-1000» (ПИД, ВР20)), идентификацию – методом ГХМС (Agilent 5973N EI/PCI (VF-5ms)).

В ходе исследований было установлено, что в присутствии катализатора Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного Re и Sn в неполярных растворителях наблюдается преимущественное гидрирование карбонильной группы. Показано, что оптимизация условий восстановления, дисперсности активного компонента и соотношения Ir/Re, а также увеличение температуры и давления водорода оказывают наибольшее влияние на селективность гидрирования C=O связи. Физико-химические свойства катализаторов исследованы методами РФА, ПЭМВР, РФЭС.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-53-45013 ИНД\_а.*

1. F. Carvalheiro, L.C. Duarte, F.M. Girio. J. Sci. Ind. Res. 67 (2008) 849–864.
2. P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Yu. Murzin. Appl. Cat. A: Gen. 292(2005)1-49.

# СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ RU НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В $\gamma$ -ВАЛЕРОЛАКТОН

Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск

*simakova@catalysis.ru*

Гидрирование левулиновой кислоты (ЛК) и ее сложных эфиров до  $\gamma$ -валеролактона (ГВЛ) является одной из ключевых реакций процессов переработки растительной биомассы. Известно, что гидрирование ЛК с высоким выходом ГВЛ проводят на гомогенных и гетерогенных катализаторах на основе благородных металлов Ru, Ir, Rh, Au, Pd, Re и Pt [1], синтезированных различными методами. Коллоидный метод синтеза наночастиц металла позволяет реализовать известное их преимущество – способность формировать наноструктуры, которые можно использовать для контроля над размером частиц каталитически активной фазы и их стабилизации при многократном повторном использовании. Наиболее перспективными в гидрировании ЛК являются Ru-содержащие катализаторы, в частности коммерческий Ru/C [1].

Работа направлена на разработку коллоидного метода синтеза нанесенных наночастиц Ru с последующей иммобилизацией на углеродном носителе для синтеза ГВЛ из ЛК.

Гидрирование ЛК (0.7 мл) проводили в 1,4-диоксане (15 мл) в автоклаве (150 мл) (150-180°C, РН<sub>2</sub> 15-25 атм). Серия коллоидных катализаторов была получена полиольным методом с использованием RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, поливинилпирролидона (ПВП) и этиленгликоля [2,3]. Были изучены условия формирования наночастиц Ru, стабильность в кислых растворах, исследована микротекстура физико-химическими методами (ЭСДО, РФЭС и ПЭМ). Полученные коллоидные растворы с размером Ru 2,3-3,3 нм были использованы для синтеза нанесенных катализаторов на различных типах углеродного носителя. Предложен метод очистки катализатора Ru/C от ПВП с сохранением размера частиц Ru. Показано, что активность коллоидных катализаторов в гидрировании ЛК не уступает традиционным, но при этом обеспечивает формирование частиц заданного размера, что важно для структурно-чувствительных реакций.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-53-45013 ИНД\_а.*

1. Z.-P. Yan, L. Lin, S. Li. Energy & Fuels. 23 (2009) 3853-3858.
2. I.L. Simakova, Yu.S. Demidova, J. Glasel, E.V Murzina, T. Schubert, I.P. Prosvirin, B.J.M. Etzold, D.Yu. Murzin. Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 8490-8504.
3. Yu. Demidova, I. Simakova, T. Schubert, D. Yu. Murzin. Mater. Today, 4 (2017) 11364-11370.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ D- $\pi$ -АХРОМОФОРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Слободинюк Д.Г.<sup>1@</sup>, Стрелкова Ю.А.<sup>2</sup>, Шкляева Е.В.<sup>2</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь,

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

*selivanovadg@gmail.com*

Целенаправленный синтез органических соединений, включающих электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) карбо- и гетероциклические фрагменты в определенном их сочетании с использованием  $\pi$ -спейсеров различной природы, позволяет необходимым образом настраивать фотофизические и электрохимические характеристики соединений, что является важным аспектом в химии материалов. На сегодняшний день одним из актуальных направлений фундаментальных исследований является создание органических соединений, обладающих нелинейным оптическим откликом второго порядка с точки зрения их возможного последующего использования в электрооптических устройствах интегральной фотоники [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к этим соединениям, являются высокая термическая и фотохимическая стабильность, а также высокие значения гиперполяризуемости ( $\beta$ ). Стабильность соединений напрямую зависит от природы электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, а гиперполяризуемость, в свою очередь, связана с шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ): чем меньше значение  $E_g$ , тем выше значение  $\beta$ . В рамках представленной работы синтезирована серия новых D- $\pi$ -A хромофоров, структура которых показана на Рис. 1.

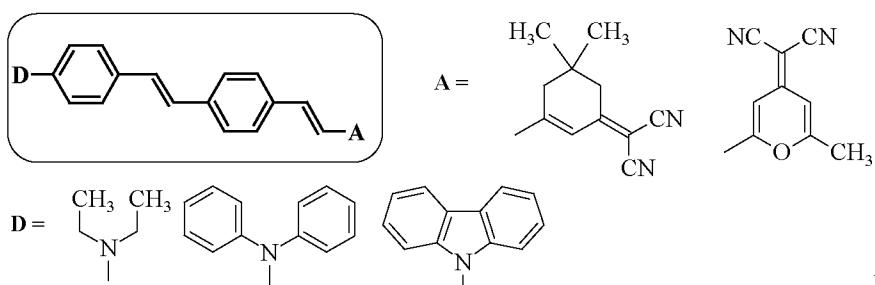


Рис.1

Исследованы фотофизические и электрохимические свойства полученных соединений, а также для предварительной оценки возможных нелинейных оптических свойств соединений проведены квантово-химические расчеты.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 19-43-590014 р\_а.*

1. Dalton, L.R. // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – P. 25–55.

# **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ**

Станкова А.В.<sup>1,2</sup>, Елохов А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН, Пермь

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет

*stankova11@mail.ru*

Исследование растворимости в системе вода – ПАВ – неорганическая соль позволяет определить концентрационные и температурные интервалы существования области расслаивания, а также прогнозировать оптимальные параметры осуществления процессов экстракции различных веществ.

Визуально-полтермическим методом и изотермическим методом сечений изучена растворимость и установлены закономерности температурной трансформации топологии фазовых диаграмм систем вода – ПАВ – NaCl и вода – ПАВ – MgCl<sub>2</sub> в интервале температур 25–90°C. В качестве ПАВ использованы технические оксиэтилированные нонилфенолы ( $C_9H_{19}(C_6H_4O)(C_2H_4O)_nH$ , n = 12 для неонола АФ 9-12, n = 25 для неонола АФ 9-25).

Двойная система вода – неонол АФ 9-12 характеризуются ограниченной растворимостью с нижней критической температурой растворения (НКТР) 84°C. Введение хлорида натрия приводит к постепенному снижению НКТР вплоть до температуры, отвечающей образованию области монотектического равновесия, что свидетельствует о высаливающей способности хлорида натрия. При введении хлорида магния снижение НКТР сменяется ее ростом при высоком содержании соли, что является свидетельством высаливающего-всаливающего действия соли. Указанное обстоятельство приводит к существованию замкнутой области расслаивания, границы которой расширяются с ростом температуры.

Двойная система вода – неонол АФ 9-25 гомогенна во всем интервале температур жидкого состояния. Введение хлоридов натрия или магния приводит к образованию области расслаивания, особенности температурной трансформации которой аналогичны системе с неонолом АФ 9-12.

Закономерности изменения растворимости в изученных системах согласуются с обобщенной схемой топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – оксиэтилированное ПАВ – вода для случая высаливающего (NaCl) и высаливающего всаливающего (MgCl<sub>2</sub>) действия соли.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 4Н-ПИРАН-СОДЕРЖАЩИХ ХРОМОФРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 1,3,5-ТРИАЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

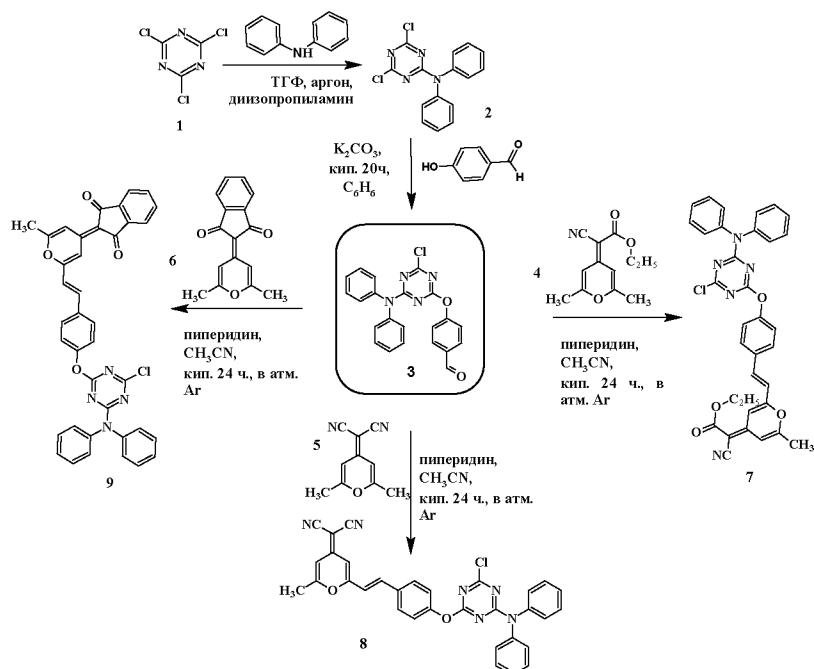
Стрелкова Ю.А.<sup>1</sup>, Шкляева Е.В.<sup>1</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

<sup>2</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь

*gabashev@psu.ru*

Пиран-содержащие малые молекулы, обладающие протяженной сопряженной системой, электронодонорные группы которых связаны линкерами различной природы с сильными электроноакцепторными группами, известны как перспективные флуоресцентные материалы, использующиеся в устройствах органической электроники [1]. В работе описан синтез новых хромофоров A-π-D-A'-D' типа (**7-9**), содержащих в структуре молекулы еще один электроноакцепторный фрагмент, а именно, замещенный 1,3,5-триазин. Соединения обладают ярко оранжевой люминесценцией в растворе ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и малиновой – в твёрдом состоянии, кроме того, им присущее высокое значение молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon > 40\,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Для всех полученных соединений определен квантовый выход флуоресценции (QY), изучено электрохимическое поведение и рассчитаны значения граничных HOMO/LUMO орбиталей.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 19-43-590014p\_yural\_a.

1. Z. Wang, et al. // Dyes and Pigments, **2019**, 162, 203.

2. Е.А. Игнатенко, Автореф. канд. хим. наук, 2015, Уфа

**СИНТЕЗ РЕАКЦИЕЙ РЕФОРМАТСКОГО СПИРОАЗЕТИДИНОНОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ *n*-ГИДРОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ  
ПРИ АТОМЕ АЗОТА**

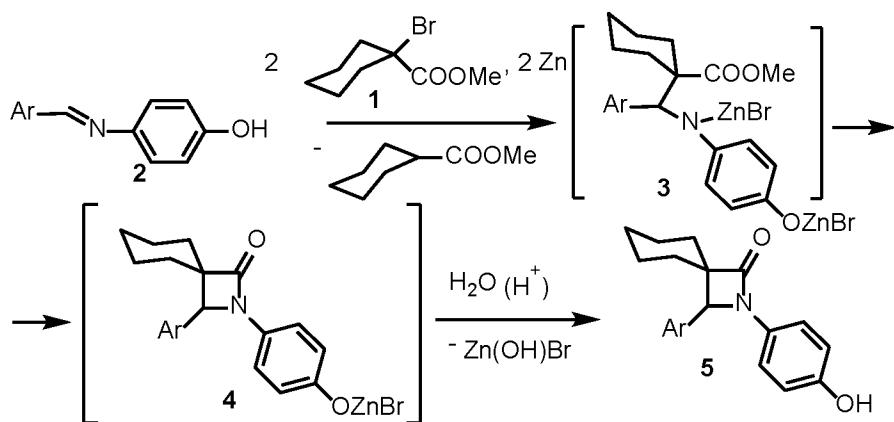
Субботина Д.Ю., Никифорова Е.А. <sup>✉</sup>, Кириллов Н.Ф., Байбародских Д.В.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*vikro@ya.ru*

Ранее было установлено, что карбоциклические реагенты Реформатского взаимодействуют с основаниями Шиффа с образованием замещенных спироазетидинонов [1–3].

Как показали наши исследования, реагент Реформатского, полученный из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата **1** и цинка, присоединяется по двойной связи углерод-азот N-арилметилиден-4-гидроксианилинов **2** с образованием промежуточных соединений **3**. Последние в результате нуклеофильной атаки атома азота на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы циклизуются, образуя через интермедиаты **4** 3-арил-2-(4-гидроксифенил)-2-азаспиро[3.4]октан-1-оны **5**:



Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С спектроскопии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края.*

1. Н.Ф. Кириллов, В.В. Щепин. *ЖКОХ*. **2005**, 75(4), с. 629–631.
2. Е.А. Никифорова, Е.А. Казарина, Н.Ф. Кириллов. *Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования»*, **2016**, Москва, РУДН, с. 161.
3. Е.А. Казарина, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов. *Материалы IV молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии»*, **2017**, Пермь, ПГНИУ, с. 110-111.

# **ВЛИЯНИЕ ПРЕДГИДРОЛИЗА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ ДРЕВЕСИНЫ В ВАНИЛИН И ЦЕЛЛЮЛОЗУ**

Тарабанько В.Е.<sup>1</sup>, Вигуль Д.О.<sup>1,2</sup>, Тарабанько Н.В.<sup>1</sup>,

Кайгородов К.Л.<sup>1</sup>, Смирнова М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

*ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

<sup>2</sup>*Сибирский государственный университет науки и технологий*

*им. академика М.Ф. Решетнева, Красноярск*

*veta@icct.ru*

Возможности переработки древесины и лигнинов в продукты тонкого органического синтеза, в том числе ванилин и сиреневый альдегид, активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяного сырья возобновляемым растительным [Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. Int. J. of Molecular Sciences, 2017, v. 18, p. 2421]. Важнейшей проблемой окисления лигнинов в ванилин является высокий расход щелочи и кислорода, на порядок превышающий теоретически необходимый минимум. Цель настоящей работы заключается в изучении влияния предгидролиза древесины на расход реагентов в процессе ее окисления в ванилин и целлюлозу.

Эксперименты проводили в автоклаве объёмом 1 л. при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

Установлено, что низкотемпературный предгидролиз хвойной древесины и удаление гемицеллюлоз позволяет вдвое уменьшить расходы кислорода и щелочи в процессе окисления древесины в ванилин и целлюлозу по сравнению с известными литературными данными.

Обсуждается механизм влияния гемицеллюлоз и других компонентов реакционной массы на расход реагентов в процессе окисления.

Полученные результаты показывают, что удаление половины гемицеллюлоз низкотемпературным предгидролизом хвойной древесины позволяет вдвое уменьшить расходы кислорода и щелочи (до значений 5 и 10 кг на кг получаемого ванилина соответственно) в процессе окисления получаемой лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу. Проведенное исследование демонстрирует преимущества предлагаемого процесса переработки древесины в ванилин и целлюлозу с последующей конверсией последней в левулиновую кислоту или этанол по сравнению с традиционной технологией окисления лигносульфонатов.

# ПОЛУЧЕНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПОЛИАНГЕЛИКАЛАКТОНА И СТИРОЛА

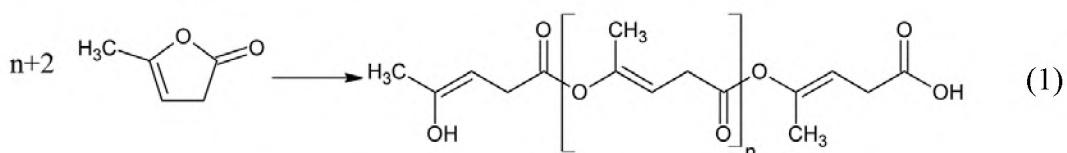
Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Тарабанько Н.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН,

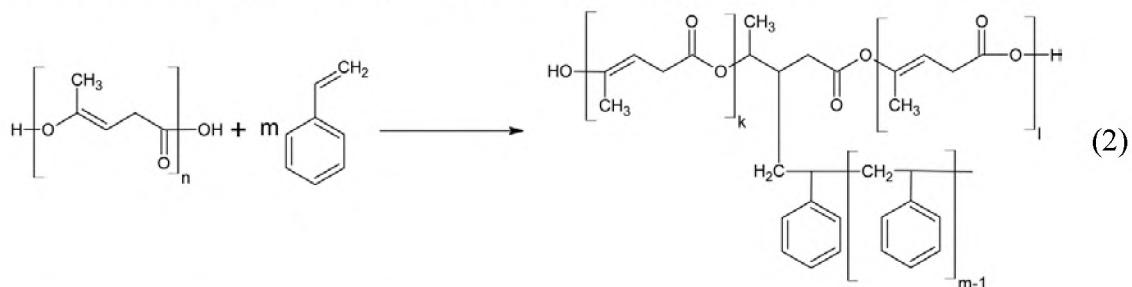
ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

veta@icct.ru

Одна из важных задач современной цивилизации – создание биодеградируемых полимеров. Альфа-ангеликалактон (5-метил-2(3Н)-фуранона) – лактон левулиновой кислоты, получаемой гидролизом целлюлозы и других гексозных углеводов. Полиангеликалактон (ПАЛ) – непредельный биодеградируемый полиэфир, получаемый анионной полимеризацией  $\alpha$ -ангеликалактона (1).



Двойную связь ПАЛ можно использовать для получения блок- или привитых сополимеров при полимеризации с олефиновыми мономерами. Цель данной работы заключается в получении блок-сополимеров ПАЛ и стирола (2) методом самоэмульгирующейся радикальной сополимеризации при инициировании 4,4'-азобис-4-цианпентановой кислотой (2) и изучение свойств отверженных сополимеров.



Получены блок-сополимеры с содержанием стирола 5-40 мас. % и молекулярной массой от сорока тысяч до миллиона. Отверженные блок-сополимеры удовлетворяют основным требованиям к ударопрочному полистиролу и поддаются биодеградации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-43-240003 “Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы”.

## **АДСОРБЦИЯ РЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Вей Мое Аунг, Тарганов И.Е., Трошкина И.Д.

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

*tid@rctu.ru*

К нетрадиционным сырьевым источникам редких элементов можно отнести сернокислые растворы подземного выщелачивания урановых полиметаллических руд, содержащие, наряду с целевым компонентом – ураном, такие элементы, как скандий, редкоземельные элементы, молибден, рений. Содержание последних составляет от 0,1 до 100 мг/л.

Для извлечения, разделения и концентрирования редких элементов целесообразно использовать сорбционные материалы. Применение традиционных смол отличает относительно длительное время установления равновесия – от 4–6 ч. При использовании волокнистых материалов можно повысить скорость процесса, однако, их объемная емкость значительно ниже, что может привести к значительному увеличению объема используемых сорбционных аппаратов.

Альтернативными сорбционными материалами, имеющими лучшие по сравнению с гранулированными синтетическими органическими смолами кинетические характеристики, могут быть активированные угли.

Цель работы – исследование сорбционных характеристик по рению российских активированных углей последнего поколения при их извлечении из сернокисло-хлоридных растворов.

Активированные угли, используемые в работе, изготовлены в ОАО «ЭНПО «Неоганика» (Россия) из различного сырья: кокосового ореха (ВСК 300), каменного угля – антрацита (ДАС), отходов реактопластов (ПФТ). Уголь ПФТ отличают высокая прочность, низкая зольность и развитый объем тонких (0,44-0,46 нм) микропор, ответственных за емкостные характеристики. Тонкопористая структура характерна и для углей, полученных из кокосового ореха.

Определены равновесные и кинетические характеристики этих углей при сорбции рения и скандия. Изотермы сорбции рения углями ДАС и ПФТ имеют линейный характер. Время установления равновесия при извлечении рения составляет 1,0-1,5 ч.

Изучена десорбция этих элементов и найдены условия ее проведения.

*Авторы выражают благодарность профессору Мухину Виктору Михайловичу за предоставленные образцы активированных углей.*

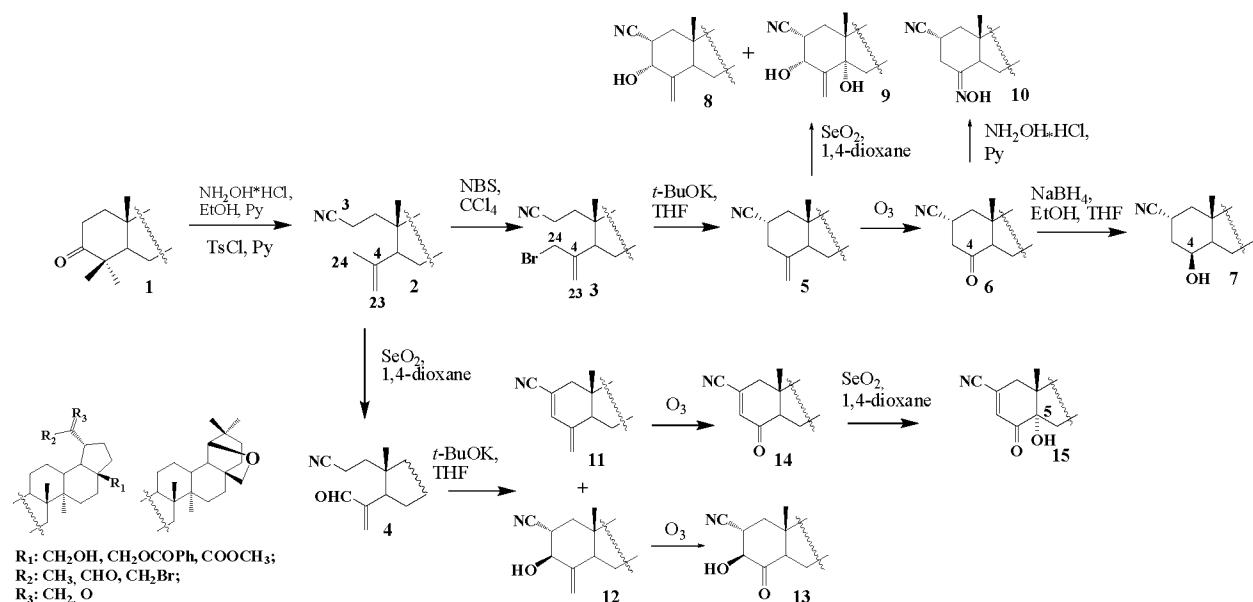
# 3,4-СЕКОТРИТЕРПЕНОИДЫ В СИНТЕЗЕ «СТЕРОИД-ТРИТЕРПЕНОИД» ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР

Толмачева И.А., Назаров А.В., Ерошенко Д.В., Гришко В.В.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*tolmair@gmail.com*

Внутримолекулярной нитрил-анионной циклизацией известных 3,4-секотriterпеновых производных бетулона, аллобетулона и метилового эфира бетулоновой кислоты (**2**) получены 2-циано-замещенные «стериод-тритерпеноид» гибриды **5**, **11**, **12** с редуцированной 4,4-гемдиметильной группой. Для полученных циклических производных реализованы реакции регио- и стереоселективной модификации по C3, C4 и/или C5 положениям цикла A (**6-10, 13-15**).



Проведена оценка *in vitro* цитотоксического эффекта синтезированных соединений в отношении семи линий опухолевых клеток HEp-2, HCT 116, MS, RD TE32, A549, MCF7 и PC3. Для отобранных в процессе скрининга соединений с микромолярным уровнем цитотоксичности с помощью метода молекулярного докинга идентифицированы потенциальные молекулярные мишени.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания № AAAA-A18-118030790037-7.*

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ И СКАНДИЯ ЭКСТРАГЕНТОСОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Трошкина И.Д., Балановский Н.В.\*, Пьяе Пьо Аунг, Вацура Ф.Я., Жукова О.А.

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

*tid@rctu.ru*

*\* Акционерное Общество «Ведущий научно-исследовательский  
институт химической технологии», Москва*

*info@vniiht.ru*

Нанесенные на твердую поверхность носителя экстрагенты позволяют извлекать элементы в варианте сорбционного оборудования. Материалы, по свойствам занимающие промежуточное положение между сорбентами и экстрагентами, получают в основном методом импрегнирования пористой матрицы экстрагентом. Альтернативным способом является введение экстрагента в матрицу в процессе её синтеза. Материалы, полученные последним методом, названы твердыми экстрагентами (ТВЭКСами) или Левекстрел-смолами (Levextrel-resins).

Емкостные и кинетические характеристики таких материалов определяются в основном пористостью носителя, типом и состоянием экстрагента в матрице. Характерной особенностью импрегнаторов является отсутствие химической связи между экстрагентом и полимерной матрицей. Благодаря подвижности жидкой фазы эти материалы обладают улучшенными кинетическими характеристиками.

Цель работы – извлечение рения и скандия импрегнатами и ТВЭКСами, содержащими экстрагенты различного типа из растворов минеральных кислот.

В качестве экстрагентов для сорбции скандия использованы ди-2-этилгексилфосфорная кислота, фосфиноксид разнорадикальный, а также смесь этих экстрагентов; для сорбции рения – амины различного типа.

В качестве носителя этих экстрагентов в импрегнатах использовали сверхсшитый полистирол и стирол-дивинилбензольный сополимер. Импрегнаты были получены в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте элементоорганических соединений РАН и Акционерном обществе «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО ВНИИХТ); ТВЭКСы – в АО ВНИИХТ.

Получены равновесные, кинетические и динамические характеристики при извлечении рения и скандия этими материалами.

# ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОРПОПАНЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Трушков И.В.<sup>1,2</sup> Иванова О.А.<sup>1,3</sup> Чагаровский А.О.<sup>1,2</sup> Андреев И.А.<sup>1,2</sup> Вартанова А.Е.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

<sup>2</sup> Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии,  
онкологии и иммунологии им. Д. Рогачева, Москва

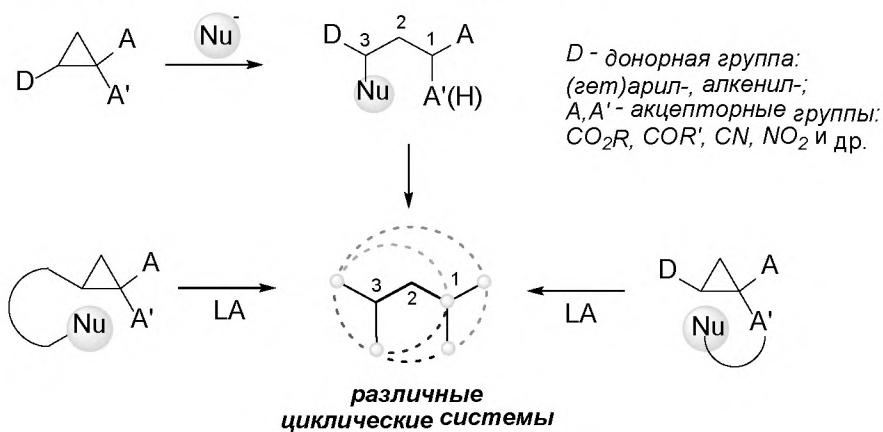
<sup>3</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

<sup>4</sup> Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва

*trushkov@ioc.ac.ru*

Циклопропаны, содержащие при вицинальных атомах углерода донорный и акцепторный(е) заместители (донорно-акцепторные циклопропаны), проявляют высокую реакционную способность по отношению к нуклеофилам и электрофилам, в реакциях с амбидентными реагентами и т.д., что открывает широкие возможности для их превращения в разнообразные гетероциклические соединения. Используя катализируемые кислотами Льюиса реакции межмолекулярного и внутримолекулярного нуклеофильного раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов, реакции циклоприсоединения и аннелирования а также домино-процессы, включающие нуклеофильное раскрытие как ключевую стадию, мы разработали эффективные методы синтезаmono-, би- и полигетероциклических гетероциклов, включая производные, в том числе гидрированные, пиррола, пиразола, пиридина, индола, триазоло- и тетразоло[1,2-*a*]пиридина, пирролохинолина и многие другие.



Работа поддержана Российской научным фондом (грант 18-13-00449).

**ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДОМ, ДЛЯ ДЕСТРУКТИВНОЙ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ**

Фидченко М.М., Омельяненко Л.В., Отырба Г.Г., Алексина М.Б.

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

*fidchenkomm@mail.ru*

Углеродоминеральные материалы, полученные из природных алюмосиликатов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом, могут использоваться в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей как адсорбенты и катализаторы процессов их окислительной деструкции. Примерами таких примесей могут служить катионоактивные или неионогенные ПАВ (НПАВ) – вещества устойчивые к биологическому разложению. Для их глубокой деструкции целесообразно использовать сильные окислители, например, пероксид водорода.

В качестве минеральной составляющей при получении углеродоминерального катализатора могут применяться природные глины, в частности, монтмориллонит. В качестве модификаторов известно применение различных нефтепродуктов, растительных и углеродсодержащих промышленных отходов. Одним из таких материалов может быть добавка шинной крошки - продукта переработки автомобильных шин.

Образцы углеродоминеральных сорбентов и катализаторов были синтезированы на основе палыгорских и монтмориллонитовых глин различных месторождений и шинной крошки. Формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу при 750 °C [1]. Образцы природных глин и пиролизованные образцы исследовали в реакции по разложению пероксида водорода. Результаты показали, что углеродоминеральные материалы могут применяться в каталитических процессах по разложению пероксида водорода. Степень разложения на лучших образцах составила 73–77% при начальной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 150 мг/л.

1. Фидченко М.М., Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода на природных глинах Калужской области и углеродминеральных адсорбентах, полученных с их использованием. //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 12 (208). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. С. 76–78.

# АДСОРБИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ

Филиппова Е.О., Шмелев А.А., Токранов А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, fileona@mail.ru

Развитая удельная поверхность, высокая химическая и механическая стабильность и химическая инертность мезопористых силикагелей делают их перспективными для использования в качестве сорбентов и носителей для катализаторов промышленно важных процессов. Мезопористые кремнеземные материалы типа МСМ являются относительно малоизученными для использования в качестве адсорбентов, носителей для катализаторов и неподвижных фаз в хроматографии. Целью настоящей работы являлись синтез мезопористого кремнезема, допированного диспрозием и модифицированного никелем и исследование их адсорбционных свойств. Текстурные характеристики мезопористого силикагеля, допированного диспрозием и модифицированного никелем (Dy-Ni/MCM) исследованы с помощью различных методов: ПЭМ, СЭМ, БЭТ, РФА, РСА, ИСП-МС. На рис. 1 представлены РФА-спектры, подтверждающие наличие диспрозия в структуре мезопористого кремнезема.

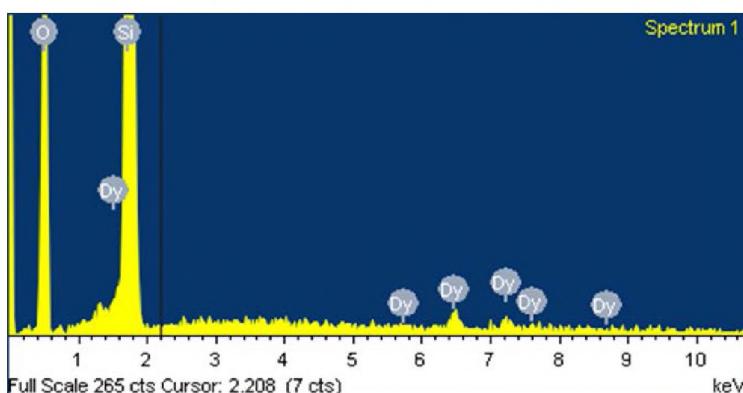


Рис. 1. РФА-спектр МСМ, модифицированного диспрозием.

Адсорбционные свойства Dy-Ni/MCM изучали методом обращенной газовой хроматографии с использованием хроматографа TraceGC с пламенно-ионизационным детектором. Адсорбатами служили нормальные алканы от C<sub>6</sub> до C<sub>8</sub>, метанол, этанол, бензол, нитрометан, ацетон, м-ксилол, п-ксилол, циклогексен, диэтиловый эфир, ацетонитрил. Получены термодинамические характеристики адсорбции тестовых веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений, а также рассчитаны вклады энергии специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции.

*Работа выполнена при поддержке гранта №4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.*

# **ФОРМИРОВАНИЕ ХРОМОФОРНЫХ ФРАГМЕНТОВ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ МОНОСАХАРИДОВ**

Черепанов И.С., Боталова О.О.

*Удмуртский государственный университет, Ижевск*

*cherchem@mail.ru*

Функционализированные продукты переработки углеводного сырья в настоящее время приобрели важное значение как платформа для синтеза новых материалов широкого спектра действия [1]. Природа целевых продуктов, выделяемых из систем на основе отдельных углеводов, определяется в первую очередь характером реакционной среды. Нами разработаны методики получения карамелизованных продуктов на основе моносахаридов термостатированием последних в слабощелочных этанольных средах, при этом показано, что с увеличением содержания щелочи в растворе характер структурообразующих процессов ощутимо меняется. На основании анализа четных производных полос ИК-Фурье спектров твердых карамелей доказано образование в ходе реакций лактонных фрагментов ( $1740\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ;  $1280, 1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu^{\text{as,s}}_{\text{C-O-C}}$ ) на фоне непредельной структуры ( $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ), формирование которых связано с процессами окисления углеводных енолятов в свободно-аэрируемой среде. При увеличении количества щелочи в растворе с  $3\cdot 10^{-4}$  до  $3\cdot 10^{-3}$  моль полосы поглощения карбонильных функций практически не регистрируются, сменяясь сигналами в области  $1590\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu^{\text{as,s}}_{\text{COO}^-}$ ), что рассматривается нами как результат перегруппировки а-дикарбонильных производных, образующихся при первичном распаде исходных углеводов. В последнем случае, вероятно, имеет место более интенсивная в сравнении с окислением трансформация функциональных групп углеводов в условиях более высокой щелочности [2], приводящая, кроме того, к некоторому увеличению количества низкомолекулярных летучих продуктов. Последнее подтверждается ТСХ-изучением динамики целевых реакций: сравнение хроматограмм, полученных в условиях разной щелочности, показывает уменьшение числа пятен со снижением рН.

Прогнозируемая оценка свойств продуктов карамелизации моносахаридов (окраска, антиоксидантная активность) показывает их прямую корреляцию с содержанием хромофорных групп [1], в связи с чем в настоящее время нами проводятся исследования по разработке методик количественной оценки характера и степени функционализации карамелизованных углеводов.

1. Senger S., Sharma H. // J. Food Sci. Technol. 2014. Vol. 51. P. 1686–1696.
2. De Bruijn J., Kieboom A., van Bekkum H. // Starch. 1987. Vol. 39. P. 23–28.

**МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ  
ХИНОНАМИ**

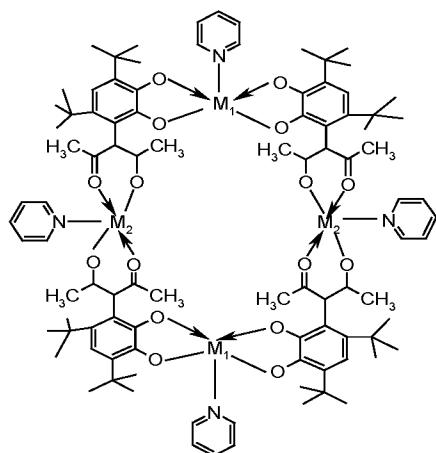
Чигорина Т.М.

*Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ*

*tchigorina@mail.ru*

Интерес к пространственно-затрудненным о-бензохинонам и катехинам вызван их перспективными применениями при синтезе комплексов металлических металлов, обладающих дополнительными магнитными центрами. В работе синтезированы и исследованы новые, не описанные ранее, разнолигандные хелатные комплексы переходных металлов (Cu, Co, Ni) с пространственно-затрудненными хинонами.

Разработаны методы синтеза хелатных комплексов Cu, Co, Ni в водном растворе с использованием хлоридов данных металлов. Введение в молекулу 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона электроноакцепторных групп сильно повышает окислительную способность хинона, а его способность реагировать с CH-кислотами, с образованием 6-замещенных пирокатехинов, дает возможность расширить круг хелатных о-семихинолятных комплексов. В присутствии азотосодержащих лигандов идет образование бис-*o*-семихинолятов меди (II). Все полученные соли кобальтициния – парамагнитны как в твердом виде, так и в растворе.



Показано, что реакция 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона с CH – кислотами приводит к 6-замещенным пирокатехинам, которые легко образуют о-семихинолятные комплексы. Ведение в реакцию наряду с пирокатехином других комплексообразующих лигандов ( $\alpha$ -аминокислоты, 8-оксихинолин, ацетилацетон) позволяет получать разнолигандные парамагнитные комплексы переходных металлов.

# НОВЫЕ АЗО-СОДЕРЖАЩИЕ ХРОМОФОРЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ 2,5-ДИ(ТИОФЕН-2-ИЛ)ПИРРОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

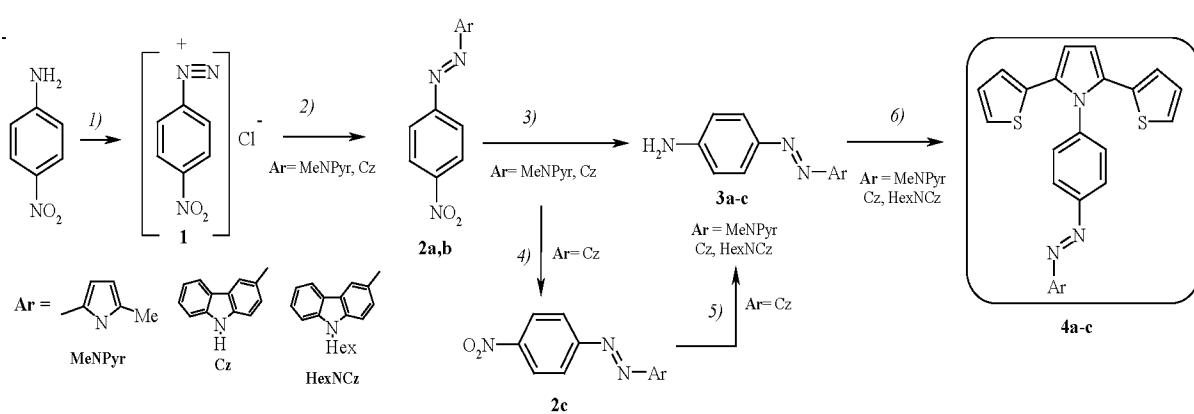
Чикунова И.В.<sup>2</sup>, Бакиев А.Н.<sup>1</sup>, Шкляева Е.В.<sup>2</sup>, Абашев Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь,

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет

*gabashev@psu.ru*

Известно, что появление в структуре хромофора любого типа такого электронодонорного фрагмента как 2,5-ди(тиофен-2-ил)пиррол (SNS) придает ему ряд интересных свойств: соединения, включающие SNS фрагмент обычно обладают высокой химической и термической стабильностью, кроме того присутствие его в структуре соединения позволяет настраивать энергию HOMO и LUMO энергетических уровней [1-4]. За счет того, что SNS фрагмент содержит два терминальных тиофеновых цикла с незамещенными  $\alpha$ -положениями, появляется возможность получать на основе мономеров, включающих такие фрагменты, олигомерные и полимерные продукты, что может быть выполнено химическим и электрохимическим окислением. Ранее нами были синтезирован ряд  $\pi$ -сопряженных соединений, относящихся к хромофорам D-A типа, включающих наряду электронодонорными SNS фрагментами такие электроноакцепторные фрагменты, как -CHO и -C=(CN)<sub>2</sub>, находящиеся в тиофеновом цикле молекулы, а также -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> и -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, соединенные с SNS ядром через атом азота пиррольного цикла [5]. В настоящей работе представлено описание синтеза SNS-содержащих хромофоров общей структуры SNS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-Ar (**4 a-c**), при этом ароматический фрагмент также, как и SNS фрагмент обладает донорным характером. В структуру соединений включены N-метилпиррольный и N-гексилкарбазольный фрагменты (Схема 1).



1) NaNO<sub>2</sub>, HCl, 10 ч; 2) ArH, 3) Na<sub>2</sub>S, 4) HexBr, DMSO; 5) [H] 6) (ThCOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MePh, 24 h, PTSK

## **СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ БИОМОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ**

Чукичева И.Ю., Буравлёв Е.В., Дворникова И.А., Попова С.А., Федорова И.В., Кучин А.В.

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар*

*chukichevaiy@mail.ru*

Компоненты, выделяемые из растительного сырья, являются синтонами для химических трансформаций с целью получения аналогов природных соединений, обладающих биологической активностью, а также новых препаратов для медицины. При получении соединений, используемых в практических целях, особый интерес представляют простые в исполнении реакции, позволяющие, в то же время, получать как можно больший набор веществ. С одной стороны, разнообразие синтезируемых соединений дает возможность выбирать наиболее подходящие для применения вещества, с другой стороны, простота технологического процесса является важным преимуществом при получении выбранных соединений в больших масштабах.

Природные терпеноиды и порфирины, гидрофильные полимеры представляют собой перспективную платформу для синтеза новых низкомолекулярных и полимерных гибридных биомолекул. Нами разработаны селективные способы направленного синтеза полусинтетических терпенофенолов и их функциональных производных, которые являются перспективными антиоксидантами и стабилизаторами различного назначения, фармакологическими субстанциями [1-3].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00950\_a), программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-3-3-27.*

1. И.Ю. Чукичева, О.В. Сукрушева, Л.И. Мазалецкая, А.В. Кучин. *ЖОрХ*. **2016**, 52, 827; Е.В. Буравлев, И.Ю. Чукичева и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2017**, 91; Е.В. Буравлев, И.Ю. Чукичева, О.Г. Шевченко, А.В. Кучин, *Изв. АН. Сер. хим.* **2017**, 297; И.А. Дворникова, Е.В. Буравлев и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2017**, №5.

2. И.С. Худяева, Д.В. Белых и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2017**, 2157; D.V. Belykh, L.I. Mazaletskaya et al. *Molecules*. **2018**. 23. P. 1718.

3. S.A. Popova, O.G. Shevchenko, I.Y. Chukicheva, A.V. Kutchin. *Chem. Biodiversity*. **2019**. 16, e1800317; I.Yu. Chukicheva, I.V. Fedorova et al. *Chem. Nat. Comp.* **2018**. 54. 1.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ *n*-КРЕЗОЛА ПРЕНОЛОМ

Чукичева И.Ю.<sup>1</sup> Федорова И.В.<sup>1</sup> Чупрова Е.А.<sup>2</sup> Колегова Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар,

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

*chukichevaiy@mail.ru*

Пренилированные фенолы образуют группу природных соединений и участвуют во многих биологических процессах. Они проявляют широкий спектр фармакологической активности, в том числе противовоспалительную, противоопухолевую, противогрибковую, обладают анти-ВИЧ и анти-Альцгеймера свойствами, являются сильными фитоэстрогенами. Как правило, *ортого*-пренилированные фенолы синтезируются по методу алкилирования Фриделя-Крафтса, перегруппировки Клейзена, путем анионного алкилирования, направленного *ортого*-металлирования и реакций обмена металл-галоген. Для синтеза пренилированных соединений в качестве катализаторов используют сильные кислоты Бренстеда, кислоты Льюиса, в том числе в среде ионной жидкости, глины, мезопористые алюмосиликаты. Возможно селективное образование 4-метил-2-пренилфенола (69-88%) и хромана (78%), однако для их получения требуются долговременность или сложные катализитические системы.

В работе изучен ряд гетерогенных кислотных катализаторов (цеолиты Ц-10, Ц-100 и ZSM, монтмориллонит KSF, сульфокатиониты Фибан K-1 и Amberlist 36 Dry) и органоалюминиевых соединений  $((4\text{-Me-PhO})_3\text{Al}$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ ) в катализитических и эквимолярных количествах для алкилирования *n*-крезола простым аллильным спиртом – пренолом (3-метил-2-бутен-1-олом). Кроме того, в ходе исследования процесса варьировали время проведения реакции, температуру и количество исходного пренола.

Показано, что эффективным способом получения 4-метил-2-пренилфенола является алкилирование *n*-крезола пренолом в присутствии глины KSF при кипячении в дихлорметане; 2,6-дипренил-4-метилфенол получен с хорошим выходом при действии  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ ; 3,4-дигидро-2,2,6-триметил-2*H*-хроман селективно образуется в присутствии каталитических количеств  $(4\text{-MePhO})_3\text{Al}$  при 160°C и сульфокатионитов Amberlist 36 Dry и Фибан K-1 при 100°C.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00950\_a.*

**N-ТРИДЕКАНОИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИН –  
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ СОБИРАТЕЛЬ ДЛЯ ИОННОЙ  
ФЛОТАЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Шалагинова П.А., Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*polyu.1@mail.ru*

С целью расширения области поиска новых реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов представляет интерес изучение производных ацилсульфонилгидразинов (АСГ), содержащих гидразидную группу, способную к комплексообразованию с цветными металлами, и сульфонильную группу, которая должна придать исходным лигандам поверхностно-активные свойства и расширить возможности их применения.

Поэтому целью работы явилось исследование физико-химических и комплексообразующих свойств N-тридеканоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (ТДСГ) с ионами цветных металлов в аммиачных средах, и практическое использование данного реагента при ионной флотации (ИФ). Методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии установлено, что реагент умеренно растворяется в гексане, толуоле, хорошо – в этиловом спирте и в 0,1 моль/л растворах щелочей. Поэтому при использовании ТДСГ в качестве осадителя или собирателя при ИФ можно применять растворы реагента в этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Константы кислотной диссоциации, определенные спектрофотометрическим методом ( $pK_{a1} = 6,93 \pm 0,58$ ,  $pK_{a2} = 11,23 \pm 0,03$ ), свидетельствуют о том, что ТДСГ является слабой двухосновной кислотой, диссоциирующей в зависимости от pH раствора. Характеристика, которая позволяет применять вещество в качестве флотореагента, это его способность понижать поверхностное натяжение. Адсорбцию ТДСГ изучали сталагмометрическим методом. Изучаемый реагент снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза.

Была изучена возможность использования реагента в качестве собирателя при ИФ. Взаимодействие ионов цветных металлов с ТДСГ протекало мгновенно и сопровождалось образованием флотоактивных осадков. Установлено, что при соотношении  $[Me(II)] : [TDSG] = 1:1$  оптимальное время флотации составляет 5 мин.,  $pH = 8-9$ . Максимальная степень флотации ионов  $Me(II)$  составила:  $Cu(II) - 99,99\%$ ;  $Co(II) - 99,88\%$ ;  $Zn(II) - 97,66\%$ ;  $Ni(II) - 97,22\%$ .

# **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ТЕЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ**

**Шамсутдинов А.Ш., Кондрашова Н.Б., Саенко Е.В., Вальцифер И.В.**

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*literus12@gmail.com*

При создании огнетушащего порошкового состава (ОПС) требуется использование различных добавок для увеличения текучести и снижения слеживаемости. Гидрофобные частицы диоксида кремния с различными размерами –  $S1$  ( $d_{cp} = 200$  нм),  $S2$  ( $d_{cp} = 138$  нм),  $S3$  ( $d_{cp} = 87$  нм),  $S4$  ( $d_{cp} = 48$  нм) вводились в качестве добавки в ОПС на основе гидрофильных частиц фосфорно-аммонийных солей (ФАС) с размерами 20 – 50 мкм до достижения супергидрофобного состояния состава со значением краевого угла смачивания более  $160^\circ$ . Определены требуемые массовые доли частиц диоксида кремния в составе:  $S1$  – 10%,  $S2$  – 9%,  $S3$  – 4%,  $S4$  – 3%, что соответствует 100% степени покрытия частиц ФАС.

Установлено, что использование гидрофобных частиц диоксида кремния в составе ОПС увеличивает текучесть частиц ФАС. Результаты показывают, что необходимая доля добавки и сцепление между частицами основного компонента состава значительно снижаются с уменьшением размеров частиц диоксида кремния (Таблица 1). При этом сцепление снижается с 1,43 кПа до 0,552 кПа, функция истечения возрастает с 3,12 до 7,88.

Таблица 1. Изменение течения порошкового состава от используемой реологической добавки, где при  $2 \leq ff \leq 4$  состав – среднетекучий, при  $4 \leq ff \leq 10$  – легко текучий

Образец	Сцепление, кПа	Функция истечения, $ff$
ФАС	1,43	3,12
ФАС+ $S1$	0,991	4,38
ФАС+ $S2$	0,875	5,21
ФАС+ $S3$	0,783	5,62
ФАС+ $S4$	0,552	7,88

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева

*shafiro@mail.ru*

Реакция гидрирования непредельных и ароматических углеводородов является одной из основных реакций нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностей. В основном эти процессы проходят при повышенных температурах и давлениях, поэтому поиск новых эффективных и селективных катализаторов, которые позволили бы разработать энергосберегающие технологии является актуальным научным направлением.

Целью работы являлись синтез мезопористых кремнеземов, допированных диспрозием и модифицированных никелем, и сравнительное исследование их катализитических свойств в реакциях гидрирования бензола, этилбензола и ксилолов.

Свойства полученного катализатора на основе мезопористого силикагеля, допированного диспрозием и модифицированного никелем (DyNi/MCM) исследованы с помощью различных физико-химических методов: ПЭМ, СЭМ, БЭТ, РСА, ИСП-МС, РФА. Катализитическую активность полученных образцов катализаторов изучали на примере гидрирования бензола, этилбензола, *o*-, *m*-, *n*-ксилолов. На рис. 1 приведена зависимость конверсий бензола, этилбензола и ксилолов на катализаторе Dy-Ni/MCM.

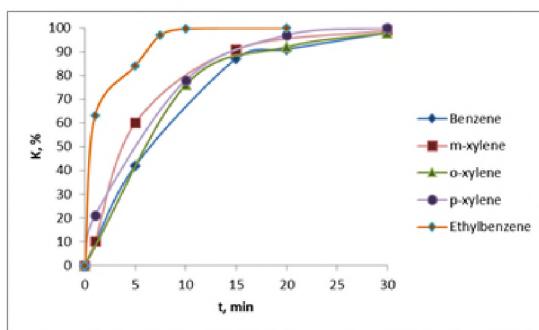


Рис 1. Зависимость конверсии бензола и его гомологов от времени гидрирования на катализаторе Dy-Ni/MCM при 3 атм и 150 °C.

Из рисунка видно, что наибольшую катализитическую активность катализатор Dy-Ni/MCM проявляет по отношению к этилбензолу; в ряду ксилолов – к *n*-ксилолу, затем к *m*-ксилолу и *o*-ксилолу, наименьшую – по отношению к бензолу.

*Работа выполнена при поддержке гранта №4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.*

# OXIDATIVE DEHOMOLOGATION OF ALDEHYDES WITH OXYGEN AS A TERMINAL OXIDANT

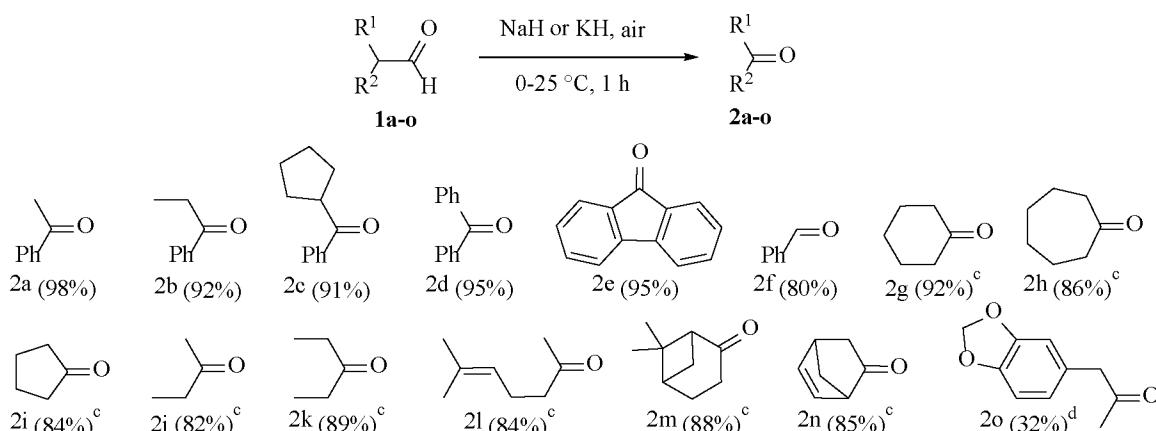
Shipilovskikh S.A.<sup>1</sup>, Rubtsov A.E.<sup>1</sup>, Malkov A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry Perm State University, Perm, Russia,*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough, Leics LE11 3TU, UK*

*shipilovskikh@psu.ru*

In this work, we present a mild, facile method for oxidative cleavage of aldehydes that utilizes inexpensive reagents and is applicable to a broad substrate range[1]. The reaction mechanism has not been investigated but it is likely to involve formation of the enolate first, followed by autoxidation[2] and intermediate formation of oxetane, analogously to the route proposed for the cleavage of enamines[3,4], to furnish ketone **2** and a formate salt of Na or K.



<sup>a</sup>Reaction conditions: 1a-e (1 equiv, 0.1 M in anhydrous Et<sub>2</sub>O), NaH (1.1 equiv), air, rt, 1 h; 1f-o (1 equiv, 0.03 M in anhydrous Et<sub>2</sub>O), KH (1.1 equiv), 18-crown-6 (1 equiv), air, 0°C, 1 h. <sup>b</sup>Isolated yield. <sup>c</sup>Yield of the respective 2,4-dinitrophenylhydrazone. <sup>d</sup>Conversion by GC.

In conclusion, we have developed a mild, facile protocol for an aerobic oxidative cleavage of C-C bond in aldehydes producing the respective ketones. The reaction works well with a wide range of aldehydes. It avoids the use of transition metals catalysts and the only byproduct generated during the reaction is a water-soluble alkali formate.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (grant 18-73-10156).*

1. Shipilovskikh, S. A.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V., *Org. Lett.* **2017**, *19* (24), 6760.
2. Hammond, C. J.; Lindsay Smith, J. R.; Nagatomi, E.; Stark, M. S.; Waddington, D. J., *New J. Chem.* **2006**, *30*, 741.
3. Tiwari, B.; Zhang, J.; Chi, Y. R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1911.
4. Zhang, C.; Xu, Z.; Shen, T.; Wu, G.; Zhang, L.; Jiao, N., *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2362.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МСМ НА ЕГО ТЕКСТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.**

Шмелев А.А., Филиппова Е.О., Ильянес Риос Д.Л., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

*Самарский национальный исследовательский университет*

*им. академика С.П. Королева*

*shmelsasha@yandex.ru*

В работе синтезирован мезопористый структурированный материал (МСМ) темплатным методом. Этот способ синтеза является одним из вариантов золь-гель метода. МСМ, синтезированные темплатным способом обладают развитой удельной поверхностью, узким распределением пор, механической и химической стабильностью, химической инертностью и биоспецифичностью, что позволяет использовать эти материалы в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов.

В качестве темплата использовали цетилtrimетиламмоний бромид (ЦТАБ), который растворяли в водно-спиртовой смеси при перемешивании в присутствии тетраэтоксисилана и аммиака ( $\text{pH}=10$ ), после чего образцы подвергали автоклавированию при различных давлениях (2, 5 и 13 атм), нейтрализации и температурной обработке в муфельной печи. В ходе синтеза некоторые образцы МСМ были допированы диспрозием. Модифицирование синтезированных МСМ никелем проводили путем пропитки их хлоридом никеля с последующим восстановлением никеля в токе водорода при повышенных температурах.

Удельные площади поверхностей, объемы пор и эффективные диаметры синтезированных образцов были рассчитаны из изотерм низкотемпературной адсорбции и десорбции азота. Методом сканирующей микроскопии было установлено влияние условий синтеза на морфологические и текстурные характеристики МСМ.

Показано, что при высоких давлениях при синтезе МСМ происходит уменьшение удельной поверхности и объема пор. При введении диспрозия в структуру мезопористого кремнезема удельная площадь поверхности и размер частиц также уменьшались.

*Работа выполнена при поддержке гранта №4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ*

# **ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ**

**Ядрова А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет*

*им. академика С.П. Королева*

*yadrovaaa@mail.ru*

Сверхсшитые полистиролы (СПС), синтезированные впервые в ИНЭОС РАН под руководством профессора В.А. Даванкова, нашли широкое применение как энтеросорбенты в медицине. СПС обладает рядом преимуществ по сравнению с другими, применяемыми в медицине и фармакологии адсорбентами, он обладает высокой емкостью, инертен в агрессивных средах, обладает хорошими кинетическими характеристиками. Как адсорбент для сорбции биологически активных соединений (БАС) из многокомпонентных растворов он изучен недостаточно, поэтому целью настоящего исследования явилось изучение сорбции впервые синтезированных бензимидазолов из водно-органических растворов. В качестве метода исследования использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Нахождение взаимосвязи между термодинамическими, структурными и сорбционными характеристиками исследуемых сорбатов позволяет прогнозировать процесс сорбции веществ, принадлежащих к определенным классам органических соединений.

Объектами исследования являлись бензимидазол и его впервые синтезированные производные, их чистота и структура были подтверждены методами ТСХ, ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Милихром А-02 с УФ-спектрофотометрическим детектором.. В качестве элюентов использовали смеси ацетонитрил/вода и метанол/вода в разных объемных соотношениях. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические характеристики сорбции исследуемых соединений, найдены корреляционные зависимости между составом элюента, параметрами молекул производных бензимидазола и факторами удерживания. Показано, что модель Снайдера-Сочевинского применима для сорбции бензимидазолов из элюентов с низким содержанием ацетонитрила. Изучены энталпийно-энтропийные компенсационные зависимости в системах «водно-ацетонитрильный раствор – СПС» и «водно-метанольный раствор – СПС».

*Работа выполнена при поддержке гранта №4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.*

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<p>Badica Petre          Senior Researcher (Res. Prof.)          National Institute of Material Physics          Strada Atomistilor nr 405A Cod postal: 077125 Romania, Magurele          E-mail: badica2003@yahoo.com</p>	6
<p>Balasoiu Maria          Phd, senior researchers II          The Horia Hulubei National Institute of Physics and Nuclear Engineering (IFIN-HH),          Str. Reactorului no.30, P.O.BOX MG-6, Bucharest - Magurele, ROMANIA          E-mail: masha.balasoiu@gmail.com</p>	5, 17
<p>Абатуров Александр Леонидович          м.н.с.          Институт технической химии УрО РАН          614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3          E-mail: sasha6592@mail.ru</p>	12
<p>Аббасов Алиаддин Дайян оглы          директор, д.х.н.          Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана          AZ 7000, Азербайджан, г. Нахчыван, проспект Гейдара Алиева, 35          Телефон: +99436-5446980          E-mail: ada.nat.res@mail.ru</p>	89
<p>Абдуллаева Н.М.          Бакинский Государственный Университет          Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23</p>	88
<p>Аверкина АнастасияСергеевна          аспирант          Институт технической химии УрО РАН          614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3          E-mail: Anastasiya.Av11@yandex.ru</p>	90
<p>Акамова Елена Владимировна          аспирант          ФГБОУ ВО «ИГУ»          664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1          Телефон: 8-950-073-9281          E-mail: ibm-95@mail.ru</p>	13
<p>Аксенов Александр Викторович          профессор, д.х.н.          Северо-Кавказский Федеральный Университет          355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д.1          Телефон: 8-918-743-0255          E-mail: aaksenov@ncfu.ru</p>	78

Алехина Марина Борисовна профессор, д.х.н. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева 123514, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 Телефон: +7 916 953 16 88 E-mail: mbalekhina@yandex.ru	14
Аминов Ришат Ишбирдович н.с, к.х.н. Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН 450075, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, д. 141 Телефон: +7-937-348-6971 E-mail: rishaminov@gmail.com	91
Антипов Вячеслав Евгеньевич аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: (342) 237-82-56 E-mail: msfedoseev@mail.ru	15
Астафьева Светлана Асылхановна заведующий лабораторией, к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8(342) 237-82-75 E-mail: svetlana-astafeva@yandex.ru	16
Ахмедова Наргиз Фирудин гызы научный работник, к.х.н. Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23 Телефон: 994505909961 E-mail: n_akhmed@mail.ru	92
Бабаева Турана Аллаз гызы лаборант Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23 E-mail: azeri09@mail.ru	93
Бакиев Артур Наилевич м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8 (342) 237-82-89 E-mail: gabashev@psu.ru	94

Беликов Михаил Юрьевич доцент Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова 428015, г. Чебоксары, Московский пр. 15 Телефон: 8-908-300-26-57 E-mail: belikovmil@mail.ru	95
Белова Дарья Сергеевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: dashkabelochka97@gmail.com	96
Богданова Анна Анатольевна инженер-технолог Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым Московская область, г. Долгопрудный, Научный пер., д. 4. Телефон: 89261451987 E-mail: bogdanova.aa@cet-mipt.ru	97
Брюханова Мария Вячеславовна Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: MashytaBruhanova@mail.ru	98
Буланова Анджела Владимировна профессор, д.х.н. Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева 443011, г. Самара, Московское шоссе, д.34 Телефон: 8(927)2067983 E-mail: av.bul@yandex.ru	79
Валеев Наиль Сабирзянович начальник лаборатории, д.х.н. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» 614113, Пермский край, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 8 (342) 254-11-34 E-mail: niipm-onti@yandex.ru	18
Валуева Светлана Валерьевна с.н.с., к.х.н. ИВС РАН 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31 E-mail: svalu67@mail.ru	19, 20

Вацура Федор Ярославович аспирант Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9 Телефон: 89165338252 E-mail: vatsura_aye@mail.ru	99
Веремеева Полина Николаевна м.н.с., к.х.н. МГУ имени М.В. Ломоносова г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3 Телефон: 89268238934 E-mail: alimeriya@yandex.ru	100
Виговская Валерия Александровна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15 E-mail: valeroshenka@mail.ru	101
Воздвиженская Ольга Андреевна м.н.с. Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20 E-mail: oavozdv@ios.uran.ru	102
Возяков Александр Олегович аспирант Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614000, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29 E-mail: al.vozyakov@gmail.com	21
Воинова Вера Валерьевна м.н.с. ИОНХ РАН г. Москва, Ленинский проспект, 31 Телефон: 89015109595 E-mail: veravoinova@rx24.ru	103
Вольхин Владимир Васильевич профессор, д.х.н. Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614000, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29 Телефон: 8 (342) 2391511 E-mail: vvv@pstu.ru	104
Волкова Елена Рудольфовна с.н.с., к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: volkova-elrud@yandex.ru	22

Воронина Наталья Сергеевна аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: voronina.n@itcras.ru	23
Воронцова Анастасия Сергеевна студент Ярославский государственный технический университет г. Ярославль, Московский проспект, д. 88 E-mail: as-voc@ya.ru	24
Гаджиев Олег Боярович н.с., д.х.н. НИИХ ННГУ им. Н.И.Лобачевского 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23 Телефон: +79307030569 E-mail: euriscomail@mail.ru	105, 106
Главатских Лариса Анатольевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15 E-mail: vikro@ya.ru	107
Глушков Владимир Александрович с.н.с., д.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: glusha55@gmail.com	108
Гоголишвили Виктория Олеговна аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: gogolishvili.v@itcras.ru	109
Гоголишвили Отар Шотаевич аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: otar5993@mail.ru	110
Голованов Александр Александрович Доцент, к.х.н. Тольяттинский государственный университет 445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14 (центральный кампус) Телефон: 89179775039 E-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru	111
Горшкова Раиса Михайловна в.н.с., д.х.н. Институт высокомолекулярных соединений РАН 199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., д. 31 Телефон: 79522329292 E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com	25

Губанова Галина Николаевна с.н.с., к.х.н. Институт высокомолекулярных соединений РАН 199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., д. 31 Телефон: 8 (812)3288527 E-mail: gubanovagn@yandex.ru	26
Гулиева Г.Н. Сумгaitский Государственный Университет Азербайджан, г.Сумгait q.gulzar@mail.ru	27
Данагулян Геворг Грачевич профессор, д.х.н. Российско-Армянский университет Армения, Ереван,0051, ул. Эмина, 123 Телефон: 37494544955 E-mail: gdanag@email.com	80, 112, 113, 114
Даровских Анна Владимировна м.н.с. Институт проблем химической физики РАН Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1 Телефон: 8-985-780-33-50 E-mail: darrow.a.91@gmail.com	28
Дашкин Ратмир Ринатович Ассистент кафедры ХТОС Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Москва, улица. Героев Панфиловцев д. 20 Телефон: 79269708980 E-mail: ratmir@engchem.ru	115
Денисов Михаил Сергеевич н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: m189@mail.ru	116
Денисова Елена Игоревна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 350072, г. Пермь, ул. Букирева, 15 E-mail: denisova@psu.ru	117
Державинская Любовь Федоровна ст. инженер Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8 (342) 237-82-56 E-mail: msfedoseev@mail.ru	29

Дёрина Ксения Владимировна ассистент, к.х.н. Томский политехнический университет 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30 Телефон: 89061997237 E-mail: derinaksenia@yandex.ru	30
Дробыш Евгений Сергеевич Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: drobyshsbc@yandex.ru	118
Елохов Александр Михайлович старший преподаватель, к.х.н. Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 89082636504 E-mail: elhalex@yandex.ru	119
Ельчищева Надежда Владимировна м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 237-82-53 E-mail: env-1981@mail.ru	120, 121, 122
Еремин Владимир Федорович заведующий лабораторией, д.м.н. РНПЦ эпидемиологии и микробиологии 220114, г. Минск, ул. Филимонова, 23 E-mail: eremin.vf@gmail.com	81
Еркин Андрей Викторович доцент, к.х.н. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 Телефон: +7 905 268 82 93 E-mail: anerkin@yandex.ru	123
Жуланов Владимир Евгеньевич преподаватель, к.х.н. Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: +7 964 198 93 45 E-mail: ekaterina.komva@gmail.com	124
Заболотных Светлана Александровна м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8(342) 237-82-46 E-mail: zabolotsveta@mail.ru	125

Зайцев Владимир Петрович доцент, к.х.н. Российский университет дружбы народов г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6 Телефон: +7(903)269-0234 E-mail: vzaitsev@sci.pfu.edu.ru	126
Ибрагимов Наиль Гумерович Начальник рецептурно-технологического центра по БРТТ, д.т.н. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 89127810023 E-mail: emi1976@yandex.ru	7
Ибрагимов Эмиль Наилевич зам. нач. отделения, к.т.н. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 89028010226 E-mail: emi1976@yandex.ru	31
Игнашевич Анна Николаевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: gabashev@psu.ru	127
Игошева Екатерина Викторовна м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: ekig00@mail.ru	128
Исаева Юлия Игоревна Студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: ulikshikarnaya@mail.ru	129
Искендерова Айнур Абульфаз гызы Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23 E-mail: n_akhmed@mail.ru	130
Исмайлова Севда Баба гызы научный работник, к.х.н. Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23 Телефон: 994554881116 E-mail: n_akhmed@mail.ru	131

Истомина Татьяна Станиславовна м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: IstominaS@yandex.ru	32, 33
Кабак Александр Сергеевич м.н.с. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН ул. С.Ковалевской 22/Академическая, 20 Телефон: +7-343-362-35-35 E-mail: kabakalexander@yandex.ru	34
Капралова Татьяна Сергеевна доцент, к.х.н. Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева 443011, г. Самара, Московское шоссе, д.34 Телефон: 88463345447 E-mail: kapralova@ssau.ru	35
Касаткина Светлана Олеговна магистрант Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: kasatkinasv@psu.ru	132
Касиков Александр Георгиевич зав. лаборатории, к.х.н. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН г. Апатиты, Академгородок, д. 26а Телефон: 88155579653 E-mail: cobalttag@yandex.ru	133
Кенжетаева Сауле Орынбаевна профессор, к.х.н. Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова Казахстан, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28 Телефон: 87017534306 E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru	134
Керимли Fuad Шамсаддин доцент, к.х.н. Бакинский государственный университет Азербайджан, г. Баку, ул. З.Халилова, д. 23 E-mail: fuad_kerimli80@mail.ru	135
Кетов Юрий Александрович аспирант Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29 Телефон: +7 (922) 310-48-70 E-mail: ketov1992@list.ru	36

Комиссарова Екатерина Андреевна аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: ekaterina.komva@gmail.com	136
Кондрашова Наталья Борисовна н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8(342)2378281 E-mail: Kondrashova_n_b@mail.ru	137
Корнилицина Елена Витальевна студент Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: kornilicina.iена@mail.ru	38
Коптелов Александр Александрович г.н.с., д.х.н. Федеральный центр двойных технологий «Союз» 140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42 Телефон: 8-916-868-34-54 E-mail: aakoptelov@gmail.com	37
Коротаев Владислав Юрьевич с.н.с., д.х.н. Уральский федеральный университет г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51 E-mail: korotaev.vladislav@urfu.ru	138
Костюченко Анастасия Сергеевна старший преподаватель, к.х.н. Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского г. Омск, пр. Мира 11 Телефон: 79039804460 E-mail: kostyuchenko@chemomsu.ru	139
Котлова Инесса Андреевна студент Кубанский государственный университет г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149 Телефон: 89182990750 E-mail: kot-tlova@mail.ru	140, 141

Красильникова Маргарита Александровна преподаватель Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22 E-mail: Krasilnikova79@mail.ru	39
Краснов Виктор Павлович заведующий лабораторией, д.х.н. ИОС УрО РАН 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20 Телефон: (343)3623057 E-mail: ca@ios.uran.ru	82
Красновских Марина Павловна заведующий лабораторией Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 10А Телефон: 79082759063 E-mail: krasnovskih@yandex.ru	40
Крутко Эльвира Тихоновна профессор, д.т.н. Белорусский государственный технологический университет Республика Беларусь, , г. Минск , ул.Свердлова, д.13А Телефон: 8-0-447-23-06-32 E-mail: ela-krutko@mail.ru	41
Крылов Анатолий Анатольевич ведущий инженер Тверской государственный университет г. Тверь, Садовый пер., д.35 Телефон: 89806239813 E-mail: tolya21@yandex.ru	42
Кудряшова Ольга Станиславовна гл.н.с., д.х.н., профессор Естественнонаучный институт ПГНИУ 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4 Телефон: 8(342)239-65-31 E-mail: oskudr@psu.ru	142
Кузнецов Александр Сергеевич старший преподаватель, к.х.н. Пермская государственная фармацевтическая академия г. Пермь, ул. Ленина, д.69, кв.42 Телефон: 79638734371 E-mail: alexanderiv.88@mail.ru	143

Курбатов Владимир Геннадьевич доцент, к.х.н. Ярославский государственный технический университет 150023, г. Ярославль, Московский проспект, д. 88 Телефон: 8(4852)44-14-39 E-mail: kurbatovvg@list.ru	43
Кырова Татьяна Сергеевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 89194622289 E-mail: kyrovats@hotmail.com	144
Лебедев Иван Александрович Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: leb395@mail.ru	145
Лебедева Елена Анатольевна н.с., к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: (342)2378249 E-mail: itch.elena@mail.ru	44
Лебедева Ирина Игоревна м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: (342)2378281 E-mail: irene.i.lebedeva@gmail.com	146, 147
Леухина Мария Алексеевна инженер АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» 614113, Пермский край, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 8 (342) 254-11-34 E-mail: niipm-onti@yandex.ru	45
Лисичкин Георгий Васильевич гл. н.с., профессор, зав. лабораторией, д.х.н. МГУ имени М.В. Ломоносова 119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. МГУ, Химфак. Телефон: 8(495)-939-46-38 E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru	8
Лукманова Джамиля Наильевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: lukmanova.96@mail.ru	148

Лучникова Наталья Алексеевна аспирант Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 89504742903 E-mail: luchnikova.n@mail.ru	149
Любимова Нина Юрьевна Старший преподаватель Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614000, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29 Телефон: 89638730933 E-mail: ninalubimova@yandex.ru	46
Макарова Марина Александровна с.н.с., к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: makmara65@mail.ru	47
Малеев Антон Сергеевич с.н.с. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» 614113, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: (342) 254-11-34 E-mail: niipm-onti@yandex.ru	48
Мамедов Сабит Эюб оглы профессор, д.х.н. Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З.Халилова, д. 23 E-mail: sabitmamedov51@mail.ru	150
Марютина Татьяна Анатольевна гл.н.с., д.х.н. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19 Телефон: 79165945877 E-mail: t_maryutina@mail.ru	151
Масливец Андрей Николаевич профессор, д.х.н. Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: koh2@psu.ru	83
Махмудова Натаван Ибрагим гызы научный работник, к.х.н., Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З.Халилова, д. 23 E-mail: maxmudova@mail.ru	152

Машин Николай Иванович заведующий лаборатории, к.х.н., Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 5 Телефон: 8-905-661-93-39 E-mail: mashin@chem.unn.ru	49
Минкин Александр Михайлович аспирант Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29 Телефон: 89091196331 E-mail: minkin.90@gmail.com	50
Мирзалиева Сакина Эйваз гызы доцент, к.х.н., Бакинский Государственный Университет Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23 E-mail: n_akhmed@mail.ru	153
Михайловский Александр Георгиевич профессор, д.х.н. Пермская государственная фармацевтическая академия 614990, г. Пермь, ул. Полевая, д. 2 Телефон: 2825842 E-mail: neorghim@pfa.ru	154
Михалёв Александр Иванович профессор, д.х.н. Пермская государственная фармацевтическая академия 614990, г. Пермь, ул. Полевая, д. 2 Телефон: 282-58-94 E-mail: biolhim@pfa.ru	155
Мищиков Борис Павлович аспирант Пермский национальный исследовательский политехнический университет г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, д. 6 Телефон: 79223049407 E-mail: clay1326@gmail.com	51
Мороз Анна Андреевна Аспирант Пермский государственный национальный исследовательский университет г. Пермь, ул. Букирева, д. 10а Телефон: 89194913896 E-mail: anna.moroz@mail.ru	156

Морозов Вячеслав Владимирович м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 Телефон: (342) 237-82-72 E-mail: nikopol88@mail.ru	157
Назаров Михаил Андреевич аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: mihailnazarov705@gmail.com	158
Неумолотов Николай Кириллович аспирант МГУ им М.В. Ломоносова г. Москва, Ленинские горы, д.1, корп.40 Телефон: 89263491696 E-mail: neumolotovn@gmail.com	52
Нечаев Антон Игоревич м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, Академика Королева, д. 3 Телефон: (342) 237-82-72 E-mail: toxambj@gmail.com	53
Никитина Вера Александровна аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: va.panova2015@yandex.ru	159
Никифорова Елена Александровна доцент, к.х.н., Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 8-919-490-9236 E-mail: vikro@ya.ru	160
Осипенко Александра Александровна аспирант Институт высокомолекулярных соединений РАН 199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д. 31 Телефон: +7(911)159-33-96 E-mail: osipeno4kalexa@mail.ru	54
Остаева Галина Юрьевна доцент, к.х.н. Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет 125319 Москва, Россия, Ленинградский проспект, 64 Телефон: 8(499)1550826 E-mail: galinaostaeva@mail.ru	55

Павлова Евгения Валерьевна аспирант ФГБУН ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Институт химии г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48 Телефон: 89041060203 E-mail: evgenia.pavlova92@rambler.ru	161
Папулова Галина Nikolaevna доцент, к.х.н. Московский государственный технологический университет г. Москва, Вадковский переулок, д.3а Телефон: 89611414268 E-mail: papulova_galina@mail.ru	56
Плеханова Ирина Валерьевна ст. инженер Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8(342) 237-82-87 E-mail: iri-kocheva@yandex.ru	162
Плющенко Анна Викторовна м.н.с. Институт высокомолекулярных соединений РАН Телефон: 89119763567 E-mail: anutta999@mail.ru	163
Погорельцев Эдуард Владимирович аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г.Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 Телефон: 8 (342) 237-82-56 E-mail: pogorelcev1995@gmail.com	57
Поладова Тарана Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджан, г. Баку, пр.Ходжалы, д.30 E-mail: teranepoladova@hotmail.com	164
Полякова Елена Ивановна ассистент, к.х.н., Российский Университет Дружбы Народов г. Москва, ул. Орджоникидзе д.3 Телефон: 89164270923 E-mail: alania1980@mail.ru	165
Приходько Ярослав Игоревич аспирант ПГНИУ Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 79679025857 E-mail: jaroslavpr@mail.ru	166

Пугачёва Татьяна Александровна магистрант Ярославский государственный технический университет 150023, г. Ярославль, Московский проспект, д. 88 Телефон: 8 (4852)44-14-39 E-mail: kurbatovvg@ystu.ru	58
Рожкова Юлия Сергеевна с.н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г.Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8 (342) 237-82-87 E-mail: rjs@mail.ru	167
Роздяловская Татьяна Александровна с.н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: rozdta@mail.ru	168
Савчук Анна Викторовна аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8 (342) 237-82-91 E-mail: ataraksa@mail.ru	59
Саенко Екатерина Владимировна н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева 3 E-mail: saenko_ekaterina@mail.ru	169, 170
Салтыкова Марина Сергеевна бакалавр Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: marinasaltykova97@icloud.com	171
Самсоненко Анна Леонидовна Студент ОмГУ им. Ф.М. Достоевского г. Омск, пр. Мира 55а Телефон: 89659742911 E-mail: anna_sam08@mail.ru	172
Сеничев Валерий Юльевич заведующий лабораторией, к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева 3 Телефон: 8 (342) 237-82-74 E-mail: senichev85@yandex.ru	9, 60

Симакова Ирина Леонидовна зав. научно-исследовательской группы, к.х.н., Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 5 Телефон: 89134668390 E-mail: simakova@catalysis.ru	173, 174
Ситников Петр Александрович заведующий лабораторией, к.х.н. Институт химии Коми НЦ УрО РАН 167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская 48 Телефон: 89068815887 E-mail: sitnikov-pa@mail.ru	10
Слободинюк Алексей Игоревич н.с., к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева 3 E-mail: Lewaizpermi@yandex.ru	61
Слободинюк Дарья Геннадьевна н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 Телефон: 8 951 956 86 59 E-mail: selivanovadg@gmail.com	175
Слободова Дара Александровна аспирант Институт высокомолекулярных соединений РАН г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д. 31 Телефон: 79516488666 E-mail: dar.slobodova@gmail.com	62
Сосновских Вячеслав Яковлевич зав. кафедрой, проф., д.х.н. Уральский федеральный университет 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51 Телефон: 8-952-729-7608 E-mail: vy.sosnovskikh@urfu.ru	84
Станкова Анастасия Вадимовна аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3 E-mail: stankova11@mail.ru	176
Стрелкова Юлия Александровна магистрант Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 8(982)436-65-57 E-mail: gabashev@psu.ru	177

Субботина Дарья Юрьевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 8-919-490-9236 E-mail: vikro@ya.ru	178
Суров Олег Валентинович с.н.с., к.х.н. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1 Телефон: 79203411405 E-mail: ovs@isc-ras.ru	63
Тарабанько Валерий Евгеньевич Зав. лабораторией, д.х.н. ИХХТ СО РАН 660036, Красноярск, Академгородок, стр. 50/24 Телефон: 8-908-207-6949 E-mail: veta@icct.rus	179, 180
Тарганов Игорь Евгеньевич студент Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., 9 Телефон: 89165338252 E-mail: tid@rctu.ru	181
Толмачева Ирина Анатольевна с.н.с., к.х.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, Академика Королева, д. 3 E-mail: tolmail@gmail.com	182
Трифонов Ростислав Евгеньевич Профессор, д.х.н. Санкт-Петербургский государственный университет 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9 Телефон: 79219885443 E-mail: rost_trifonov@mail.ru	85
Трошкина Ирина Дмитриевна Профессор, д.х.н. Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., 9 Телефон: 89 165 338 252 E-mail: tid@rctu.ru	183
Трушков Игорь Викторович Д.х.н. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН г. Москва, Ленинский проспект, д. 47 Телефон: 79166459951 E-mail: trush@ioc.ac.ru; itrushkov@mail.ru	184

Трухинов Денис Константинович аспирант Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, Академика Королева, д. 3 E-mail: dtruhinov@mail.ru	64, 65
Ухин Константин Олегович м.н.с. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, Академика Королева, д. 3 E-mail: Ukhin_k@mail.ru	66
Федосеев Михаил Степанович в.н.с., д.т.н. Институт технической химии УрО РАН г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, Телефон: 8(342)237-82-56 E-mail: fedoseev@mail.ru	67
Фидченко Михаил Михайлович аспирант Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева 123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 Телефон: 79 151 851 902 E-mail: fidchenkomm@mail.ru	185
Филиппова Елена Олеговна аспирант Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева 34, Moskovskoe shosse Телефон: 89198165897 E-mail: fileona@mail.ru	186
Фисюк Александр Семенович зав. каф. органической химии, д.х.н. ОмГУ им. Ф.М. Достоевского г. Омск, пр. Мира 55а Телефон: 79139653795 E-mail: fisyuk@chemomsu.ru	86
Хименко Людмила Леонидовна начальник отдела, Д.х.н. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» 614113, Пермский край, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 8 (342) 254-11-34 E-mail: niipm-onti@yandex.ru	11
Храмцов Павел Викторович м.н.с., К.х.н., ИЭГМ УрО РАН г. Пермь, ул. Голева, 13 Телефон: 79082773642 E-mail: khramtsov_pavel@yandex.ru	68

Хромов Аркадий Валентинович Директор центра фармсинтеза и биотехнологии, К.х.н., РУДН Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6 Телефон: 79104584167 E-mail: arkadiy18@ya.ru	69
Целищев Юрий Геннадьевич с.н.с., к.т.н. Институт технической химии УрО РАН г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 Телефон: 8(342)237-82-81 E-mail: tselishch@yandex.ru	70
Черепанов Игорь Сергеевич Доцент, К.х.н., Удмуртский государственный университет 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1 Телефон: 3412916437 E-mail: cherchem@mail.ru	187
Чигорина Татьяна Михайловна Доцент, К.х.н., Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова 362047, Северная Осетия, г. Владикавказ, ул. Весенняя 8, корп. 4, Ватутина, 46, Факультет химии, биологии и биотехнологии E-mail: tchigorina@mail.ru	188
Чикунова Ирина Вячеславовна магистрант Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 Телефон: 8(950)475-40-27 E-mail: gabashev@psu.ru	189
Чувашов Вячеслав Эдуардович аспирант Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614000, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29 Телефон: 79194679088 E-mail: teashark9999@yandex.ru	71
Чукичева Ирина Юрьевна гл.н.с., Д.х.н. Институт химии Коми НЦ УрО РАН 167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48 Телефон: 79128616058 E-mail: chukichevaiy@mail.ru	190, 191

Шалагинова Полина Анатольевна студент Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: polyy.1@mail.ru	192
Шамсутдинов Артем Шамилевич аспирант Институт технической химии УрО РАН г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, E-mail: literus12@gmail.com	193
Шафигулин Роман Владимирович доцент, к.х.н. Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева Самара, Московское шоссе, д. 34 E-mail: shafiro@mail.ru	194
Шилыковский Михаил Олегович С.н.с. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» 614113, Пермский край, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 8 (342) 254-11-34 E-mail: niipm-onti@yandex.ru	72
Шипиловских Сергей Александрович с.н.с. к.х.н. Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15 E-mail: shipilovskikh@psu.ru	195
Широкова Алла Генадьевна к.х.н. Институт химии твердого тела УрО РАН Екатеринбург, ул. Первомайская, 91 (343)3623108 E-mail: alla6685@mail.ru	73, 74
Шишмакова Ангелина Алексеевна АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» 614113, Пермский край, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16 Телефон: 8 (342) 254-11-34 E-mail: niipm-onti@yandex.ru	75
Шмелев Александр Александрович Аспирант Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева 443011, г. Самара, Московское шоссе, д.34 Телефон: 89061273340 E-mail: shmelsasha@yandex.ru	196

Шоков Виталий Олегович аспирант Пермский национальный исследовательский политехнический университет 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29 Телефон: 89194495553 E-mail: dbnei@mail.ru	76
Шуталев Анатолий Дмитриевич в.н.с., д.х.н. Институт органической химии РАН 119991 Москва, Ленинский просп. 47 Телефон: +7 (909)910-9811 E-mail: shutalev@orc.ru	87
Ядрова Анастасия Александровна аспирант Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева 443011, г. Самара, Московское шоссе, д.34 Телефон: 89171580072 E-mail: yastreb_girl@mail.ru	197
Якушева Дина Эдуардовна н.с., к.т.н. Институт технической химии УрО РАН 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: dinayakusheva@yandex.ru	77

**Научное издание**

**ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

Сборник тезисов докладов  
**VI Всероссийской конференции**  
**с международным участием,**  
посвященной 85-летию со дня рождения  
чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000)

---

Подписано в печать 13.05.2019. Формат 60×90  $\frac{1}{16}$

Бумага ВХИ 80 г/м<sup>2</sup>. Набор компьютерный. Усл. печ. л. 13,81

Тираж 200 экз. Заказ № 71/2019

---

Отпечатано в типографии «Новопринт»

614000, г. Пермь, ул. Клименко, 1, оф. 9

тел.: (342) 204 5 992