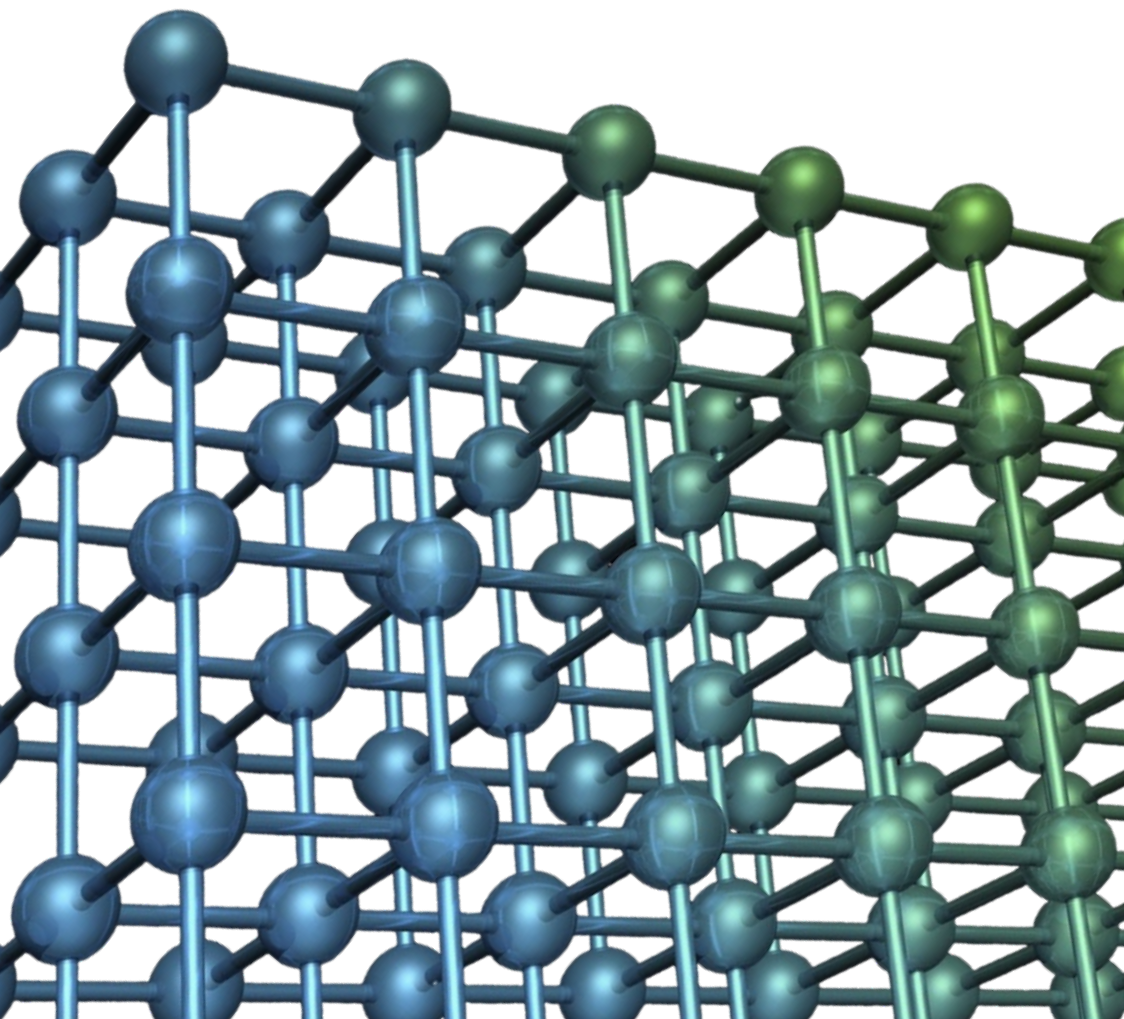


АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Материалы XI Международной молодежной
научно-практической конференции
(г. Уфа, 18 – 19 июня 2024 г.)



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ**

**АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ
СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

*Материалы
XI Международной молодежной
научно-практической конференции
(г. Уфа, 18 – 19 июня 2024 г.)*

Научное электронное издание сетевого доступа

**Уфа
РИЦ УУНнТ
2024**

УДК 66
ББК 35
А43

*Печатается по решению кафедры технической химии
и материаловедения инженерного факультета УУНиТ.
Протокол № 15 от 14.06.2024 г.*

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, доц. **А.А. Мухамедзянова** (*отв. редактор*);
канд. хим. наук, доцент **Э.М. Миннибаева**;
канд. хим. наук, доцент **Э.Р. Каримова**

Актуальные вопросы современного материаловедения:
А43 материалы XI Международной молодежной научно-практической конференции (г. Уфа, 18 – 19 июня 2024 г.) / отв. ред. А.А. Мухамедзянова. [Электронный ресурс] / Уфимск. ун-т науки и технологий. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – 242 с. – URL: <https://uust.ru/media/documents/digital-publications/2024/081.pdf> – Загл. с титула экрана.

ISBN 978-5-7477-5912-1

В сборнике представлены материалы докладов конференции по следующим направлениям: химическая технология, органический синтез, биотехнология, полимерное материаловедение, изучение каталитических систем, ресурсосберегающие технологии в нефтепереработке и др. Представлены составы, свойства материалов и возможности их практического применения.

Материалы конференции будут интересны для студентов и преподавателей инженерных и химических направлений, для работников предприятий химической, полимерной и фармацевтической промышленности.

УДК 66
ББК 35

ISBN 978-5-7477-5912-1

© УУНиТ, 2024

Уважаемые читатели и авторы сборника!

Уже одиннадцатый год мы выпускаем в печать статьи, написанные по материалам проходящей на базе нашего Университета Международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения». Тематика настоящей конференции является, безусловно, актуальной и нужной. Материалы, технологии и инструменты всегда были, есть и будут основой и базой любых производств, без них невозможен никакой технический и технологический прогресс в мире и стране.

Ставшая уже традиционной XI Международная молодежная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения» объединила молодых ученых России, Вьетнама, Республики Беларусь и Китая.

Тематика исследовательских проектов затрагивала наиболее актуальные вопросы современного материаловедения: совершенствование технологий металлов и сплавов, полимеров, керамики и композиционных материалов на их основе. Материаловедение в XXI веке становится одной из главенствующих фундаментальных и прикладных наук, на которые опирается дальнейшее развитие общества: средства коммуникации, накопления и передачи информации, новые виды техники и вооружения.

Российские школы химиков и материаловедов широко известны не только в нашей стране, но и за рубежом, в последние годы они активно развиваются и показывают интересные новые научные и практические результаты. На настоящей конференции многие из них нашли свое достойное место и представили результаты своих исследований. Новые материалы и конструкции, в частности для медицины, всегда в приоритете, а вопросы их надежности и долговечности в прямом смысле являются вопросами жизни для миллионов людей.

Молодежная студенческая конференция способствует мотивации активной профессиональной и общечеловеческой позиции, прогрессу студентов и их активной работе, подготовке

специалистов, которые станут «фундаментом» для дальнейшего развития страны, ее процветания и прогресса, выхода на новый экономический и социальный уровень. Проведение конференции – это активизация интеллектуальной деятельности, обмен мнениями, развитие исследовательских навыков учащихся, формирование интереса к техническому и научному творчеству, профессиональная подготовка студентов.

А.Д. Алибаева

студент УУНИТ, г. Уфа
alibaeva.azalia@yandex.ru

З.Р. Макаев

м.н.с. УФИХ УФИЦ РАН
z.makaev.orgsynthesis@gmail.com

Э.М. Миннибаева

канд.хим.наук, доц.УУНИТ
minel1@rambler.ru

ПОДХОДЫ К ПОЛНОМУ СИНТЕЗУ (±) - МЕТИЛЕНОЛАКТОЦИНА

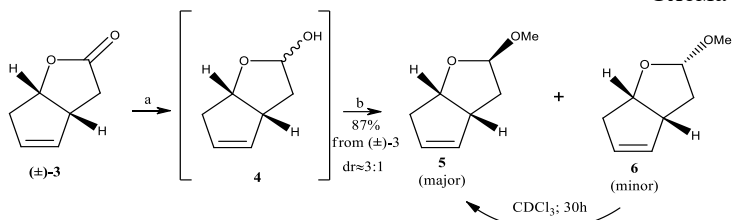
Аннотация: Используя озонолитическое расщепление с последующим восстановлением и силилированием получить синтоны пригодные для последующей надстройки структуры метиленолактоцина.

Ключевые слова: метиленолактоцин, диизобутилалюминий гидрид, тетрагидрофуран, озонолит.

Гамма-бутиролактонный фрагмент широко распространен во многих природных соединениях и важных с медицинской точки зрения веществ, обладающих широким профилем биологической активности [1,2]. Так, метиленолактоцин – противоопухолевый антибиотик, выделенный из *Penicillium* sp, показывает селективную противомикробную активность в отношении грамположительных бактерий (бациллы, микрококки, стафилококки, коринебактерии) и не чувствителен к грамотрицательным бактериям. Исходя из вышеописанного, поиск доступных методов синтеза является актуальной задачей.

На первоначальном этапе синтеза необходимо провести «защиту», крайне реакционноспособного по отношению к нуклеофильным, основным и кислотным реагентам, лактонного цикла (±)-**3**. Так, восстановление (±)-**3** диизобутилалюминий гидридом (DIBAL-H) и последующая выдержка образующегося лактола **4** в системе MeOH-pTSA-CH₂Cl₂ приводит к диастереомерной смеси метилацеталей **5** и **6** (схема 1).

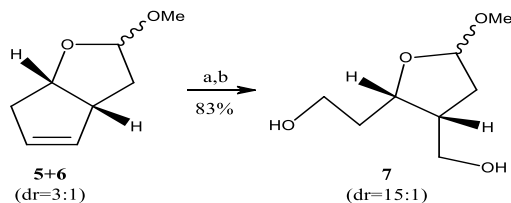
Схема 1.



Реагенты и условия: **a)** DIBAL-H, CH₂Cl₂, -78°C, 1h; **b)** MeOH (1.5eq.), p-TSA (cat.), CH₂Cl₂, 20°C, 30 min.

После «маскировки» лактонного цикла, был проведен озонлиз с последующей обработкой NaBH₄, что ожидаемо привело к диолу **7** (dr≈15:1) (схема 2).

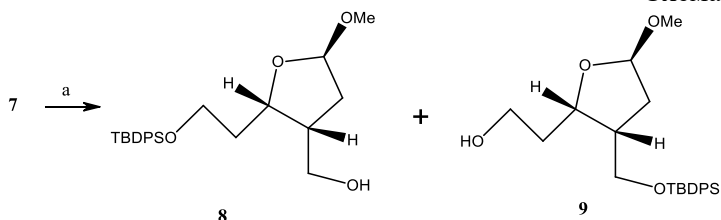
Схема 2.



Реагенты и условия: **a)** O₃/O₂, MeOH, -78°C; **b)** NaBH₄, MeOH, 0°C, 1h

Дальнейшее силилирование **7** в условиях высокого разбавления приводит к региоизомерам **8** и **9** в соотношении 2,5:1 (схема 3).

Схема 3.

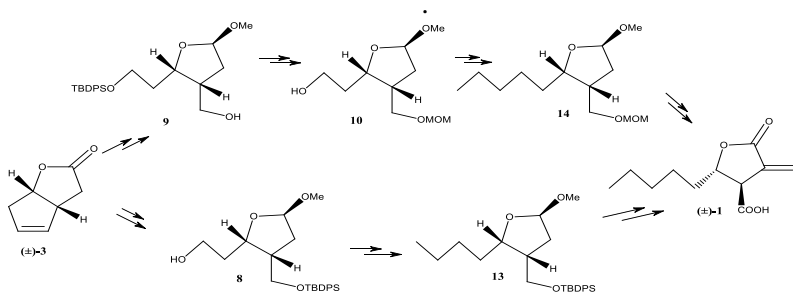


Реагенты и условия: TBDPSPCl (1.0 eq), ImH, CH₂Cl₂, 1,5h.

При проведении последующих превращений (Схемы 3, 4, 5) присутствие стерически «нагруженного» минорного эпимера вовсе не наблюдалось. Успешно разделенные (SiO₂)

региоизомерные моносиланы **8** и **9** были далее вовлечены в следующие последовательности превращения (схема 4).

Схема 4.



По итогу, разлученные региоизомерные, моносилановые блоки **8** и **9**, в последующем смогут вновь воссоединиться при завершении полного синтеза (\pm)-метиленолактоцина **1**.

Список использованных источников

1. Rao Y. S. // *Chem. Rev.* 1976, 76, 625.
2. Hoffmann H. M. R., Rabe J., Synthesis and Biological Activiti of α -Methylene- γ -butyrolactones. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1985, 24, 94.

© Алибаева А.Д., Макаев З.Р., Миннибаева Э.М., 2024

УДК 547.458.88

В.А. Алиева

студент УУНиТ, г.Уфа, Россия

nakiya2002@mail.ru

Р.Х. Мударисова

к.х.н., доц. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

mudarisova@anrb.ru

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕКТИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ МАРГАНЦА (II)

Аннотация: Установлено, что модифицированные имидазолосодержащими аминокислотами (гистидином и

метиловым эфиром гистидина) пектины обладают более высокими сорбционными характеристиками в отношении ионов марганца (II) по сравнению с нативным пектином.

Ключевые слова: яблочный пектин, гистидин, метиловый эфир гистидина, имидазол, хлорид марганца (II), сорбция.

Сорбенты растительного происхождения на основе пектиновых материалов являются крайне эффективными с точки зрения их использования в процессах сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов. Обнаружено, что катионообменные свойства пектина, модифицированного биологически активными агентами различного строения резко возрастают [1]. В качестве таких агентов перспективно использовать ароматические аминокислоты, в частности, гистидин или его метиловый эфир, так как они обладают широким диапазоном реакционной способности и многообразной физиологической активностью [2]. Поэтому крайне актуально определить влияние имидазольного фрагмента аминокислот на сорбционную способность модифицированных пектинов.

Целью настоящей работы является исследование сорбции ионов Mn^{2+} пектином, модифицированным имидазолсодержащими аминокислотами.

Для определения предельной сорбционной емкости сорбентов получены изотермы сорбции Mn^{2+} из водных растворов его солей.

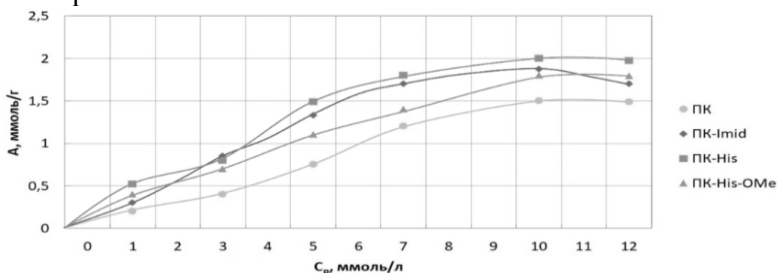


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} имидазолсодержащими пектинами из водного раствора хлорида марганца (II).

Анализ изотерм показал, что адсорбция ионов Mn^{2+} максимальна для пектина, модифицированного гистидином. Из рисунка 1 видно, что все изотермы имеют одно плато и по классификации Брунауэра относятся к I типу изотерм сорбции, что свидетельствует о протекании мономолекулярной сорбции.

Для определения времени установления сорбционного равновесия в системе «раствор хлорида марганца-пектиновый сорбент» получены кинетические кривые сорбции Mn^{2+} (рисунок 2).

Видно, что равновесие в распределении ионов Mn^{2+} устанавливается быстро (30 мин) для системы пектин-имидазол- Mn^{2+} , а наибольшей сорбционной емкостью обладает пектин, модифицированный гистидином (таблица).

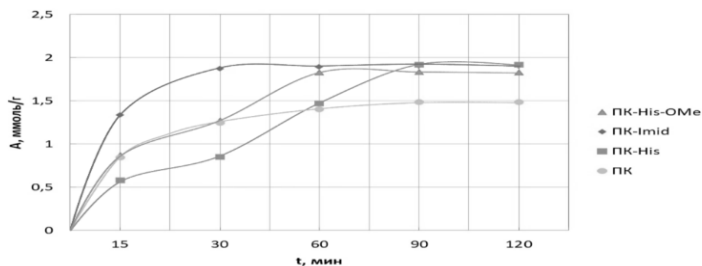


Рисунок 2. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} имидазолсодержащими пектинами из водного раствора хлорида марганца (II).

Таблица. Сорбционные характеристики имидазолсодержащих пектиновых сорбентов по отношению к ионам Mn^{2+}

t, мин	ПК		ПК-Имид		ПК-His		ПК- HisOMe	
	A, ммоль/г	α , %	A, ммоль/г	α , %	A, ммоль/г	α , %	A, ммоль/г	α , %
15	0.84	42.2	1.34	66.8	0.52	25.9	0,87	43,5
30	1.24	62.3	1.87	93.6	0.85	42.5	1,27	63,6
60	1.40	70.1	1.89	94.7	1.47	73.6	1,83	91,8
90	1.49	74.4	1.90	95.0	1.92	95.8	1,84	91,8
120	1.49	74.4	1.90	95.0	1.92	95.8	1,83	91,4

Обнаружено, что зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от кислотности водной фазы имеет экстремальный характер с максимумом сорбции в интервале слабокислых и нейтральных рН 5-7 (рисунок 3). Следовательно, указанный интервал значений рН является оптимальным для более полного протекания сорбционного процесса в гетерофазной системе «раствор хлорида марганца (II) - пектиновый сорбент».

Таким образом, установлено, что модифицирование пектина имидазолсодержащими соединениями позволяет сократить время достижения сорбционного равновесия в 1,5 раза с увеличением сорбционной емкости на 21,4%. Показано, что максимальные значения сорбционной емкости имидазолсодержащих пектиновых сорбентов достигаются в течении 30-90 мин и диапазоне значений рН 5-7).

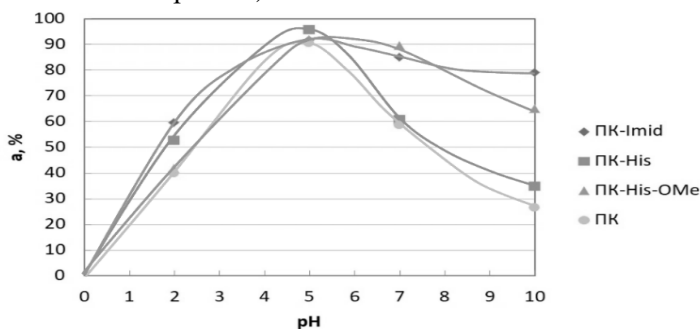


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} имидазолсодержащими пектинами от рН водного раствора.

Список использованных источников:

1. Р.Х. Мударисова, А.Ф. Сагитова, О.С. Куковинец Анализ сорбционной активности яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами по отношению к катионам d-металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) / Физикохимия поверхности и защита материалов, 2022, Т. 58, № 5, стр. 480-488.
2. О.А. Хазова Аминокислоты. Москва: Предтеча, 2010. 64 с.

© Алиева В.А., Мударисова Р.Х., 2024

КИНЕТИКА И АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ОРОТОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Аннотация: Спектрофотометрическим методом изучена кинетика окисления оротовой кислоты озоном в воде. Установлено, что реакция протекает по кинетическому закону второго порядка. В интервале 281 – 309 К исследована температурная зависимость константы скорости реакции второго порядка и определены активационные параметры реакции.

Ключевые слова: оротовая кислота, озон, кинетика, окисление, активационные параметры.

Действие многочисленных физических и химических факторов окружающей среды приводит к образованию повреждений в молекулах ДНК и РНК. К таким факторам относятся ультрафиолетовое и ионизирующее излучение; температура; природные изотопы; химически активные соединения, например, озон, являющийся сильнейшим окислителем. Согласно литературным данным, значительную долю эндогенных повреждений нуклеиновых кислот составляют именно окислительные превращения азотистых оснований.

Ранее в работах [1, 2] были изучены кинетические закономерности озонированного окисления пиримидиновых оснований (тимина, цитозина и урацила). Известно, что данные соединения синтезируются во всех клетках организма из аспарагиновой кислоты, глутамина и углекислого газа под воздействием ферментов. Предшественником тимина, цитозина и урацила в реакциях синтеза является оротовая кислота (ОрК). Поэтому немалый интерес представляет изучение окислительной способности озона по отношению к ОрК.

Кинетику реакции озона с оротовой кислотой в водной среде изучали спектрофотометрическим методом. Исследования проводили при равенстве начальных концентраций реагирующих веществ. Установлено, что реакция протекает по кинетическому уравнению второго порядка (первого – по озону и первого – по оротовой кислоте). В интервале 281 – 309 К изучена температурная зависимость константы скорости реакции второго порядка. Полученные данные были обработаны в координатах уравнения Аррениуса, что позволило определить активационные параметры рассматриваемой реакции (логарифм предэкспоненциального множителя $\lg A$ и энергию активации E):

$$\lg k = (10.6 \pm 0.7) - \frac{(41.5 \pm 4.2) \cdot 10^3}{2.303 \cdot R \cdot T}.$$

Обнаружено, что значения активационных параметров, найденные в настоящей работе и взятые из литературы [1, 2], удовлетворительно линеаризуются в координатах $E = f(\lg A)$. Данная линеаризация свидетельствует, скорее всего, о едином механизме лимитирующей стадии озонированного окисления изученных производных пиримидина.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Список использованных источников:

1. Максютова, А.А., Хайнасова, Э.Р., Зимин, Ю.С. Кинетика реакций озона с аденином и цитозином в водных растворах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 10. С. 17–22.
2. Максютова, А.А., Зимин, Ю.С., Гимадиева, А.Р., Мустафин, А.Г. Кинетика окисления урацила и его производных озоном в водных растворах // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1322–1327.

© Бадретдинова Ю.И., 2024

Н. Ю. Бейлина

доктор техн. наук, проф. РТУ МИРЭА, г. Москва
beilinan@mail.ru

Э.М. Мусалимов

студент РТУ МИРЭА, г. Москва
musalimoffe@yandex.ru

В.Д.Фоломеев

студент РТУ МИРЭА, г. Москва
vasiliy.folomeev@gmail.com

С. Н. Антонюк

кандидат техн. наук, доц. РТУ МИРЭА, г. Москва

ВЛИЯНИЕ КАВИТАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Аннотация: Представлены результаты исследования изменений элементного и фракционного состава каменноугольных смол различных заводов при их обработке с применением механохимической (кавитационной) активации.

Ключевые слова: каменноугольная смола, фракционный состав, полукоксование, механохимическая активация, ферромагнитные элементы, дистилляция, кавитация, элементный состав.

Введение

Каменноугольные смолы, получаемые наряду с коксом и газом в процессе коксования каменного угля, являются ценным источником ароматических углеводородов, сырьем для каменноугольного пека и пекового кокса, применяемых в производстве графитированных электродов, катодов и анодов алюминиевых электролизеров. Также каменноугольные смолы могут служить альтернативой при получении ценных химических соединений: нафталина и его гомологов, тетралина, антраценовой фракции, дициклопентадиена [1]. Схемы переработки смолы в существенной степени определяют состав и свойства получаемых продуктов. Поэтому важно исследовать их состав и свойства для

выбора направления квалифицированного использования и целевого выделения фракций.

Каменноугольная смола относится к полидисперсным системам, содержащим большое количество компонентов с различной растворимостью. К типичным характеристикам каменноугольных смол принято относить их плотность, зольность, влагосодержание, содержание, веществ, не растворимых в толуоле, не растворимых в хинолине. Массовое содержание элементов составляет (% масс.): углерода – 92; водорода – 5,5; азота – 0,9; кислорода 1,6; серы – 0,7; хлора – 0,03; зольных примесей – 0,19; нафталина – 11.

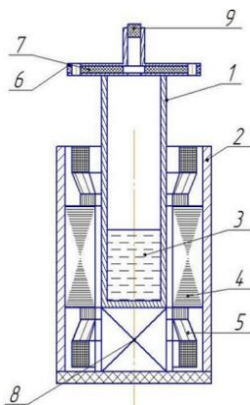
При непрерывной и периодической дистилляции смолы выделяют фракции с температурой кипения (°С) до 180, 180-230, 230-270, 270-300, 300-360. Выход пекового остатка при этом составляет примерно 50 %. Однако выход отдельных фракций и пекового остатка сильно зависит от условий и дистилляции, и предварительной обработки каменноугольной смолы.

Целью данной работы было исследование влияния механохимической активации каменноугольной смолы в аппарате с вихревым слоем на её характеристики.

Методика эксперимента

Одним из возможных воздействий на каменноугольную смолу, так же как и на гудрон является быстрая и эффективная активация полидисперсной системы путем ее обработки в аппарате с вихревым слоем (АВС) ферромагнитных элементов (ФМЭ), который реализуется воздействием на эти ФМЭ вращающегося электромагнитного поля [2, 3].

Обработку смолы проводили в аппарате с вихревым слоем ФМЭ, включающем в себя индуктор, в который установлена рабочая камера с образцом. Схема аппарата вихревого слоя представлена на рисунке 1.



1 – рабочая камера; 2 – индуктор; 3 – обрабатываемый образец; 4 – стальные сердечники; 5 – обмотка индуктора; 6 – фланцевые соединения; 7 – прокладка; 8 – подставка; 9 - пробка

Рисунок 1. Устройство аппарата вихревого слоя

За счет индуктора 2 в рабочей камере 1 создается вращающееся магнитное поле, приводящее во вращательное движение вихревой слой ФМЭ со скоростью 3000 об/мин, приводящий к многочисленным столкновениям элементов и, соответственно, к механохимическому (кавитационному) воздействию на сырье.

При выполнении данной работы использовались стальные ферромагнитные элементы с длиной 21,4 мм, диаметром 0,9 мм. Коэффициент заполнения ФМЭ (объема ФМЭ, отнесенный к объему сырья) составлял 10 % об. Обработку образцов каменноугольной смолы проводили в течение 6 мин при температуре 50 °С

Для исходных и обработанных (кавитированных) образцов смолы определяли плотность, содержание влаги, зольность, элементный состав, содержание веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция) и фракционный состав.

Физико-химические характеристики смол до и после обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики образцов смол

№		A ^c , %	W, %	ρ , кг/м ³	α - фр., %	C, %	H, %	N, %	S, %
1	Исход- ная	0,02	3,0	1167	4,83	89,14	5,48	1,29	0,6 1
	Кави- тир.	0,30	1,8	1159	1,87	89,29	5,54	1,33	0,4 2
2	Исход- ная	0,01	1,2	1181	4,70	82,81	5,89	1,38	0,3 3
	Кави- тир.	0,27	0,6	1184	6,34	91,23	5,42	1,37	0,3 0
3	Исход- ная	0,01	2,4	1180	7,80	90,42	5,26	1,20	0,4 2
	Кави- тир.	0,36	0,36	1202	9,67	89,65	5,12	1,31	0,1 9

Обозначения: A^c – зольность, W – влагосодержание, ρ – плотность.

α -фр.- содержание нерастворимых в толуоле, C, H, N, S – элементы

После обработки в АВС в образцах смол всех заводоизготовителей наблюдается увеличение зольности в 2-3 раза от исходного значения, снижается содержание влаги, плотность смол мало изменяется. Содержание веществ, нерастворимых в толуоле в первом образце после обработки в АВС снижается почти в 2 раза. Это свидетельствует о снижении после кавитации количества поликонденсированных ароматических соединений. На двух других образцах этого явления не наблюдается, наоборот, видно повышение этого показателя. Возможно, это объясняется попаданием в смолу после обработки ферромагнитных наночастиц, которые нерастворимы в толуоле и вносят вклад в содержание в смоле α -фракции. Содержание углерода после обработки смолы в АВС возросло весьма

существенно, почти на 9 % абс. в образце №2, а на других образцах не изменяется. Для образцов 1 и 3 отмечено существенное снижение содержания серы после механохимической обработки. Это не противоречит литературным данным, полученным при обработке электромагнитными волнами гудронов [3].

Методом атмосферной дистилляции определяли фракционный состав смолы до и после обработки в АВС. Фракционный состав смол представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Фракционный состав смол до и после обработки в АВС

Пределы выкипания, °С	Основные компоненты	Смола 1		Смола 2		Смола 3	
		до АВС	после АВС	до АВС	после АВС	до АВС	после АВС
н.к. - 180	бензол, толуол, ксилол	5,1	2,7	2,2	0,8	2,6	10,7
180-230	фенолы, пиридин, ксилолы	13,6	12,0	10,5	12,3	5,6	4,6
230 -280	нафталины, поглотительная фракция	8,2	9,9	10,4	11,6	7,4	2,3
выше 280	аце-нафтен, флуорен, фенантрен, антраценовая фракция	71,0	73,2	73,6	73,6	79,6	77,5

По результатам дистилляции смолы, исходной и обработанной в АВС, только для смолы №3 видно, что в результате обработки удается получить существенное увеличение легких фракций – БТК при сохранении в смоле одновременно и достаточно большого количества фракций, выкипающих выше 280 °С, относящихся к полиароматическим углеводородам, что имеет большое значение для получения из этой смолы пеков и пекового кокса с повышенным выходом, высокого качества с низким содержанием серы.

В смолах №1 и №2 количество легких фракций БТК после кавитации снижается до величины слишком низкой для товарного продукта. Что касается выделения ценных нафталиновых фракций, поглотительного масла, то их суммарное содержание в смолах № 1 и №2 после механохимической обработки незначительно увеличивается и, возможно, может еще быть увеличено с изменением условий обработки в АВС.

Выводы

На основании проведенных исследований установлено влияние механохимической активации в условиях воздействия электромагнитного поля и вихревого слоя ферромагнитных элементов на компонентный и элементный состав каменноугольных смол.

Показана возможность снижения суммарного содержания в смоле серы в аппарате АВС при низких температурах и времени воздействия.

Обработка в АВС незначительно влияет на плотность смолы, но несколько повышает зольность продукта.

Список использованных источников

1. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б. Новая концепция переработки каменноугольной смолы / Химия твердого топлива -2006. №5 – С.22-29.

2. Логвиненко Д.Д., Шеликов О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. – Харьков: Техника, 1976. 144 с.

3. Антонюк С.Н. Повышение выхода топливных фракций при перегонке особо легкой нефти за счет активации в аппарате с вихревым слоем / С.Н. Антонюк, В.Н. Торховский, А.Б. Голованов // Технологии нефти и газа. – 2021. № 5. – С. 14 – 18.

© Бейлина Н.Ю., Мусалимов Э.М.,
Фоломеев В.Д., Антонюк С.Н., 2024

УДК 547.461.3

Ю.Г. Борисова

к.х.н. УГНТУ, г. Уфа
yulianna_borisova@mail.ru,

Ш.Ш. Джумаев

к.х.н. УГНТУ, г. Уфа

В.А. Войнов,

асп. УГНТУ, г. Уфа

А.И. Мусин

к.х.н. УГНТУ, г. Уфа

Г.З. Раскильдина

д.х.н. УГНТУ, г. Уфа

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация: целью данной работы является синтез новых четвертичных аммонийных солей и их оценка в качестве антикоррозионных материалов.

Ключевые слова: четвертичные аммонийные соли, коррозия, Монитор-2М.

Применение антикоррозионных материалов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией металлических изделий [1]. Анализ компонентного состава ингибиторов коррозии, выпускаемых для нефтегазового комплекса, позволяет заключить, что высокий защитный эффект обеспечивается в основном соединениями, содержащими в молекуле атомы азота и кислорода (амины, амиды, имиды, имидазолины и их производные) [2].

Представляло интерес, получить новые четвертичные аммонийные соли и оценить их активность в качестве антикоррозионных материалов.

Для синтеза четвертичных аммонийных солей – потенциальных ингибиторов сероводородной коррозии, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый или 1,3-диоксациклоалкановый фрагмент, были использованы соответствующие промышленно-доступные амины и галоидпроизводные [3].

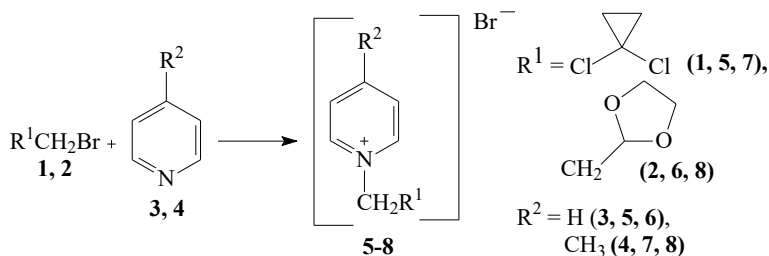


Схема 1. Синтез четвертичных аммонийных солей

Лабораторные испытания соединений, которые были синтезированы по ранее известной методике [4], проводили по общепринятым электрохимическим методикам, с использованием индикатора скорости коррозии «Монитор-2М». Защитный эффект оценивался методом поляризационного сопротивления. Используемые в качестве электродов образцы были изготовлены из стали 20. Концентрация действующего вещества составила 20 и 50 ppm.

Результаты тестирования показали, что среди синтезированных гетероциклических соединений 5-8 в концентрации 20 и 50 ppm максимальный антикоррозионный эффект проявляли соли 6, 8, имеющие в своем строении 1,3-диоксолановую группу.

Значения скорости коррозии показывают, что соединения, содержащие различные функциональные группы в своей цепи существенно различаются по своему ингибирующему действию. Предполагаем, что наличие 1,3-диоксоланового фрагмента

способствует гидрофильности молекул и увеличивает степень хемосорбции на поверхности металла.

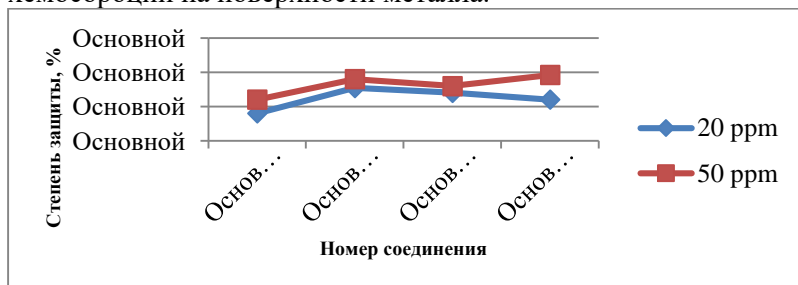


Рисунок 1. Значение степени защиты соединений 5-8

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022 – 0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Список использованных источников:

1. Куликов А.Н., Никишов В.И. Исследование особенностей обводнения скважин нефтяных залежей различного типа при проведении ГТМ с целью планирования мероприятий по ограничению добычи воды // Интервал. 2007. № 8. С. 27–31.
2. Badikova A.D., Galyautdinova A.A., Kashaeva S.R., Kudasheva F.K., Tsadkin M.A., Mortikov E.S. Development of production technology of imidazoline corrosion inhibitors // Petroleum Chemistry. 2016. Т. 56. № 7. С. 651-656.
3. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M. & Zlotskii S.S. gem-Dichlorocyclopropanes and 1,3-Dioxacyclanes: Synthesis Based on Petroleum Products and Use in Low-Tonnage Chemistry // Rev. and Adv. in Chem. 2023. V.13. P. 15–27.
4. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24. № 1. С. 15 - 17.

© Борисова Ю.Г., Джумаев Ш.Ш., Войнов В.А., Мусин А.И., Раскильдина Г.З., 2024

УДК 677.494.675: 539.412

Т.В. Бурдикова

д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань
burdickova@yandex.ru

Г.Я. Павловец

д.т.н., профессор ВА РВСН им. Петра Великого, г. Балашиха

А.А. Хубатхузин

к.т.н. ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань

МЕТОДЫ УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОЛОКОН И ТКАНЕЙ

Аннотация: Приведены результаты исследования по повышению физико-механических характеристик углепластика путем модификации углеродного волокнистого наполнителя и эпоксидного компаунда. Показано, что наибольший эффект достигается при совместной модификации связующего (5 % УДА) и предварительной поверхностной обработкой углеткани высокочастотным ёмкостным разрядом.

Ключевые слова: композиционный материал, углеродное волокно, углеткань, модификация, плазмохимическая обработка, эпоксидное связующее, наноразмерный наполнитель

Номенклатура изделий из волокнистых композиционных материалов становится всё больше, что связано с их низкой плотностью, высокими прочностными показателями, устойчивостью к коррозии и другими специальными характеристиками. Прочностные свойства КМ определяются адгезией между волокном и полимерной матрицей, поэтому важным является образование межмолекулярного взаимодействия между молекулами поверхности волокна и функциональными группами связующих. Изменение поверхностной энергии субстратов может в значительной степени повлиять на межфазное взаимодействие на границах наполнителей с полимерными матрицами, как в исходном состоянии, так и в процессе хранения изделий до этапа их эксплуатации [1-3]. Эксплуатационные характеристики этого класса материалов в значительной степени определяются

прочностными свойствами границ раздела между структурными составляющими полимерной матрицы и волокнистого наполнителя.

Результаты исследований структуры углеродных волокон марки «Урал» привели к необходимости углублённого изучения возможности поверхностной модификации волокнистых наполнителей с целью изменения энергии Гиббса при смачивании поверхности полимерными матрицами. Модификация поверхности субстратов — это эффективный способ повышения физико-механических характеристик КМ на их основе.

Углеродные ткани, подвергнутые, например, электроосаждению меди, при отрицательно-заряженных эпоксигруппах, способных взаимодействовать с частицами меди, позволяют получить повышение физико-механических характеристик в углекомпозиатах на 35-40 %. Предпочтительной технологией пропитки при этом является метод вакуумной инфузии. В связи с тем, что наличие меди в углекомPOSITE приводит к повышению теплопроводности, параллельно производился поиск химического модификатора, позволяющего достигнуть аналогичный эффект более простым для технологии способом. Из множества теоретически изученных и экспериментально опробованных поверхностно-активных веществ было обращено внимание на механизм взаимодействия роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Экспериментально установлено, что тиоцианат железа, представляющий собой комплексное соединение, взаимодействует адсорбционно-химически с атомами углерода на поверхности материала, при этом мицеллы организуются таким образом, что их гидрофобные концы направлены внутрь, а гидрофильные - наружу. При этом ингредиенты связующего переносятся вглубь, обволакивая и насыщая структуру волокна с увеличением контакта с полимерным связующим [4-5].

Методы активирования волокон сводятся к образованию функциональных групп, способных вступать в химическое взаимодействие с функциональными группами полимерных связующих, образуя прочные связи, снижению поверхностной энергии, что позволяет увеличить смачиваемость волокон [6-7].

Высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка компонентов КМ является перспективным методом модификации волокнистых наполнителей. В данной работе проведена комплексная оценка влияния низкотемпературной плазменной обработки жгутов и тканей угольной ткани на физико-механические характеристики экспериментальных образцов КМ на основе эпоксидных и фенолоформальдегидных смол, содержащих наноконпонены (таблица 1).

Таблица 1

Физико-механические характеристики КМ на основе модифицированной угольной ткани УРАЛ Т-22 Р ЭХО А и связующего ЭДТ-10П, наполненного ультрадисперсным алюминием

Параметр (кгс/см ²)	Штатный метод изготовления	Введение в связующее 5% УДА	Обработка плазмой	Комбинированный метод
$\sigma_{сж}$ по основе	1307	2419	1848	2282
$\sigma_{сж}$ по утку	1145	1237	1233	1347
$\sigma_{скол}$ по основе	274	307	280	331
$\sigma_{скол}$ по утку	320	306	310	365

Анализ полученных результатов показал, что наибольшее повышение физико-механических характеристик углекомпозита - предела прочности при сжатии (85 % по основе и 17 % по утку), предела прочности при межслойном сдвиге (21 % по основе и 14 % по утку) достигается при совместной модификации связующего (5 % УДА) и предварительной поверхностной обработкой углеткани УРАЛ Т-22 Р ЭХО А высокочастотным ёмкостным разрядом (ВЧЕ) [7]. Известно, что металлы и оксид кремния имеют функциональные группы (ОН⁻), которые вступают в адгезионные взаимодействия с эпокси-группами связующего, что будет способствовать упрочнению КМ на их основе. Проведенные исследования показали, что плазмохимическая модификация углелгута УМТ обеспечивает

увеличение прочностных характеристик композитов за счёт модификации жгута-на 15%, а при введении наполнителей в связующие УП-2217 и ЭДТ-10П и повышения смачиваемости жгутов эпоксидными и фенольно-формальдегидными смолами-на 11% по сравнению с не модифицированным волокнистым материалом, содержащим исследуемые наполнители.

Таким образом, применение комбинированного способа модификации углекомпозита, состоящего из поверхностной обработки углеткани УРАЛ Т-22 Р ЭХО А плазмохимическим методом и объёмной модификации эпоксидного связующего ЭДТ-10П путем введения наноразмерных наполнителей является эффективным способом повышения основных прочностных характеристик углепластика при сохранении технологических свойств.

Список использованных источников

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи / Е.Н. Каблов // Энциклопедический справочник, 2007 г., №1.

2. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы.// Пермь, Пермский государственный университет. – 2009, 342 с.

3. Lipanov A.M., Kodolov V.I., Melnikov M.Ya., Pergushov V.I., Trineeva V.V. Effect of small amounts of metal/carbon nanocomposites on the properties of polymer materials // Doklady Chemistry. 2016. V. 466. № 1. P. 15-17.

4. Шатров В.Б. Экспериментальные исследования влияния малых добавок на ФМХ органопластиков / Шайдурова Г.И., Ощепкова М.Ю. // Журнал «Вопросы оборонной техники, серия 15, № 4. 2006 г. С. 26-29.

5. Бурдикова Т.В., Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Роцин А.В., Влияние плазмохимической модификации армирующих волокон на свойства материалов, функционирующих в экстремальных условиях // В сб. материалов конф. «Технологии и материалы для экстремальных условий», Москва, МЦАИ РАН.2017. С.146-153.

6. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Эпинатьев И.Д., Бурдикова Т.В., Шайдурова Г.И. Средства индивидуальной

защиты на основе современных композиционных материалов // В сб. материалов IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности». 17 – 18 октября 2018 г. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва. 2018. С.76.

7. Бурдикова Т.В., Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Шайдунова Г.И., Сизова А.А. Состояние и перспективы разработки полимерно-композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками на основе плазмохимически модифицированных органоуглеродных волокон и тканей // В сб. материалов XXI Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия им. Н.Г. Кузнецова». РАРАН. Санкт Петербург. 3-6 апреля. 2018. – С. 236-240.

© Бурдикова Т.В., Павловец Г.Я., Хубатхузин А.А., 2024

УДК 547.639

Д. Р. Валиева
студент УУНиТ, г.Уфа
valievadi25@mail.ru

И. И. Исламов
к.х.н. ИНК УФИЦ РАН, г. Уфа
iislamovi@gmail.com

НАПРАВЛЕННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ МАКРОДИОЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ БИС-МЕТИЛЕНРАЗДЕЛЕННЫЕ ЦИС,ЦИС-ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ

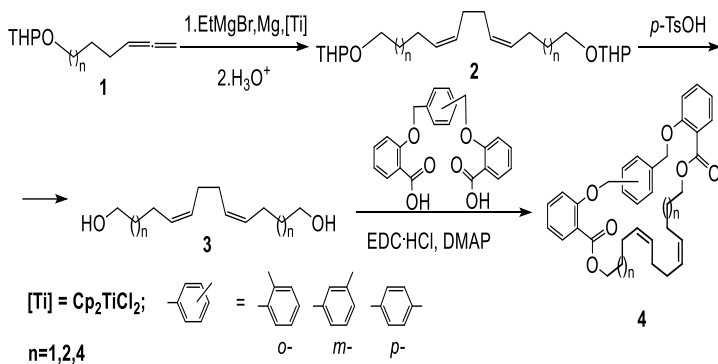
Аннотация: Синтезированы полиароматические макродиолиды, содержащие в структуре 1Z,5Z-диеновый фрагмент, которые обладают высокой цитотоксичностью in vitro в отношении опухолевых клеточных линий (Jurkat, Hek293, HeLa и U937).

Ключевые слова: 1*Z*,5*Z*-диены; макродиолиды; цитотоксичность.

В последние годы наблюдается значительный интерес к макроциклическим соединениям, которые содержат ароматические или гетероароматические кольца в структуре и находят широкое применение в различных областях промышленности, включая супрамолекулярную химию, материаловедение, катализ, а также фармацевтику.

В рамках настоящего исследования разработан метод синтеза новых макродиолидов, содержащих в структуре наряду с ароматическими группами изомерно чистый фармакофорный (*Z,Z*)-1,5-диеновый фрагмент с хорошими выходами. Получение целевых макроциклов основано на стереоселективном синтезе α,ω -алка-*nZ*,(*n*+4)*Z*-диендиолов с применением реакции каталитического гомо-цикломагнирования и последующем проведении межмолекулярной этерификации диендиолов с ароматическими дикарбоновыми кислотами в присутствии EDC·HCl и DMAP с выходами 57-71% (Схема 1).

Схема 1



Исследования биологической активности показали, что синтезированные макроциклы обладают высокой цитотоксичностью в отношении опухолевых клеточных линий

Jurkat, U937, HeLa, условно нормальных клеток Hek293 и нормальных фибробластов (Fibroblasts).

Список используемых источников

1. D'yakonov V.A., Islamov I.I., Dzhemileva L.U., Khusainova E.M., Yunusbaeva M., Dzhemilev U.M. Targeted synthesis of macrodiolides containing bis-methylene-separated Z-double bonds and their antitumor activity in vitro. Tetrahedron 2018, 74, 4606–4612.

2. Naveen M., Babu S. A. EDC/DMAP-mediated direct condensation of dicarboxylic acids and diols: A concise synthesis of extra-large polyether macrocyclic lactones and their X-ray structures. Tetrahedron Letters. 2016, 57, 51, 5801.

© Валиева Д.Р., Исламов И.И., 2024

УДК 620.193.4

Д.Е. Ведин

студент СПГУ, г. Санкт-Петербург
vedin17@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК САМОКЛЕЯЩИХСЯ ПЛЁНОЧНЫХ ЭТИКЕТОК: ТГА, РФА, ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

***Аннотация.** В связи с нехваткой материалов, которые можно применять в качестве идентификаторов без ущерба для маркируемого объекта, в целях защиты от контрафакта и для логистического отслеживания применяют самоклеящиеся композитные плёночные материалы. В статье приводятся результаты исследования пленки ЛПП и ее существующих аналогов.*

***Ключевые слова:** плёночные материалы, химическая стойкость, лазерная плёнка, композитные материалы, лазерная маркировка.*

Введение. В настоящее время при маркировке изделий в машиностроении возрастает интерес к самоклеящимся

плёночным этикеткам. Наиболее популярными представителями этикеток являются Tesa 6930 из Германии и 3M 7847 из США [1-2], однако в связи с отсутствием импорта, в последнее время очень трудно найти высококачественные ленты для этикеток. Большой спрос на композитные самоклеящиеся материалы обусловлен их устойчивостью к большинству агрессивных сред. В связи с высокой потребностью в материале, кафедрой МиТХИ Горного университета было принято решение создать собственную марку плёнки, которая будет отличаться от аналогов своей высокой химической и термической стойкостью [37-4].

Особенностью плёнки, разработанной кафедрой МиТХИ, является нетипичный состав, а именно, кремнийорганический полимер (органосилоксан) со специальным модификатором. Органосилоксан является полимером на основе кремния, который отличается своей термической и химической стойкостью.

Целью работы стало получение характеристик состава у плёнок и сравнение их с аналогами. *Задачами работы* стали: разработка методики исследования, проведение исследования химическим, термогравиметрическим и рентгенофлуоресцентным методами для получения информации о качественном и количественном составе плёночного материала, создание базы данных, в которой прописаны результаты взаимодействия плёночного материала с агрессивными средами и их качественный состав, а также формирование заключения с обоснованием явления, произошедшего с плёнкой в ходе анализа в химических средах.

Стоит отметить, что исследование *взаимодействия плёночного материала с агрессивными средами* было проведено авторами на лабораторной базе кафедры МиТХИ, а *термогравиметрический и рентгенофлуоресцентный анализы* выполнены в научно-образовательном «Центре коллективного пользования» Санкт-Петербургского Горного университета.

Методика исследования. Метод химического анализа. Проведение исследования плёночного материала на химическую стойкость, используя химические среды, практически не

отличается от методики исследования полимерных или композитных материалов, поэтому были задействованы стандарты, предназначенные для полимерных материалов. В ходе работы были задействованы растворы, связанные со специфическими условиями эксплуатации пленок в промышленной сфере (табл. 1). В связи с тем, что в основном использование плёнок идёт не напрямую в химических средах, допустимо исследовать плёнки в менее концентрированных растворах, однако исследование должно проводиться при прямом контакте с самим раствором в связи с тем, что образец должен полностью провзаимодействовать со средой, изолированной от влияния других сред в целях сохранения исходного состава. Согласно исследованию, в конечном счёте фиксируется и составляется база данных, которая содержит информацию о химической стойкости каждой из этикеток. Данным способом допустимо выявлять основной материал на основе предположения о характере взаимодействия полимера в определённой среде, однако способ не пригоден для точного выделения примесных компонентов [5-7].

Термогравиметрический метод (ТГ) исследования химического состава. Термогравиметрия представляет из себя метод исследования, связанный с изменением массы вещества при увеличении температуры. В связи с тем, что каждый полимер имеет свой интервал температур, в котором он функционирует без изменения массы, то термогравиметрией можно узнать из чего состоит исследуемый объект. Однако, ТГ методом невозможно с высокой точностью определить какие примеси находятся в образце, ведь процесс исследования состава происходит путём сравнения полученного графика с ныне известными.

В работе ТГ использован для точного определения интервала температур, в котором плёнка способна функционировать и для подтверждения полученных данных из исследования с помощью агрессивных сред.

В качестве прибора для термогравиметрии применялся анализатор SDT Q-600, являющийся совмещённым

ТГА/ДТА/ДСК анализатором. В качестве результата были взяты термогравиметрические кривые, которые характеризовали зависимость потери массы от температуры, задаваемой прибором. [8]

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). РФА является методом исследования качественного и количественного состава, базирующимся на взаимодействии рентгеновских спектров с исследуемым образцом. При обратном считывании, таких спектров получают спектрограмму, на которой происходит анализ составов путём изучения выделяющейся энергии у каждого из атомов в материале. С помощью РФА, в зависимости от силы излучения атомов, можно определять элементный состав объекта и его примерное содержание.

РФА анализ был проведён на сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800. Диапазон определяемых элементов в базовой комплектации: от кислорода до урана. Облучение образца сверху, образец вращается со скоростью 60 об/мин. Система ввода образца без динамических нагрузок. Размер образца 50 мм в диаметре. [9]

Результаты исследования. Химическая стойкость. В процессе эксперимента были определены основные модели взаимодействия исследуемых пленок с тестируемыми агрессивными веществами. Для лазерно-чувствительного слоя пленки полученные результаты были оценены по следующим параметрам: «изображение разъело», «возник побочный эффект» и «без изменений». В качестве критерия «изображение разъело» подразумевается полное или частичное растворение маркируемого слоя в агрессивной среде, «возник побочный эффект» означает возникновение у плёнки дефекта, который мешает просмотру изображения, «без изменений» указывает на отсутствие видимых изменений в течение определенного периода времени. Результаты окончательной оценки химической стойкости пленки после выдерживания в агрессивной среде представлены на протяжении 168 часов.

Таблица 1.

Среды, взятые для проведения испытаний на химическую стойкость. – [материал сформирован из соответствующих ГОСТов]

Название раствора	Химический состав	Соответствующий ГОСТ	Объём р-ра
азотная кислота	HNO_3 , 5%	ГОСТ 4461	50 мл
серная кислота	H_2SO_4 , 5%	ГОСТ 4204	
гидроокись (гидроксид) натрия	NaOH , 5%	ГОСТ 4328	
масло и-20	мазут, S <1%	ГОСТ 20799-88	
бензин нефрас-с2-80/120	легкокипящая фракция деароматизованного бензина	ГОСТ 443— 76	
керосин	смесь жидких углеводов	ГОСТ 10227-86, ТУ 20.30.22-051-23166275-2018	
растворитель "646"	этанол — 15%; бутанол — 10%; толуол — 50%; ацетон — 10%	ГОСТ 18188-2020	
ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 100%	ГОСТ 2768-84	
спирт изопропиловый	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 95%	ГОСТ 9805-84	
вода водопроводная	H_2O (с примесями)	-	
вода дистиллированная	H_2O (чист)	ГОСТ 6709-72	

Термогравиметрический анализ (ТГА). В ходе исследования материала на термогравиметрическом анализаторе были получены термограммы (рис. 1, рис. 2) [10]. На термограмме

ЛП, в интервале температур 200-380 заметно резкое падение массы плёночного материала, это явление связано с удалением воды, находящейся в межзатомном пространстве материала, в дальнейшем масса становится меньше из-за выделения различных газов (углекислый, угарный и др.).

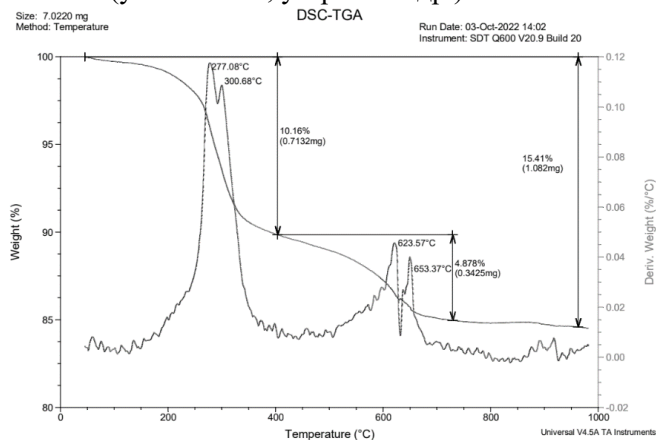


Рисунок 1. Термограмма ЛП

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). В ходе исследования материала с помощью РФА был получен количественный состав, представленный в таблице 2 и подтверждён качественный состав, полученный в предыдущих исследованиях.

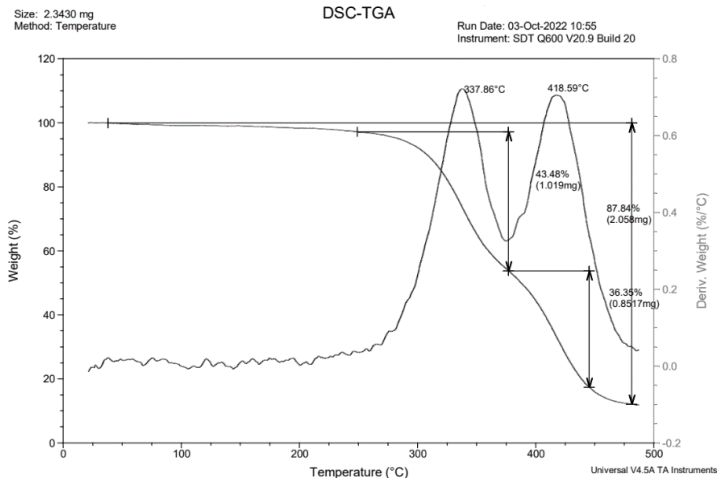


Рисунок 2. Термограмма tesa 6930

Таблица 2.

Элементы, определенные рентгенофлуоресцентным анализом, составов пленочных материалов ЛП и tesa 6930 [материал авторов]

Элемент, масс. %	ЛП	tesa 6930	Элемент, масс. %	ЛП	tesa 6930
Si	60,403	1,644	S	2,792	0,152
Fe	16,660	1,271	Cl	0,282	0,083
Al	5,457	0,257	P	0,149	0,097
Mn	5,111	0,000	Zn	0,145	0,000
K	3,905	0,038	Zr	0,086	0,026
Na	2,792	0,355	Sr	0,024	0,054
Mg	2,792	0,077	Rb	0,012	0,000
Ti	2,792	95,629	Ni	0,000	0,245
Ca	2,792	0,067			

Обсуждение полученных результатов. В ходе проведения различных экспериментов на определение химического состава были получены результаты, совпадающие с ожидаемыми, сформированные на основе данных компаний плёночного материала. Маркируемый слой пленки Tesa 6930 создан на основе

полиуретана, основа пленки 3М – модифицированный полиакрилат со средней химической стойкостью [11-12]. Похожий материал используется в плёнках НПМ012, – модифицированный поли(о-гидроксиамид) [13]. Пленка ЛП создана из кремнийорганического соединения с добавлением специализированных химических модификаторов.

ТГА показал, что плёнка на основе органосилоксана не теряет большую часть массы в интервале температур до 1000°C, что же касается плёнки на основе полиуретана, то по графику, представленному на рис. 2 заметно, что плёнка имеет потери в процентном содержании до 88 %, при этом, в интервале температур до 250°C плёнка функционирует без потери массы, что говорит о её гидрофобности и сообщает о высоком потенциале использования плёнки в неагрессивных средах.

РФА показал, что в состав примесей плёнки ЛП входит кремний до 61 масс.% от известного содержания. В связи с отсутствием углерода невозможно говорить о принадлежности к какому-либо классу полимеров и точному количественному составу. В случае плёнки tesa 6930, прибор показал о наличии в нём титана до 96 масс.%, что свидетельствует о высокой цене плёночного материала и наличии металлсодержащего покрытия на лазерочувствительном слое. Покрытие обеспечивает свойство твёрдости и хрупкости, при попытке снять покрытие на отрыв. На РФА стоит опираться при совместном химическом или термогравиметрическом анализе.

Химический анализ плёночного материала показал, насколько стойким оказались образцы, используемые в исследовании. Благодаря проведённому анализу была составлена таблица 3, которая содержит в себе данные с исследуемыми средами и итогом их взаимодействия на протяжении 168 часов.

Таблица 3.

Итоговая таблица исследования на химическую стойкость лазерных самоклеящихся пленок [материалы автора]

пленки р-ры	НПМ012	Tesa 6930	ЛП	3М 7847
азотная кислота 5%	+	+	+	+
гидроксид натрия 5%	+	+	+	+
Масло	+	+	+	+
Бензин	+	+	+	+
керосин	+	+	+	+
растворитель	-	-	+	-
вода дистиллированная	+	+	+	+
Ацетон	-	+	+	+
Спирт	+	+	+	-
вода водопроводная	+	+	+	+
кислота серная 5%	+	+	+	+

Заключение. Исследование на химический состав тремя методами позволило наиболее точно определить состав и проанализировать причинно-следственную связь взаимодействия плёночного материала с химически-агрессивными средами. Исходя из полученных результатов видно, что для определения точного состава необходимо провести исследование на приборе, способном показать количественный состав углерода в полимере. Плёночный материал, как и было заявлено, обладает высокой химической стойкостью, однако из-за уникальных свойств органосилоксана, этикетки марки ЛП показали наилучшие результаты при исследовании материалов на химическую стойкость. Благодаря проделанной работе можно наиболее чётко выбрать плёночный материал под производственные, исследовательские и бытовые цели. В работе были использованы методики исследования на химическую стойкость плёночного материала, ТГА и РФА анализы, позволившие сформировать базу данных, в которой прописаны результаты взаимодействия плёночного материала с агрессивными средами и их качественный состав.

Список использованных источников

1. TESA. – официальный сайт. Business Development 2022. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.tesa.com/en/about-tesa/investor-relations>. Дата обращения (12.10.23)
2. Статистика капитализации компании 3M [Электронный ресурс] – URL: <https://companiesmarketcap.com/3m/marketcap/>. Дата обращения (12.10.23)
3. Трошина Е.Ю., Пряхин Е.И. Применение лазерных пленок для маркировки машиностроительных деталей. Нанозифика и Наноматериалы: Сборник научных трудов, СПГУ, 2021. – С. 295-300. EDN: LGSTMF
4. Горбовец М.А., Славин А.В. Кодированная маркировка образцов для высокотемпературных испытаний. Труды ВИАМ. 2019. №. 10 (82). pp. 125-132. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-125-132.
5. Патент № 2536031 С2 Российская Федерация, МПК В41М 5/26, В41J 2/44. Способ лазерной маркировки и система лазерной маркировки : № 2012116077/12 : заявл. 23.09.2010 : опубл. 20.12.2014 / А. Шоурварзи, С. Беръессон ; заявитель ТЕТРА ЛАВАЛЬ ХОЛДИНГЗ ЭНД ФАЙНЭНС С.А.. – EDN ZLWZVR
6. Пряхин, Е.И. Сравнительный анализ качества маркировки полимерной и кремнийорганической пленки при обработке волоконным наносекундным лазером / Е.И. Пряхин, Е.Ю. Трошина // Научные технологии в машиностроении. – 2023. – № 7(145). – С. 39-48. – DOI 10.30987/2223-4608-2023-7-39-48. – EDN: ULZOWF.
7. Пряхин Е.И., Трошина Е.Ю. Изучение технологических и эксплуатационных особенностей высокотемпературостойких композитных пленок для лазерной маркировки деталей из черных сплавов. Черные металлы, 2023. – № 4. – С. 74-80. DOI: 10.17580/chm.2023.04.12
8. Татосян, Г.К. О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы KNd(SO₄)₂·Н₂O - SrSO₄·0.5Н₂O / Г.К. Татосян, Н.Н. Бушуев, Д.С. Зинин // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 3(265). – С. 43-45.

9. Волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800 (SHIMADZU, Япония): методика определения микропримесей в рубинах / Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина, В.С. Кудрякова, М.П. Попов // Труды Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого. – 2015. – № 162. – С. 238-241.

10. Häßler, R. Thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe, Stoffsammlung DMA-DSC-TGA-TMA-µTA / Häßler R., Kunze W.; Eschborn : ISBN 978-3-940184-00-9-01-6.

11. Патент «Forgery-proof labels, produced by applying a layer of lacquer onto a printed support film and hardening the lacquer». [Электронный ресурс] – URL: [https://patents.google.com/patent/DE10048665A1/en?q=\(Laser-Label\)+6930&assignee=Tesa+Ag.DE10048665A1](https://patents.google.com/patent/DE10048665A1/en?q=(Laser-Label)+6930&assignee=Tesa+Ag.DE10048665A1)

12. Патент «Laser marking label and article with the label». Электронный ресурс – URL: [https://patents.google.com/patent/WO2008042681A1/en?q=\(Laser-Label\)+7847&assignee=3M+Innovative+Properties+Company.WO2008042681A1](https://patents.google.com/patent/WO2008042681A1/en?q=(Laser-Label)+7847&assignee=3M+Innovative+Properties+Company.WO2008042681A1)

13. Патент № 2522604 С2 Российская Федерация, МПК С09D 177/00, С09D 7/12, В41М 5/26. Лазерочувствительные полимерные покрытия: № 2012133796/04: заявл. 08.08.2012: опубл. 20.07.2014 / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Г.К. Лебедева [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Закрытое акционерное общество "Научные приборы". – EDN: ZLTZJR

© Ведин Д.Е., 2024

У.Р. Везиров

магистрант ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа

Vezirovusman13@yandex.ru,

М.Ю. Долломатов

докт. техн. наук, профессор каф.ТНГ, ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа,

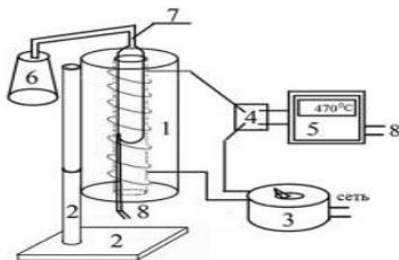
dolomatovamm@yandex.ru

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ПУТЕМ РЕЦИКЛА ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОЙЛЕЙ

Аннотация: проведены экспериментальные исследования по изучению влияния рецикла ТГК на показатели эффективности процесса коксования. В ходе исследования проведен процесс коксования ТГКК и ТГКК в смеси с рециклом при температурах 480°C и 500°C в течение 6 часов. Были отшлифованы образцы и оценена мезофазная микроструктура методом микроскопии в поляризованном свете. Сделан вывод, что добавление рецикла увеличило бальность микроструктуры кокса, она стала более анизотропна.

Ключевые слова: тяжелый газойль каталитического крекинга, процесс коксования, микроструктура, мезофаза.

На установке (рисунок 1) был проведен процесс коксования ТГК и ТГКК и ТГКК в смеси (таблица 1) с рециклом при температурах 480°C и 500°C в течение 6 часов.



- 1 – печь коксования; 2 – кронштейн; 3 – трансформатор; 4 – реле переключатель; 5 – контроллер; 6 – приемник дистиллята;
7 – ампульный реактор с сырьем; 8 – термопара

Рисунок 1 – Схема микро-ампульной установки коксования

Таблица 1

Физико-химические свойства сырья

	ТГКК	ТГК
Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	1,0556	1,0582
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	3,7	0,11
Содержание серы, % масс.	0,13	0,14
Зольность, % масс.	0,021	0,03

На рисунках 2 представлена мезофазная микроструктура для ТГКК и ТГКК+Рецикл при 500⁰С.

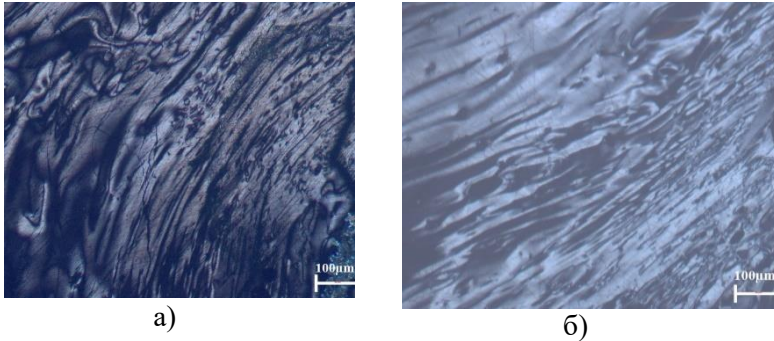


Рисунок 2 – Мезофазная микроструктура
 а) ТГКК при 500⁰С; б) ТГКК+Рецикл при 500⁰

По полученным изображениям мы можем сделать вывод, что добавление рецикла увеличило бальность, то есть микроструктура стала более анизотропна.

© Везиров У.Р., Доломатов М.Ю., 2024

Г.Г. Гарифуллина

канд. хим. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа

Garifa@inbox.ru

Р.Н. Насретдинова

канд. хим. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа

nasretdinovarn@mail.ru

АКТИВАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ НА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЯХ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ»

Аннотация: целью данной работы является рассмотрение и анализ загрязнения окружающей среды человека химическими ингредиентами, возникновение глобальных экологических проблем и место химика в решении названных проблем.

Ключевые слова: глобальные экологические проблемы, воспитание экологического мышления будущих химиков.

Особенностью современного мира является постоянное увеличение числа используемых человеком химических веществ для своей деятельности, что в свою очередь приводит к загрязнению окружающей природной среды. Для многих химических веществ законодательно определены предельно допустимые концентрации (ПДК), они имеют юридическую силу. Однако не для всех загрязнителей установлены ПДК, не известны отдаленные последствия действия для многих токсичных соединений. Результатом антропогенного влияния на окружающую среду является возникновение глобальных экологических проблем человечества: нарушение озонового слоя, парниковый эффект, кислотные дожди, летний и зимний смог, загрязнение Мирового океана.

Проблемы экологии неразрывно связаны с безопасностью общества в целом. Решение экологических проблем невозможно без знаний законов окружающей природной среды, без рационального использования природных ресурсов. Поэтому экологическое образование является составной частью безопасности общества и самого человека.

В институте химии и защиты в чрезвычайных ситуациях для специалистов и бакалавров третьего курса преподается общая дисциплина «Химические основы экологии». Во время обучения студенты знакомятся с причинами возникновения глобальных экологических проблем, рассматриваем влияние экологических проблем на здоровье человека, на состояние животного и растительного мира. Методам борьбы с данными проблемами акцентируем особое внимание студентов. Студенты узнают активные и пассивные способы снижения выбросов в окружающую среду; методы очистки как сточных вод, так и атмосферного воздуха.

Для активации самостоятельной работы студентов на практических занятиях применяем индивидуальные их сообщения на раскрытие той или иной глобальной экологической проблемы. Каждый студент докладывает одну-две темы, затем обсуждаем в группе с дополнениями, исправлениями. Особый интерес у студентов вызывает индивидуальная работа по теме «Экологические проблемы моего региона». С любовью рассказывают студенты о своей малой Родине; с тревогой раскрывают экологические проблемы своего города, района, села; с надеждой определяют способы решения названных проблем. Происходит обмен мнениями, узнаем многого по актуальным экологическим проблемам республики Башкортостан. По своему докладу каждый студент пишет тезисы доклада для участия в работе студенческих научных конференций, что тоже является важным этапом обучения молодых специалистов.

Список использованных источников

1.Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н. Методика решения расчетных задач на алгоритм «часть вещества разложилось». Материалы X Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, РИЦ БашГУ, 2018, с.348-349.

© Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2024

УДК 620.22

Г.И. Гарифуллина

канд. техн. наук, доц. ИНГ УГНТУ, г. Октябрьский
Garifullina.gi@yandex.ru

А.А. Гиззатуллина

канд. физ.-мат. наук, доц. ИНГ УГНТУ, г. Октябрьский
Alina.gizzatullina87@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ СТАЛИ НАСОСНО - КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ К СУЛЬФИДНОМУ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

Аннотация: целью данной работы является исследование склонности стали насосно-компрессорных труб (НКТ) к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН). В статье рассматривается механизм и особенность протекания сероводородной коррозии. Анализируются причины возникновения сероводородной коррозии. С целью определения склонности стали к СКРН, проведены испытания стали НКТ в сероводородсодержащих средах в соответствии с NACE TM0177 по методу С на трех образцах.

Ключевые слова: сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, сероводород, водород, разрушение.

Вопросы разрушения сталей под воздействием сред, содержащих сероводород H_2S , особенно актуальны для нефтегазовой промышленности [4, 5]. Сероводородная коррозия является одной из наиболее распространенных и опасных видов коррозии, которая влияет на работу нефтегазопромыслового оборудования. Одновременное влияние сероводородных сред и растягивающих нагрузок приводит к СКРН, которому подвержено внутрискважинное глубинно-насосное оборудование: НКТ, обсадные эксплуатационные трубы, внутрискважинные насосы (электроцентробежные, штанговые, винтовые и пр.), пакеры и пр.

В процессе эксплуатации НКТ испытывают одновременное воздействие не только коррозионно-активных сред, но и высоких

механических нагрузок. В связи с этим НКТ являются наиболее расходуемым внутрискважинным оборудованием. Поэтому актуальной задачей является оценка возможности дальнейшей эксплуатации НКТ после длительного применения в осложненных условиях, а также увеличение межремонтного периода скважины [1, 3].

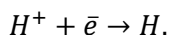
Характерный вид разрушения НКТ под влиянием сероводородсодержащих сред представлен на рисунке 1.



Рисунок 1. Сероводородная коррозия НКТ

ГОСТы на НКТ предъявляют высокие требования к механическим характеристикам и химическому составу сталей [2]. Кроме того, НКТ должны обладать высокой стойкостью к действию коррозионно-активных сред.

При эксплуатации НКТ под действием сероводородсодержащих сред на анодных участках металла образуются продукты коррозии в виде сульфидов железа и атомарный водород. На катодных участках среда кислая, поэтому происходит процесс водородной деполяризации:



Атомарный водород, образовавшийся в результате катодной реакции не димеризуется. Атомы водорода обладают высокой проникающей способностью в металл. Происходит интенсивное наводороживание стали. При одновременном воздействии растягивающих нагрузок и коррозионной среды, содержащей

сероводород, возникает сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением.

В качестве объекта исследования рассматривались НКТ 73x5,5-Е (ГОСТ 633-80), длительное время эксплуатировавшиеся в осложненных условиях под влиянием сероводородсодержащих сред. На внешней поверхности НКТ обнаружены коррозионные язвы диаметром до 30 мм (рисунок 2, а). Внутренняя поверхность НКТ окислена до рыжего цвета с продуктами коррозии темно-коричневого цвета (рисунок 2, б).



а



б

Рисунок 2. НКТ 73x5,5-Е: а – внешняя поверхность, б – внутренняя поверхность

Механические свойства НКТ класса прочности Е (ГОСТ 633-80) должны соответствовать следующим нормативным требованиям:

- временное сопротивление разрыву не менее 689 МПа (70,3кгс/мм²);
- предел текучести не менее 552 МПа (56,2кгс/мм²), не более 758 МПа (77,3кгс/мм²)
- относительное удлинение не менее 13,0 %.

С целью определения механических характеристик объекта исследования, проведены испытания на растяжение (ГОСТ 1497). По результатам испытаний предел текучести стали составил $\sigma_{0,2} =$

621МПа, временное сопротивление разрыву $\sigma_b = 710$ МПа, относительное удлинение $\delta = 26\%$. Результаты испытаний показали, что механические характеристики материала НКТ находятся в интервале нормируемых значений по ГОСТ 633-80.

Измерение твердости проводили на твердоме Роквелла по шкале В по ГОСТ 9013. Твердость стали по сечению НКТ при измерениях в 12 точках составила 94-95 HRB (15-16 HRC). Стали с твердостью более 22 HRC подвержены СКРН.

Испытание на стойкость к СКРН проводилось в соответствии с NACE Standard TM0177-2005. Образцы вырезались для испытаний по методу С (рисунок 3).

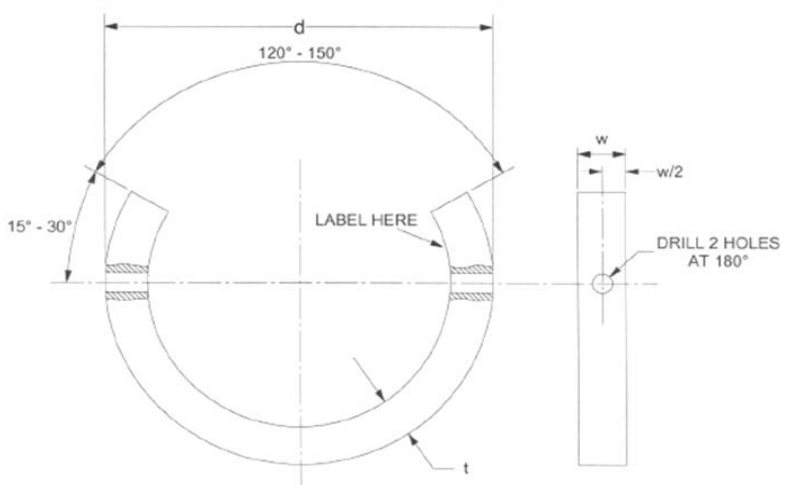


Рисунок 3. Чертеж испытательного образца С-образного кольца (NACE TM0177-2005)

Условия проведения испытаний:

- коррозионная среда: раствор А, по NACE TM0177;
- приложенная нагрузка: 497 МПа;
- температура испытаний: 22,3-22,7 °С;
- рН до насыщения H₂S: 2,8;
- рН в начале испытаний: 2,9;

- рН в конце испытаний: 3,8;
- H_2S в начале испытаний: 2590 ppm;
- H_2S в конце испытаний: 2471 ppm.

Время, в течение которого образцы были выдержаны, 720 часов. На рисунке 4 представлен вид образцов после испытаний на склонность стали к СКРН.

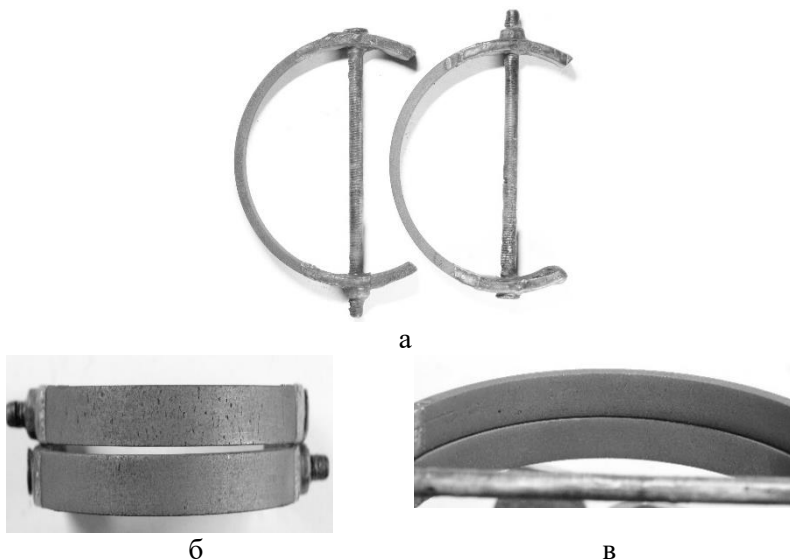


Рисунок 4. Вид образцов после испытаний на склонность стали к СКРН: а – С-образные образцы, б – растянутая поверхность, в – сжатая поверхность

Образцы после испытаний стали на склонность к СКРН не разрушились. На растянутой и сжатой поверхностях образцов выявлены поперечные трещины.

Согласно проведенным исследованиям, можно сделать вывод, что механические характеристики соответствуют нормативным значениям, предъявляемым материалам НКТ по ГОСТ 633-80. Дальнейшее использование НКТ возможно после ремонта.

Список использованных источников

1. Лаптев А.Б., Джумабаев, Х.К., Голубев, И.А., Голубев, А.В., Латыпов, О.Р. Основные причины коррозионного растрескивания под напряжением магистральных трубопроводов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2022. № 3. С. 41-51.
2. Насибуллина, О.А. Изучение закономерностей разрушения образца стали с трещинами коррозионного происхождения при статическом нагружении // Нефтегазовое дело. 2022. Т. 20. № 4. С. 141-147.
3. Тюсенков, А.С., Черепашкин, С.Е. Причины коррозии насосно-компрессорных труб нефтепромыслов и технологическое повышение их долговечности // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2016. № 6. С. 11-16.
4. Хабибуллин, М.Я., Арсланов, И.Г., Сулейманов, Р.И. Прогнозирование надежности колонны насосно-компрессорных труб при работе забойных импульсных устройств // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018. № 6(132). С. 79-86.
5. Gumerov, A.K., Khasanova, A.R Stress corrosion cracking in pipelines // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Tyumen. 2020. P. 012046.

© Гарифуллина Г.И., Гиззатуллина А.А., 2024

УДК 669.295:621.785:623.093

О.Н. Гвоздева

канд. техн. наук, доц. МАИ, г. Москва
gon7133@mail.ru

А.С. Степушин

канд. техн. наук МАИ, г. Москва
69steel@gmail.com

А.В. Шалин

канд. техн. наук МАИ, г. Москва
priest87@gmail.com

П.А. Смирнов

студент МАИ, г. Москва
cherepashkasm@mail.ru

А.С. Журбенко

аспирант МАИ, г. Москва
zhurbenko_anton@mail.ru

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАСТИНЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХФАЗНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Аннотация: В работе исследовано влияние температурно-скоростных параметров термической обработки на особенности формирования пластинчатой структуры с заданным размером структурных составляющих в двухфазных $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавах мартенситного и переходного классов. Показано, что повышение более чем в 3 раза молибденового эквивалента при одинаковой скорости охлаждения приводит к формированию более дисперсной структуры. Определены условия формирования крупнопластинчатой структуры с длиной α -пластины более 20 мкм.

Ключевые слова: $(\alpha+\beta)$ -титановый сплав термическая обработка, скорость охлаждения, температура нагрева, структура, морфология.

Высокая удельная прочность, лёгкость, повышенная стойкость к агрессивным средам, пониженный модуль упругости обусловили стабильный интерес к титановым сплавам как к энергопоглощающим материалам с высоким сопротивлением высокоэнергетическому ударному разрушению [1, 2]. Среди известных марок сплавов наиболее перспективными являются двухфазные ($\alpha+\beta$)-титановые сплавы мартенситного и переходного классов, отличающиеся степенью легированности β -стабилизаторами (табл. 1).

Таблица 1

Структурно-прочностные параметры двухфазных титановых сплавов [3]

Сплав	Класс сплава	[Mo] _{экв} %	Q _□ , %	σ_B , МПа
BT6	мартенситный	3,0 – 3,3	10 – 15	890 – 910
BT23	мартенситный	8,3 – 8,7	25 – 33	990 – 1100
BT22	переходный	10,5 – 10,8	45 – 55	1235– 1250

В тоже время такие материалы должны одновременно обеспечиваться разрушение и деформация элемента воздействия с поглощением энергии удара и торможением образующихся трещин. Такие кардинально различные эксплуатационные свойства обеспечивают формированием структуры разного типа, которая с одной стороны будет обладать высокой прочностью, а с другой стороны достаточно высокой вязкостью разрушения [4, 5]. Влияние типа структуры на механические свойства титановых сплавов, подробно рассмотренные в монографиях показало, что структуры глобулярного типа отвечают за прочностные характеристики, а структуры пластинчатого типа – за вязкость разрушения скоростью распространения трещины. Определяющими количественными параметрами пластинчатой структуры являются размер β -зёрен (D_β), длина ($a_{\alpha l}$) и ширина ($b_{\alpha l}$) размер α -пластин, а также размер пакета (d_α), α -пластин (рис. 1) [5]. Регулируя температурно-силовые параметры деформации или температурно-временные параметры термической обработки можно сформировать структуру с заданным размером структурных составляющих.

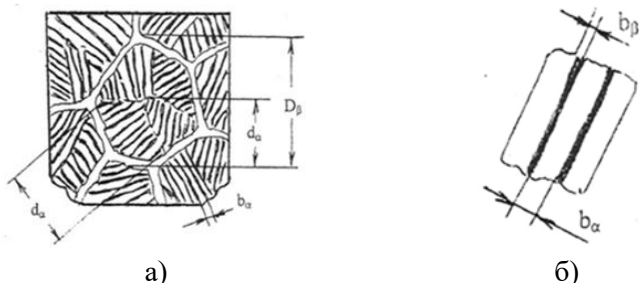


Рисунок 1 Схема крупнопластинчатой структуры (а) и пакета α -пластин (б)

Поэтому в настоящей работе было исследовано влияние условий охлаждения на параметры пластинчатой структуры двухфазных титановых сплавов разной легированности для обеспечения повышенной ударной вязкости.

Исследования проводили на образцах размером 15×15 мм, вырезанных из горячекатаных плит толщиной 15 мм титановых сплавов ВТ6, ВТ23 и ВТ22. Термическую обработку проводили в муфельной печи электросопротивления СНОЛ-2.2,5.1,8/10-ИЗ. Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer. А1m с использованием программного комплекса для обработки изображений ImageExpert Pro3. Измерение твердости по методу Роквелла проводили на приборе Масомет 5100Т по шкале НRC. Кратковременные динамические испытания на удар проводились на универсальном маятниковом копре ТКМ-300.

В исходном горячекатаном состоянии структура плит из сплавов ВТ6 и ВТ23 схожая и представлена α -пластинами равномерно распределёнными в β -матрице (рис. 2 а). В сплаве ВТ22 структура представлена α -пластинами собранными в пакеты и расположенными в β -зёрнах, окружёнными α -оторочкой (рис. 2 б, в). Следует отметить, что для двухфазных ($\alpha+\beta$)- титановых сплавов с увеличением степени легированности сплава из-за уменьшения диффузионной подвижности атомов легирующих элементов наблюдается уменьшение размера структурных составляющих (табл. 2).

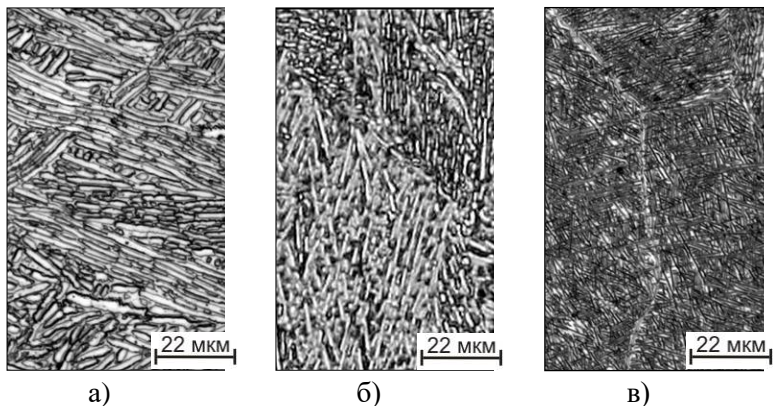


Рисунок 2 Структура сплавов ВТ6 (а), ВТ23 (б) и ВТ22 (в) в горячекатаном состоянии

Таблица 2

Параметры пластинчатой структуры плит исследуемых сплавов в горячекатаном состоянии

Сплав	D_{β} , мкм	$a_{\alpha 1}$, мкм	$b_{\alpha 1}$, мкм	Твёрдость, ед. НРС
ВТ6	-	12 – 25	2,2 – 4,5	32,0
ВТ23	-	10 – 18	0,8 - 1,5	34,0
ВТ22	320 - 470	5 – 15	0,5 – 1,3	36,5

Известно, что при термической обработки морфология α -фазы зависит от температурной области при которой происходила выдержка, а на её размер существенное влияние оказывает скорость с которой происходило охлаждение до комнатной температуры. Так крупнопластинчатую структуру можно сформировать только с помощью β -отжига (отжиг при температуре однофазной β -области) с последующим достаточно медленным охлаждением. Поэтому, нагрев проводили выше температуры полиморфного превращения, но не более чем на 30°C во избежание роста β -зерна. А охлаждение до комнатной температуры проводили на спокойном воздухе, с печью и со ступенчатым охлаждением в печи, что позволило реализовать скорости охлаждения в интервале от 5 К/с до 0,002 К/с (рис. 3).

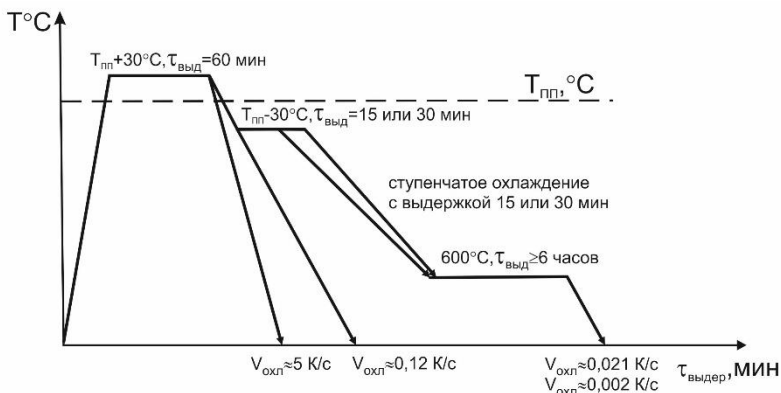


Рисунок 3 Схема термической обработки с разной скоростью

Проведённые исследования показали, что при охлаждении из β - области с одинаковой скоростью в исследуемых сплавах формируются разные структуры. Так охлаждение со скоростью 5 К/с в ряде сплавов ВТ6→ВТ23→ВТ22 фиксируется крупнопластчатая ($\alpha+\beta$)- структура неравновесного состава, мелкодисперсная ($\alpha+\beta$)- структура неравновесного состава и однофазная β -структура, твёрдостью 33,0, 45,0 и 30,0 ед. HRC соответственно. Охлаждение с печью, т.е. снижение скорость охлаждения до 0,12 К/с, приводит к более полному протеканию $\beta\rightarrow\alpha$ -превращения и формированию во всех исследуемых сплавах крупнопластинчатой ($\alpha+\beta$) – структуры равновесного состава. Такая структура представлена крупными исходными β -зёрнами (a_β), окружённые α -оторочка с расположенными внутри α -пластинами (рис. 4). Однако в ряде сплавов ВТ6→ВТ23→ВТ22 с увеличением в 3,5 раза молибденового эквивалента, т.е. с увеличением степени легированности, за счёт преобладания процессов выделения α -фазы над процессами её роста, почти в 5 раз уменьшается длина и толщина, выделяющихся α -пластин (табл. 3). Увеличение дисперсности α - пластин объясняет и различие в твёрдости, которая возрастает с 33,0 ед. HRC для сплава ВТ6 до 37,0 ед. HRC для сплава ВТ22.

Таблица 3

Параметры пластинчатой структуры плит после охлаждения из β -области с разной скоростью

Сплав	$V_{\text{охл}}$, К/с	D_{β} , мкм	$a_{\alpha 1}$, мкм	$b_{\alpha 1}$, мкм
ВТ6	5	120 - 130	20 - 50	1,5 - 2,5
	0,12	120 - 150	15 - 43	3,5 - 6,5
	0,01	-	-	-
	0,002	-	-	-
ВТ23	5	410 - 620	15 - 47	1 - 8
	0,12	410 - 620	12 - 25	1,2 - 5
	0,01	410 - 620	18 - 30	4 - 13
	0,002	-	-	-
ВТ22	5	350 - 490	-	-
	0,12	350 - 490	3 - 10	0,8 - 2,4
	0,01	350 - 490	8 - 30	1,3 - 2,3
	0,002	330 - 480	17 - 32	2,0 - 5,0

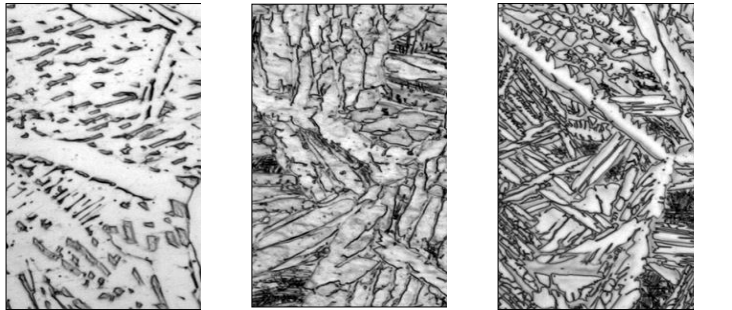


Рисунок 4 Структура сплавов ВТ6 (а), ВТ23 (б) и ВТ22 (в) после охлаждения из β -области со скоростью

0,12 К/с (а), 0,01 К/с (б) и 0,002 К/с (в)

«Ступенчатое» охлаждение с печью со скоростями 0,01 и 0,002 К/с приводит к инициированию процесса роста α -фазы над процессом её выделения и тем самым позволяет «подрастить» α -пластины (рис. 3 б). Следует отметить, что менее существенный рост α -пластин в сплаве ВТ22, по сравнению со сплавом ВТ23,

при охлаждении со скоростью 0,01 К/с, объясняется недостаточным временем выдержки при изотермической выдержки, из-за более высокой степени легированности сплава ВТ22 β -стабилизаторами (табл. 3).

Таким образом, в сплаве ВТ23 охлаждение со скоростью 0,01 К/с позволило сформировать структуру с размерами α -пластин соизмеримыми с α -пластинами в сплаве ВТ6 после охлаждения со скоростью 0,12 К/с и с твёрдостью 34,5 ед. HRC. В сплаве ВТ22 даже при ступенчатом охлаждении со скоростью 0,002 К/с формируется структура чуть меньшим размером α -пластин по сравнению со сплавом ВТ6, что обеспечивает твёрдость 35,5 ед. HRC. (табл. 3, рис. 3 в).

Проведённые испытания на удар показали, что самые низкие значения ударной вязкости для всех исследуемых сплавов получились тся при охлаждение со скоростью 5 К/с. А самая высокая ударная вязкость обеспечивается крупнопластинчатой структурой с максимальными длиной и шириной α - пластин (табл. 4).

Таблица 4

Ударная вязкость (КСУ, МДж/м²) исследуемых сплавов
в зависимости от скорости охлаждения

Сплав	5 К/с	0,12 К/с	0,01 К/с	0,002 К/с
ВТ6	0,21	0,72	–	–
ВТ23	0,15	0,41	0,68	–
ВТ22	0,17	0,34	0,44	0,55

Таким образом, на основании проведённых исследований установлено, что при одной и той же скорости охлаждения увеличение степени легированности β - стабилизаторами при переходе от сплава ВТ6 к сплаву ВТ22 приводит к формированию более дисперсной структуры. Определено, что крупнопластинчатая структура с длиной α - пластинами более 20 мкм формируется в сплавах ВТ6, ВТ23 и ВТ22 при охлаждении скоростями 0,12 К/с, 0,01 К/с и 0,002 К/с, соответственно. Показано, что такая структура обеспечивает ударную вязкость более 0,5 МДж/м².

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского
научного фонда № 22-79-10264, <https://rscf.ru/project/22-79-10264/>*

Список использованных источников

1. Путырский С.В., Яковлев А.Л., Ночовная Н.А. Преимущества и применение высокопрочных титановых сплавов и перспективные направления при разработке новых // Вестник машиностроения, №7, 2018, с. 68 – 71.
2. Работоспособность броневых материалов / Анастасиади Г.П., Сильников М.В. // СПб.: Астерион, 2004 – 624 с.
3. А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Польшкин. Титановые сплавы. Состав, структура, Свойства. Справочник – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009, 520 с.
4. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития / Технология машиностроения №1, 2014, с. 5-10.
5. Аношкин, Н.Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов./ Г.А. Бочвар [и др.] – М., «Металлургия», 1980. 460 с.
6. Колачев, Б.А. Механические свойства титана и его сплавов./ Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова. – М.: Metallurgy, 1974. 544 с.

© Гвоздева О.Н., Степушин А.С., Шалин А.В.,
Смирнов П.А., Журбенко А.С., 2024

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СОСТАВЕ ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ

Аннотация: Методом термогравиметрии изучены термические характеристики пластифицирующих добавок, используемых в составе промышленных ПВХ-композиций.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификаторы, термогравиметрия, термическая стабильность.

Одним из важных параметров, определяющих возможность использования пластификатора в составе полимерной композиции является его термическая стабильность, характеризующая устойчивость в условиях переработки полимерного материала [1]. Методом термогравиметрии изучены термические характеристики некоторых пластифицирующих добавок, используемых в составе промышленных ПВХ-композиций.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе совмещенного термического анализа TGA-DSC («Mettler Toledo», Швейцария) в динамическом режиме (скорость нагрева – 5°С/мин, атмосфера – воздух) в диапазоне температур от 20 до 500°С.

Для оценки термических свойств исследуемых пластифицирующих добавок и ПВХ-композиций на их основе использовали следующие параметры:

- температура T_n , соответствующая началу изменения (снижения) массы продукта при нагревании;

- Δm_{180} – снижение массы продукта при нагреве образца до температуры 180°С, соответствующей температуре переработки ПВХ-композиций.

В качестве объектов исследования использовали образцы промышленных пластификаторов: ди-(2-этилгексил)фталат (ДОФ) (ГОСТ 8728-88), «Оксанол» (ТУ 2483-328-05763441-

2000), а также хлорпарафин марки ХП-470 (ТУ 20.14.13-555-05763441-2017), применяемый в составе ПВХ-композиций в качестве разбавителя.

Результаты ТГ-анализа показали, что изученный образец пластификатора ДОФ представляет термически стабильный продукт и характеризуется относительно низким содержанием в его составе летучих примесей. Так, снижение массы образца ДОФ при нагреве до температуры 180°C составляет 3,6% (табл.).

Иные результаты были получены при изучении образца пластификатора оксалон: потеря массы при этих же условиях составила ~46%. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в составе оксалона большого количества летучих (низкокипящих) соединений, которые легко удаляются при нагревании. Так температура T_n , которая соответствует началу снижения массы образца оксалона, составляет всего 55°C (табл.).

Известно, что хлорпарафины в отличие от первичных пластификаторов – ДОФ и оксалона, обладают заметно более низкой совместимостью с ПВХ, поэтому их относят к группе экстендеров (разбавителей) и используют в составе ПВХ-композиций в ограниченных количествах в сочетании с первичными пластификаторами.

Таблица 1
Термические характеристики пластификаторов и пластифицированных ПВХ-композиций

№ п/п	Пластификатор/ ПВХ-композиция	T_n , °C	Δm_{180} , %
1	ДОФ	96	3.6
2	Оксанол	55	45.9
3	Хлорпарафин ХП-470	171	0.2

Результаты термогравиметрического анализа показали, что хлорпарафин ХП-470 является термически более стабильным соединением, по сравнению с исследованными пластификаторами – ДОФ и, особенно, оксалон: заметное снижение массы продукта начинается лишь при температурах

выше 170°C, а значение потери массы образца при условиях переработки – Δm_{180} не превышает 0,2% (табл.).

Стоимость хлорпарафинов ниже стоимости первичных пластификаторов, как следствие их применение в составе ПВХ-композиций может быть оправдано снижением стоимости ПВХ-материала.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что в составе пластификатора оксалон содержатся низкокипящие соединения, которых могут удаляться из ПВХ-композиции при переработке. Это оказывает отрицательное влияние как на свойства получаемого пластика (выпотевание на поверхности гранул), так и на безопасность процесса (высокое содержание оксанола в воздухе рабочей зоны). Кроме того, снижение содержания пластификатора в составе ПВХ-пластиката при переработке приводит к ухудшению эластических свойств и морозостойкости полимерного материала, получаемого на его основе.

Указанные результаты следует учитывать при разработке состава пластифицированных ПВХ-композиций, содержащих оксанол.

Список использованных источников

1. Глазырин А.Б., Калганов В.А., Абдуллин М.И., Чулкина Н.С. Свойства пластификатора ЭДОС и ПВХ-композиций на его основе // Пласт. массы, №9, 2001. С.18-19.

© Глазырин А.Б., 2024

Д.А. Головнина
студент УУНиТ, г.Уфа
golovninad@mail.ru

Е.В. Салимова
к.х.н., научный сотрудник ИНК УФИЦ РАН, г.Уфа
salimovaev@mail.ru

О.С. Куковинец
д.х.н., профессор кафедры технической химии и
материаловедения УУНиТ, г.Уфа
ku47os@yandex.ru

Л.В. Парфенова
д.х.н., доцент, заведующая лабораторией органического
синтеза ИНК УФИЦ РАН, г.Уфа
luda_parfenova@mail.ru

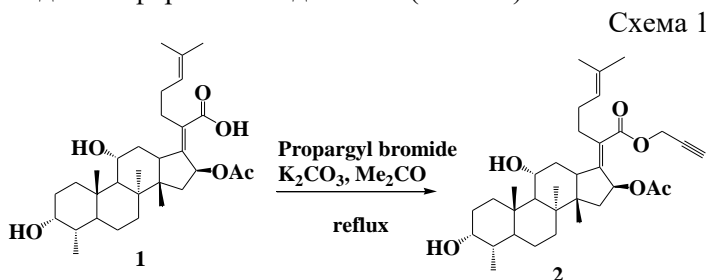
СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ МАННИХА ФУЗИДАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ

Реакция Манниха – это трехкомпонентная конденсация структурно различных субстратов, содержащих активный атом водорода, альдегидный компонент и аминный реагент, которая приводит к классу соединений, известных как основания Манниха [1]. Реакция Манниха широко используется в химии и фармакологии для синтеза новых биоактивных молекул и создания библиотек соединений для высокопроизводительного скрининга лекарств [2].

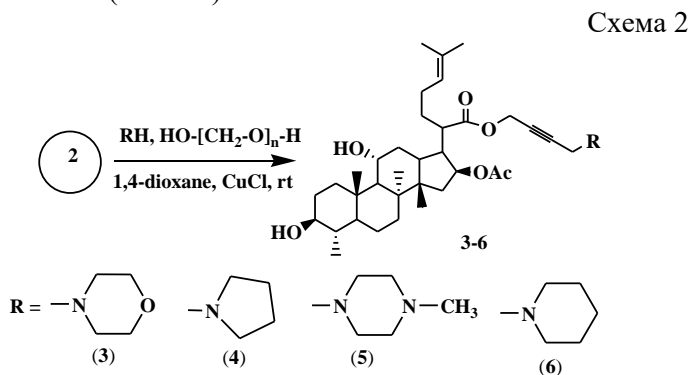
С другой стороны известно, что природные соединения представляют собой богатый источник для дизайна и синтеза биологически активных производных. Одним из перспективных природных соединений является фузидовая кислота (ФК), представляющая собой тетрациклический 29-нортритерпеноид. Данное соединение продуцируется грибами *Fusidium coccineum* и применяется в клинической практике для лечения бактериальных инфекций различной локализации. С момента открытия ФК было получено множество ее производных, проявлявших разнообразную биологическую активность.

Однако, как показывает анализ литературы, основания Манниха на фузидановых тритерпеноидах получены не были. Основываясь на вышесказанном, нами синтезирована серия новых аминопропаргильных аналогов фузидовой кислоты и осуществлен скрининг противоопухолевой активности полученных соединений.

Введение алкинильного фрагмента в молекулу осуществляли пропаргилированием карбоксильной группы ФК взаимодействием последней с 3-бромпроп-1-ином в сухом ацетоне при кипячении в присутствии K_2CO_3 . В результате реакции выделен эфир **2** с выходом 98% (схема 1).



Соединение **2** вовлекали во взаимодействие с вторичными аминами (морфолин, пирролидин, N-метилпиперазин и пиперидин) и формальдегидом в условиях реакции Манниха, катализируемой $CuCl$. В результате аминотилирования были выделены основания Манниха **3-6** с выходами 75-85% (схема 2).



Изучение противоопухолевой активности *in vitro* оснований Манниха проводили в отношении пяти линий раковых клеток человека: гепатоцеллюлярная карцинома (HepG2), рак толстой кишки (HCT-116), нейробластома (SH-SY5Y), аденокарцинома молочной железы (MCF-7) и карцинома легких (A549), а также в отношении условно нормальных клеток (HEK293) методом МТТ-анализа. Было обнаружено, что соединения **2-6** обладают мощной цитотоксической активностью в отношении раковых и неопухолевых клеточных линий со значениями IC₅₀ в пределах 4,2 – 25 μ M, что указывает на отсутствие селективности в отношении злокачественных клеток. Основываясь на данных биологических испытаний соединения можно расположить в соответствии с их способностью ингибировать выживание клеток в следующем порядке: **4 > 5 > 6 > 3 > 2** (Таблица 1). Среди синтезированных соединений, производное пропаргилового эфира ФК с пирролидинметиленовым заместителем **4** проявлял выраженную цитотоксичность по отношению к клеткам HEK293, HepG2, HCT-116 и A549 со средними значениями IC₅₀ ниже 10 μ M и близок к таковому у контрольного соединения фторурацила. Основания Манниха с фрагментами морфолина **3**, N-метилпиперазина **5** и пиперидина **6** были менее эффективными, но все еще активными, со значениями IC₅₀ в диапазоне от 6 до 19 μ M, в зависимости от клеточной линии. Эти результаты подчеркивают потенциал основания Манниха с пирролидиновым заместителем в молекуле **4** в качестве прототипа терапевтического средства, основанного на его очевидном цитотоксическом действии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение аминометиленовых фрагментов в молекулу фузидовой кислоты приводит к образованию оснований Манниха, обладающих противоопухолевой активностью *in vitro* в отношении пяти изученных раковых клеточных линий человека: HepG2, HCT-116, SH-SY5Y, MCF-7 и A549.

Таблица 1

**Цитотоксическая активность соединений 2-6 и
фузидовой кислоты.**

Комп.	IC ₅₀ , μM*					
	HEK293	HepG2	SH-SY5Y	MCF-7	A549	HCT-116
2	23.89±0.2 8	19.28±0.3 9	25.07±0.4 5	21.91±1.4 5	20.65±2.6 9	20.35±0.2 4
3	14.66±0.3 3	12.66±0.3 4	19.01±0.6 9	16.08±0.4 1	12.97±0.7 5	9.98±0.49
4	5.79±0.04	4.27±0.72	11.62±0.2 5	12.32±0.0 4	4.47±0.25	6.74±0.07
5	11.49±0.1 7	5.85±0.53	11.46±0.0 1	8.85±0.24	8.44±0.07	6.35±0.30
6	12.15±0.3 3	11.28±0.2 9	13.33±0.1 9	15.28±0.5 8	9.40±1.29	9.47±0.08
Fusidic acid	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Fluorouracil	5.19±0.82	4.31±0.3	2.56±0.46	3.32±0.28	2.29±0.08	3.48±0.76

Список использованных источников

1. Roman G. 2015. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design. *Eur J Med Chem.* 89:743–816.
2. Volkova Y, Baranin S, Zavarzin I. 2021. A3 Coupling Reaction in the Synthesis of Heterocyclic Compounds. *Adv Synth Catal.* 363(1):40-61.

© Головнина Д.А., Салимова Е.В.,
Куковинец О.С., Парфенова Л.В., 2024

А.Ф. Давлетханова
студент УУНиТ, г. Уфа

Э.Р. Каримова
канд. техн. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа
elza-karimova@mail.ru

ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ ПОСЕВНОЙ *FAGOPYRUM ESCULENTUM* MOENCH

Аннотация: предложен способ лабораторного получения рутина из шелухи гречихи, заключающийся в экстрагировании предварительно измельченной и обезжиренной шелухи гречихи в аппарате Сокслетта 55%-ным этиловым спиртом в течение 90 мин, последующей отгонке растворителя и упариванием досуха, очистке сухого остатка органическими растворителями и перекристаллизацией из 75%-ного этилового спирта с выходом целевого продукта 1%.

Ключевые слова: флавоноиды, рутин, экстрагирование, шелуха гречихи

Флавоноиды – крупнейший класс растительных полифенолов, проявляющие Р-витаминную активность. Одним из наиболее известных представителей этой группы веществ является рутин. Он входит в состав лекарственных препаратов и БАД (Аскорутин, Аэровит, Вобэнзим, Декамевит, Компливит-Актив, Антигриппин, Ундевит и др.). Рутин обладает противовоспалительными и противоопухолевыми и желчегонными свойствами. Он регулирует давление крови, предупреждает появление синяков и отеков после незначительных травм. Борется с аллергией и язвами, поддерживает работу щитовидки. Рутин назначают при кровоточивости десен, при лечении головокружений и отеков. Также его рекомендуют для профилактики вирусных и инфекционных заболеваний.

Основным источником получения рутина в фармацевтической промышленности являются бутоны софоры японской *Sophora japonica* L., однако на территории нашей страны отсутствует промышленная сырьевая база данного

растения, поэтому потребность удовлетворяется за счет импорта (Китай, Бразилия и Германия). В связи с этим поиск новых эффективных и экономически выгодных источников рутина одна из актуальных задач медицинской промышленности.

В этом отношении большой интерес представляет гречиха посевная, содержащая рутин и другие флавоноиды и широко культивируемая в РФ. Наибольшее количество рутина содержится в цветках (4,7-6,3%), несколько меньше в листьях (2,8-4,8%) и минимальное - в корнях (0,3-0,8%). При производстве гречихи образуются значительные объемы отходов в виде соломы и плодовых оболочек (шелуха), которые так же могут быть использованы в качестве источника Р-витаминных веществ.

Для сравнительной оценки выхода экстракта из шелухи гречихи нами были проведены эксперименты при различных концентрациях спирта и методах экстрагирования.

Были использованы водные растворы этанола с концентрацией 25, 40, 55 и 70%. Шелуху гречихи измельчали и кипятили в водно-спиртовых растворах в течение 90 мин, после охлаждения до комнатной температуры экстракты фильтровали, сгущали, упаривали досуха и взвешивали. Наибольший выход экстракта наблюдали при использовании 55%-ной концентрации спирта.

Концентрация водно-этанольного раствора	Метод экстракции	Выход экстракта, %
70%	Кипячение с обратным холодильником	2,3
55%		3,3
40%		2,3
25%		1,6
55%	Экстракция в аппарате Сокслета	3,9
55%	Экстракция с УЗ	3,0

Для этой же концентрации повторили эксперимент с использованием аппарата Сокслета и с нагреванием в ультразвуковой ванне. Наибольший выход экстракта наблюдали

при использовании аппарата Сокслета. Возможно это связано с тем, что в каждом новом цикле участвует чистый растворитель и экстракция за 5 оборотов становится полностью исчерпывающей. Кроме того, применение экстрактора позволяет исключить этап фильтрования сырья и сократить процесс выделения продукта.

Для выделения рутина из шелухи гречихи нами предложена следующая схема. Предварительно измельченную и обезжиренную петролейным эфиром шелуху гречихи экстрагировали водно-спиртовым раствором, после охлаждения до комнатной температуры экстракт фильтровали, сгущали, упаривали досуха. Сухие экстракты объединили и промывали этилацетатом для очистки от примесей. Остаток дважды перекристаллизовывали из 75%-ного этанола. Получали желто-коричневые кристаллы тригидрата рутина с выходом 0,5% в пересчете на исходное сырье.

Идентификацию рутина проводили тонкослойной хроматографией, сравнивая с фармакопейным препаратом Рутин. R_f исследуемого вещества и стандартного образца были идентичны, следовательно мы получили чистый продукт – рутин.

Выход рутина из шелухи гречихи ниже, чем из зеленой массы примерно в 3 раза. Однако использование зеленой массы и цветущих побегов гречихи в качестве источника флавоноидов приведет к потере части урожая из товарной сельскохозяйственной продукции – для получения 1 кг рутина потребуется примерно 100 кг травы. Кроме того, возникает необходимость в механизированном сборе травы гречихи и дополнительных складских помещениях для хранения и сушки сырья. Более удобным сырьем для получения рутина представляется шелуха гречихи, которая составляет 20-30% от массы зерна, и накапливается в значительных количествах на крупозаводах и практически не применяется, в основном сжигается. Содержание рутина в плодовых оболочках гречихи достигает 2-2,4%. Следовательно, шелуха гречихи имеет потенциал в качестве сырья для производства рутина.

© Давлетханова А.Ф., Каримова Э.Р., 2024

Э.Р. Даминева
студент ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа
damineva.elza@bk.ru

А.Б. Бакытова
студент ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа
abakytova03@gmail.com

А.Д. Низамутдинова
студент ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа

И.В. Дьяченко
студент ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа

А.Т. Салех
студент ФГБОУ УГНТУ, г.Уфа
ahmed92aladimi@gmail.com

А.Ф. Ахметов
докт. техн. наук., профессор, г.Уфа
tngrusoil@mail.ru

ПРОИЗВОДСТВО МОТОРНЫХ ТОПЛИВ В ТРУДНОДОСТУПНЫХ РАЙОНАХ

Аннотация: целью данной работы является изучение возможностей производства моторных топлив в труднодоступных районах на местные нужды.

Ключевые слова: бензин, метил трет-бутиловый эфир, монометиланилин, моторное топливо, присадки

Производство высокооктановых автобензинов АИ-92, АИ-95 осуществляется в заводских условиях путем смешения прямогонной бензиновой фракции (н.к.- 62⁰С), алкилата, изомеризата, риформата, метил трет-бутиловый эфир (МТБЭ) с добавкой различных присадок (октаноповышающие, противокоррозионные, моющие и др.)

Существуют много труднодоступных районов, где организуют новые производства с доставкой моторного топлива, с учетом транспортных расходов стоимость которых сильно удорожает. Если в этих районах добывают нефть или газоконденсат, то в зависимости от качества бензиновой фракции

можно организовать производство автобензина и дизельного топлива по месту их применения.

Газоконденсат легко можно разделить на бензиновую и дизельную фракции в малогабаритных установках по перегонке нефтепродуктов.

Нами была исследована бензиновая фракция установки комплексной подготовки газа и конденсата Моложинского месторождения. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исследования бензиновой фракции Моложинского месторождения

Характеристики топлива	Единица измерения	Нормы в отношении экологического класса
Массовая доля серы	мг/кг	500
Октановое число	единиц	92.2
Фракционный состав:	С°	
н.к.		35
50%		110
95%		188
97% (к.к.)		197
остаток (2 %)		
потери (1 %)		

Как видно из таблицы на базе Моложинского газоконденсатного бензина возможно получить автобензин АИ-80 или АИ-92 без привлечения вторичных процессов – гидроочистка в данном случае не требуется. Путем смешения с высокооктановыми компонентами нами была составлена композиция автобензина АИ-92 на базе бензиновой фракции газоконденсата: Бензин - 70% об., МТБЭ – 23 % об., АИ-95 – 6% об., монометиланилин (ММА) – 1 % об.

Вышеуказанные компоненты можно доставлять в данное месторождение водным транспортом, а основное составляющее –

газоконденсатный бензин – находится на самом место-рождении (70%). Октановое число композиции составило 92,2 пункта.

Выводы:

1. Исследована бензиновая фракция установки комплексной подготовки газа и конденсата Моложинского месторождения. По основным характеристикам бензин соответствует ТРТС 013/2011.

2. Составлена композиция АИ-92 с привлечением высокооктановых компонентов.

3. Предложен экономный вариант производства моторных топлив на местные нужды в труднодоступных регионах.

© Даминева Э.Р., Бакытова А.Б., Низамутдинова А.Д.,
Дьяченко И.В., Салех А.Т., Ахметов А.Ф., 2024

УДК 547.867+547.759

Л.А. Дачаева

студент УУНиТ, г.Уфа
tokiohool@gmail.com

Р.Р. Гатауллин

вед. науч. сотр., д.х.н., проф. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
gataullin@gmail.com

А.А. Мухамедзянова

зав. каф., д.т.н., доц. УУНиТ, г.Уфа
alf6058@yandex.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ БЕНЗКОНДЕНСИРОВАННЫХ АЗОТ-, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Аннотация: целью данной работы является синтез новых бензконденсированных азот-, кислородсодержащих гетероциклов, изучение ингибирующей активности полученных бензоксазинов по отношению к кислотной коррозии, исследование возможности комплексобразования.

Ключевые слова: бензоксазин, ингибитор кислотной коррозии, металлокомплекс, изоиндолон.

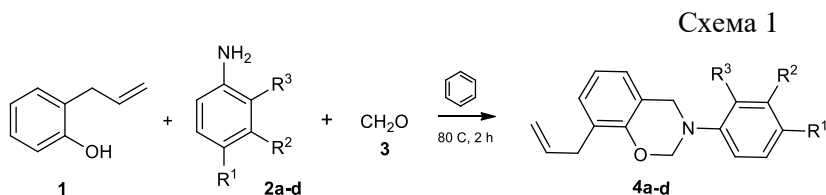
Синтез и изучение свойств арилконденсированных гетероциклов является привлекательным направлением исследований в химии, потому что соединения данного ряда используются в качестве катализаторов полимеризации, средств защиты металлов от различных видов коррозии. Внимание к этим соединениям обусловлено также как к потенциальным фунгицидам [1].

Нами проведены исследования по синтезу бензконденсированных N,O-гетероциклов, таких как 1,3- и 3,1-бензоксазины, производные оксазолоизоиндолона

Целью исследования является синтез новых бензконденсированных азот-, кислородсодержащих гетероциклов.

Известно, что гетероциклы ряда 1,3-бензоксазина применяют в качестве ингибиторов коррозии, причем их эффективность по отношению к сероводороду достигает 95%. Поэтому было решено синтезировать бензоксазины и изучить их ингибирующую активность по отношению к кислотной коррозии [2].

Для получения 1,3-бензоксазинов **4a-d** использовали трехкомпонентную реакцию конденсации 2-аллилфенола **1**, ариламинов **2a-d** и формальдегида **3** в виде параформа (схема 1). Реакции проходят в относительно мягких условиях и приводят к образованию замещенных 1,3-бензоксазинов с выходами 71-87%.



- 2a, 4a: R¹ = R² = R³ = H;
 2b, 4b: R¹ = R² = H, R³ = CH₃;
 2c, 4c: R¹ = R³ = H, R² = CH₃;
 2d, 4d: R¹ = CH₃, R² = R³ = H.

При испытании на антикоррозионную активность соединения показали высокие значения степени защиты ($Z = 97-98\%$) металлов в 15%-ном растворе соляной кислоты (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты антикоррозионных испытаний 1,3-бензоксазинов

4a-d

Соединение	Степень защиты, Z, %
4a: $R_1 = R_2 = R_3 = H$	97.8
4b: $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$	95.8
4c: $R_1 = R_3 = H, R_2 = CH_3$	97.1
4d: $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$	97.6

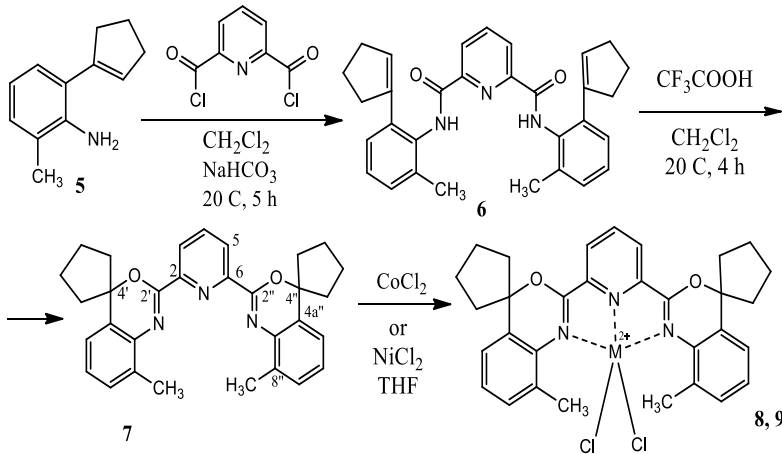
При определении антикоррозионной активности в качестве рабочей среды использовали 15%-ный раствор HCl [3].

Таким образом, трехкомпонентной конденсацией орто-аллилфенола, анилинов и параформа синтезированы новые N³-арилзамещённые 8-аллил-1,3-бензоксазины, которые проявляют высокую активность против кислотной коррозии металлов. Наличие метильной группы при ароматическом фрагменте, находящемся при атоме азота N-3 практически не влияет на ингибирующую активность полученных соединений.

Известно также, что основания Шиффа, полученные из 2,6-дизамещенных производных пиридина, применяют в качестве лигандов неферроценовых катализаторов полимеризации олефинов и благодаря этому привлекают внимание широкого круга исследователей [4].

Нами проведены исследования по синтезу нового типа лиганда, которое является 2,6-добензоксазинзамещенным пиридином. Для этого конденсацией при 20°C в присутствии гидрокарбоната натрия в течении 5 часов 2-(1-циклопентен-1-ил)анилина с дихлорангидридом пиридиндикарбоновой кислоты, синтезирован ди(циклопентенилфенил)амид этой кислоты с выходом 93%. Действием на полученный диамид трифторуксусной кислотой и хлористым водородом перемешиванием в течении 4 часов при комнатной температуре получен 2,6-ди-(спиро[8-метил-4Н-3,1-бензоксазин-4,1'-циклопентан]-2-ил)пиридин с выходом 80%

Схема 2

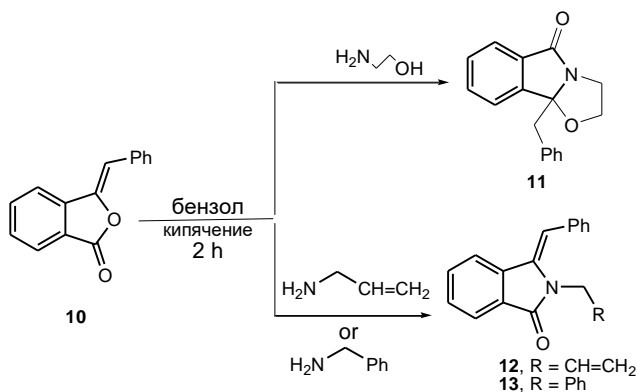


При добавлении к нему хлоридов кобальта или никеля и перемешивании в течении 2 часов в ТГФ при комнатной температуре образуются комплексы 2,6-ди-(спиро[8-метил-4Н-3,1-бензоксазин-4,1'-циклопентан]-2-ил) пиридина с кобальтом и никелем с выходами 74% и 72% соответственно. При этом, в бензоксазиновом фрагменте присутствует N=C связь, то есть, бензоксазин выступает в качестве аналога Шиффового основания.

На наш взгляд, эти комплексы могут оказаться перспективными для использования в качестве катализаторов, например, полимеризации. Состав и структура синтезированных веществ также установлен элементарным анализом и спектральными данными.

Известно, что производные изоиндолона, применяются как фунгициды и противовоспалительные средства. Это направление имеет большой потенциал для развития [5].

С целью разработки нового подхода к получению гетероциклов оксазолоизоиндольной структуры, конденсацией бензилиденфталда и этаноламина или его производных аллиламина или бензиламина при кипячении в бензоле синтезированы гетероциклы изоиндольной структуры с выходами 86-91% (схема 3).



Полученные соединения в дальнейшем будут исследованы на фунгицидную активность.

Список использованных источников

1. F. Huang, W. Jiao, Y. Wan. Synthesis and Anti-Fungal Activity of New 3-Aryl-1,3-benzoxazine-2-ketone Derivatives // Russ. J. Gen. Chem. - 2021. - V. 91, N 6. - P. 1112-1116.
2. Г.М. Мехтиева. 8-Аллил-1,3-бензоксазины в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и биоцидов при нефтедобыче // Нефтехимия. - 2023.- Т. 63, N. 2. С. 180-190.
3. Хуснитдинов Р.Н., Гатауллин Р.Р. Получение ингибиторов коррозии металлов из ариламинов и бутадиена // Журн. Прикл. Химии. - 2022. - Т. 95, N 4. - С. 517-523.
4. Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Серушкин М.И., Олейник И.В. Полимеризация и сополимеризация этилена с высшими α -олефинами на каталитической системе 2,6-бис-(имино)пиридильные производные хлорида железа-метилалюмоксан // Высокомогл. соединения.- 2001. Т.43, N. 12. - С. 2053-2058.
5. Замещенные индолил-2-карбинолы, обладающие фунгицидной активностью: патент N 2218332 Рос. Федерация, N 2002115252: заявл. 2002.06.10; опубл. 2003.12.10 / Захарычев В.В., Кузенков А.В.; патентообладатель: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – 3 с.

УДК 544.777+544.6.018.47-036.5

А.В. Дорошенко

студент 6 г.о., МГУ, г. Москва
alexey07251@gmail.com

Н.А. Козырев

студент 6 г.о., МГУ, г. Москва
n.kozyrev99@gmail.com

Н.Л. Клячко

профессор, доктор хим. наук, зав. лабораторией МГУ, г. Москва
nklyachko@gmail.com

А.В. Лопухов

ст. преп., кандидат хим. наук МГУ, г. Москва
day.of.detox@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУПЕРОКСИДИДСМУТАЗЫ С КАТИОННЫМИ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ

Аннотация: Целью настоящей работы является получение и характеристика комплексов фермента супероксиддисмутазы и катионных блок-сополимеров состава полиэтиленгликоль-поли-L-лизин (PEG-PLL) и полиэтиленгликоль-полиаспартамид, модифицированный диэтилентриамином (PEG-pAsp(DET)). Изучена возможность нацеленной доставки полученных комплексов к воспаленным тканям при помощи конъюгации с антителами к E-селектину.

Ключевые слова: воспаление, супероксиддисмутаза (SOD), PEG-PLL, PEG-pAsp(DET), анти-E-селектин.

Воспаление представляет собой сложную защитную реакцию организма на повреждение тканей. В процессах воспаления задействованы активные формы кислорода (АФК), которые образуются при различных ферментативных реакциях или действии ионизирующего излучения и являются индукторами воспаления. Одной из наиболее активных форм кислорода является супероксид анион-радикал. Защитой организма от этого радикала является супероксиддисмутаза (SOD) –

антиоксидантный фермент, катализирующий дисмутацию супероксид анион-радикала до пероксида водорода и кислорода. Использование белков в терапии обычно требует защиты препарата от действия протеаз организма, и одним из наиболее эффективных способов доставки является образование комплекса отрицательно заряженного белка с катионным полимером или блок-сополимером [2]. Для улучшения эффективности доставки препаратов к воспаленным тканям используются антитела к Е-селектину – белку, который экспрессируется эндотелиальными клетками при процессах воспаления [3].

В ходе работы были получены и охарактеризованы комплексы супероксиддисмутазы с полиэтиленгликоль-поли-L-лизин (PEG-PLL) и N₃-поли(этиленгликоль)-поли{N'-[N-(2-аминоэтил) – 2-аминоэтил]аспартамидом (N₃-PEG-pAsp(DET)). Комплексы были сшиты по первичным аминогруппам поликатиона с использованием сшивающего агента бис-сульфосукцинимидил суберата (BS³). Гидродинамический диаметр комплекса с PEG-PLL, определенный методом спектроскопии динамического светорассеяния, составил 162 ± 2 нм с PDI 0,19, дзета-потенциал составил -5 ± 6 мВ. Эффективность загрузки фермента составила $20 \pm 3\%$, остаточная активность фермента – $28 \pm 7\%$. Для комплекса с N₃-PEG-pAsp(DET) гидродинамический диаметр равен 120 ± 2 нм с PDI 0,09. Дзета-потенциал полученного комплекса составил -7 ± 4 мВ. Эффективность загрузки фермента составила $7,5 \pm 2\%$, остаточная активность фермента – $32 \pm 6\%$.

Была изучена цитотоксичность полученных комплексов по отношению к различным клеточным линиям. Показано, что комплексы на основе модифицированного полиаспартамида не проявляют цитотоксичности по отношению к линиям клеток почек эмбриона человека HEK-293 и нейробластомы человека SH-SY5Y. Для изучения противовоспалительного эффекта комплексов была поставлена модель клеточного воспаления, индуцированного трет-бутил гидропероксидом. Параметр полуингибирования IC₅₀ для трет-бутил гидропероксида составил 75 ± 5 , 100 ± 4 и 206 ± 11 мкМ для клеток почек эмбриона человека HEK-293, нейробластомы человека SH-SY5Y и

иммortalизованных кератиноцитов человека HaCaT соответственно. Было показано, что комплексы на основе PEG-PLL проявляют противовоспалительную активность на культурах клеток HEK293 при концентрации, равной активности белка 60 кЕд/мл.

Были получены и охарактеризованы нацеленные на E-селектин комплексы фермента с модифицированным полиаспартамидом N₃-PEG-pAsp(DET). Конъюгация с антителом проводилась посредством реакции [3+2] Cu(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения по азидной группе модифицированного полимера. Гидродинамический диаметр полученного комплекса равен 164 ± 4 нм с PDI 0,1. Дзета-потенциал комплекса составил -40 ± 6 мВ. Эффективность загрузки фермента составила $8 \pm 4\%$, остаточная активность фермента – $9 \pm 3\%$. Показано, что нацеленные на E-селектин комплексы интернализируются в клетки линии HaCaT лучше ненацеленных (рис. 1). Также продемонстрировано, что нацеленные комплексы лучше интернализируются в эндотелиальные клетки HaCaT по сравнению с клетками нейробластомы человека SH-SY5Y (рис. 2).

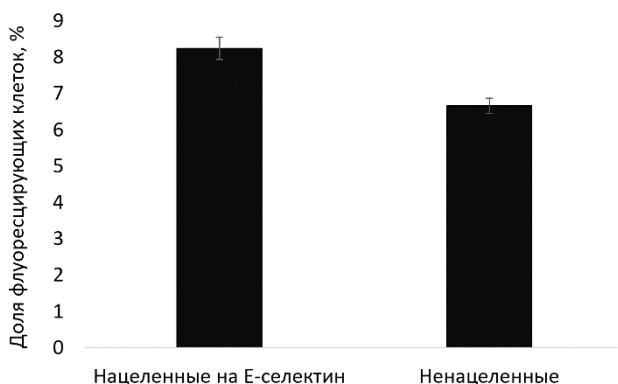


Рисунок 1. Доля флуоресцирующих клеток HaCaT после инкубации комплексами состава SOD/анти-E-Селектин-PEG-pAsp(DET), определенная методом проточной цитометрии.

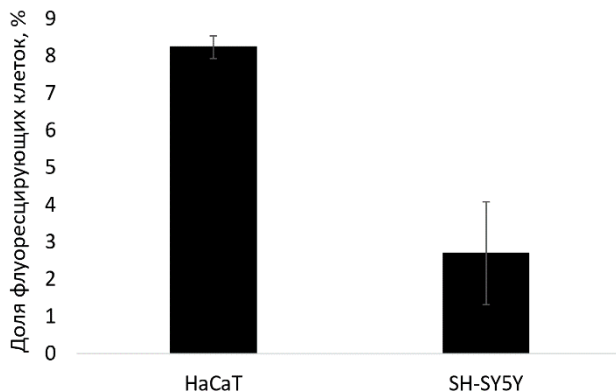


Рисунок 2. Доля флуоресцирующих клеток HaCaT и SH-SY5Y после инкубации комплексами состава SOD/анти-E-Селектин-PEG-pAsp(DET), определенная методом проточной цитометрии.

Список использованных источников

1. Jakubczyk K. et al. Reactive oxygen species - sources, functions, oxidative damage. // *Pol Merkur Lekarski*, 2020. Vol. 48, № 284. P. 124–127.
2. Nukolova N. V. et al. Multilayer polyion complex nanoformulations of superoxide dismutase 1 for acute spinal cord injury // *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 270. P. 226–236.
3. Dickerson, J. B., Blackwell, J. E., Ou, J. J., Shinde Patil, V. R., & Goetz, D. J. Limited adhesion of biodegradable microspheres to E- and P-selectin under flow, 2001 // *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 73, № 6. P. 500–509.

© Дорощенко А.В., Козырев Н.А., Клячко Н.Л.,
Лопухов А.В., 2024

Г.Т. Зайнетдинова
старший преподаватель МАИ, г. Москва
gzaynetdinova@gmail.com

Г.В. Гуртовая
канд. техн. наук МАИ, г. Москва
galgur@mail.ru

Н.В. Ручина
канд. техн. наук МАИ, г. Москва
n.ruchina@list.ru

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА

Аннотация: В работе исследовано влияние температурно-временных параметров химико-термической обработки на фазовый состав, структуру и твёрдость модифицированной поверхности титановых сплавов Ti-5553. Определено, что оптимальными условиями вакуумной ионно-плазменной обработки для формирования качественной модифицированной поверхности является нагрев не выше 600°C в течение не более 40 минут. Установлено, что наибольший эффект упрочнения поверхности достигается при комбинированной вакуумной ионно-плазменной обработке.

Ключевые слова: титановый сплав, фазовый состав, твёрдость температура нагрева, время выдержки, азотирование, нитрид

Титановые сплавы занимают важное место среди современных конструкционных материалов, а растущие к ним требования связаны с наличием превосходных свойств, таких как хорошее соотношение высокой прочности, пластичности и малой плотности, а также хорошей коррозионной стойкости [1, 2]. Благодаря этому материалы на основе титана имеют повышенный спрос не только в классических изделиях аэрокосмической промышленности и имплантологии [3, 4]. При

этом разработка новых и усовершенствование существующих технологий обработок для повышения прочностных характеристик позволяют расширить области специфического применения титановых сплавов в изделиях работающие в условиях высокоскоростного динамического воздействия или в узлах трения [5, 6].

Из литературных данных известно, что одним из наиболее перспективных методов повышения прочностных свойств и износостойкости поверхностных слоёв считается ионно-плазменная обработка в вакууме, являющаяся частным случаем химико-термической обработки, которая заключается в насыщении поверхности сплавов потоком частиц газа высоких энергий [7-9]. Процесс взаимодействия потока вещества с твердой поверхностью сводится к протеканию взаимосвязанных конструирующих физических явлений – конденсации, распыления и внедрения.

Поэтому цель настоящей работы состояла в изучении влияния кинетических параметров вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства модифицированных слоёв титанового сплава Ti-5553 для выбора режима, обеспечивающего оптимальное упрочнения поверхности.

Исследования проводили на образцах размером 20×20×15 мм, вырезанных из термически упрочнённой плиты титанового сплава Ti-5553. Термическую обработку проводили в муфельной печи электросопротивления СНОЛ-2.2,5.1,8/10-ИЗ. Вакуумную ионно-плазменную обработку проводили в установке «Булат-6» в смеси газов аргона и азота в соотношении 85%×15%. Измерение микротвердости по методу Виккерса проводили на косых шлифах (рис. 1) с помощью твердомера Micromet 5101 и программного комплекса Image Expert Micro Hardness 2. Угол наклона составлял 3°. Определения шероховатости проводили на прибор Hommel Tester T500.

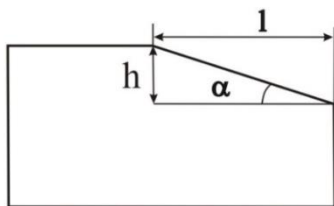


Рисунок 1 – Схема образца с косым шлифом: h – глубину и l – расстояние от края образца, на которой проводили измерение твердости; α – угол наклона шлифа, $\alpha=3^\circ$

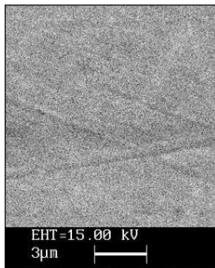
Фазовый состав модифицированного слоя изучали с помощью рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-7 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m с использованием программного комплекса для обработки изображений ImageExpert Pro3. Структуру модифицированного слоя исследовали на сканирующем электронном микроскопе Quanta-650 в обратноотраженных электронах. На первом этапе работы было изучено влияние температуры нагрева и времени азотирования на формирование модифицированной поверхности.

Проведенные исследования показали, что повышение температуры азотирования с 550°C до 800°C при одинаковом времени выдержки приводит к увеличению глубины модифицированного слоя с 10 до 200 мкм и существенному упрочнению поверхности. Твёрдость поверхности увеличивается более чем в 2 раза (табл. 1). Однако, высокие температуры азотирования особенно нежелательны для высокопрочных титановых сплавов ввиду образования и увеличения размера пор и ухудшения шероховатости поверхности. Так при 700°C наблюдается увеличение в 3 раза шероховатости поверхности и появление в ней многочисленных крупных пор размером свыше 1 мкм (рис. 2). Фазовый состав модифицированного слоя в основном представлен нитридом ($\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$) и мононитридом ($\delta\text{-TiN}$). При азотировании менее 600°C из-за тонкости модифицированного слоя в покрытии так же присутствуют α - и β - фазы (рис.3).

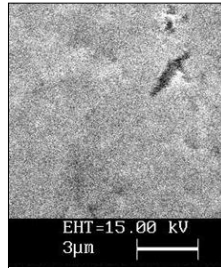
Таблица 1

Параметры модифицированной поверхности в зависимости от температуры азотирования

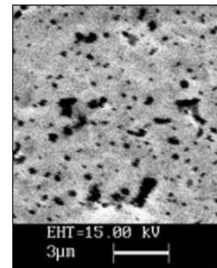
Температура азотирования, °С	Глубина модифицированного слоя, мкм	Твердость, ед. $HV_{0,05}$	Шероховатость поверхности, мкм	Фазовый состав поверхности
исходное состояние	-	340	0,02	$\alpha+\beta$
550	10	460	0,02	$\alpha+\beta+Ti_2N+TiN$
600	50	640	0,03	$\alpha+Ti_2N+TiN$
700	120	700	0,09	$\alpha+Ti_2N+TiN$
800	200	800	0,15	$\alpha+Ti_2N+TiN$



а)



б)



в)

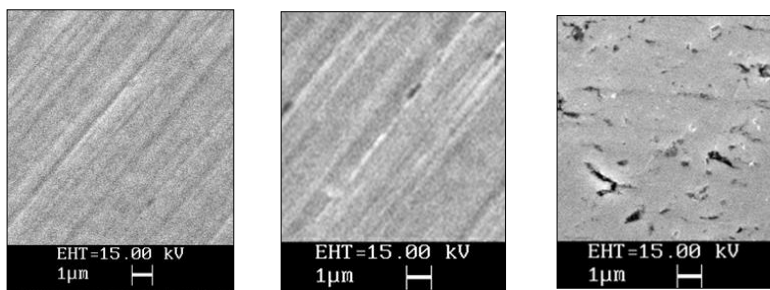
Рисунок 2 - Структура поверхности образцов из сплава Ti-5553 после ионно-вакуумного азотирования при 550°С (а), 600°С (б), 700°С (в)

Исследования показали, что увеличение времени выдержки с 30 до 60 минут при азотировании при температуре 580°С приводит к увеличению модифицированного слоя и микротвердости (табл. 2) без заметного ухудшения качества поверхности (рис. 4 а, б). При выдержке в течение 90 минут протяжённость увеличивается в 1,5 раза модифицированного слоя и в 1,2 раза микротвердость поверхности без изменения

шероховатости (табл. 2). Однако на поверхности выявляются образование единичных пор среднего размера (рис. 4 в). Фазовый состав модифицированного слоя не меняется и так же представлен δ - и \square - нитридом (рис. 2)

Таблица 2
 Параметры модифицированной поверхности в зависимости от времени азотирования при 580°C

Температура азотирования, °С	Глубина слоя, мкм	Твердость, ед. HV _{0,05}	Шероховатость поверхности, мкм	Фазовый состав поверхности
исходное состояние	-	340	0,02	$\alpha+\beta$
15	25	550	0,02	$\alpha+\beta+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
30	60	580	0,02	$\alpha+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
60	70	650	0,03	$\alpha+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
90	110	750	0,04	$\alpha+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$



а)

б)

в)

Рисунок 3 - Структура поверхности образцов из сплава Ti-5553 после ионно-вакуумного азотирования при 580°C в течение 15 мин (а), 60 мин. (б) и 90 мин (в)

На следующем этапе работы было исследовано влияние времени напыления нитрида при температуре 400°C на формирование модифицированной поверхности. Анализ полученных данных показывает, что увеличение времени напыления нитрида титана с 5 до 60 минут приводит к увеличению толщины покрытия с 0,66 мкм до 4,20 мкм, соответственно и нарушению сплошности покрытия вследствие увеличения количества пор (рис. 4). Фазовый состав сохраняется без изменений (табл. 3)

Таблица 3

Параметры модифицированной поверхности в зависимости от времени напыления нитрида титана при температуре 400°C

Время азотирования, мин	Глубина слоя, мкм	Твердость, ед. HV _{0,05}	Шероховатость поверхности, мкм	Фазовый состав поверхности
5	0,7	500	0,02	$\alpha+\beta+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
30	2,7	530	0,02	$\alpha+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
45	3,5	528	0,07	$\alpha+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
60	4,2	535	0,07	$\alpha+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$

На заключительном этапе работы было исследовано совместное влияние вакуумной ионно-плазменной обработки и упрочняющей термической обработки по оптимальным режимам на эффект поверхностного и объёмного упрочнения титанового сплава Ti-5553.

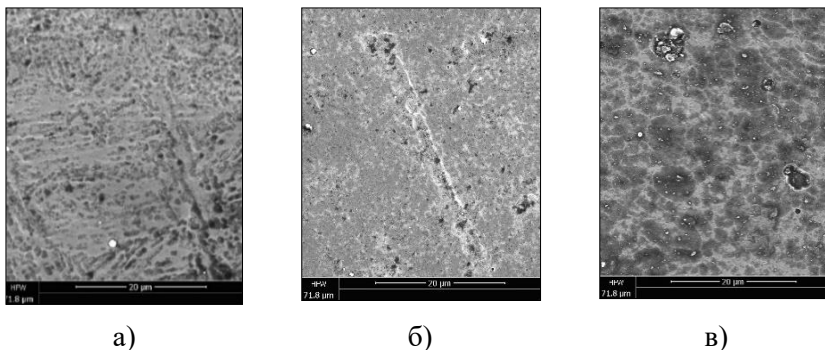


Рисунок 4 - Структура поверхности образцов из сплава Ti-5553 после вакуумного ионно-плазменного напыления нитрида титана при 400°C в течение 20 мин (а), 30 мин. (б) и 60 мин (в)

Упрочняющая обработка включала закалку из двухфазной ($\alpha+\beta$)- области на 50°C ниже температуры полиморфного превращения и последующее низкотемпературное старения. Сформированная структура представлена β -фазой, первичными глобулярными и вторичными мелкодисперсными частицами α -фазы (рис. 5). Такая структура обеспечивает демонстрирует оптимальное сочетание пластичности ($\delta=7\%$ и $\psi=11\%$) и твердости (50 ед. HRC и 515 ед. HV_{0,05}).

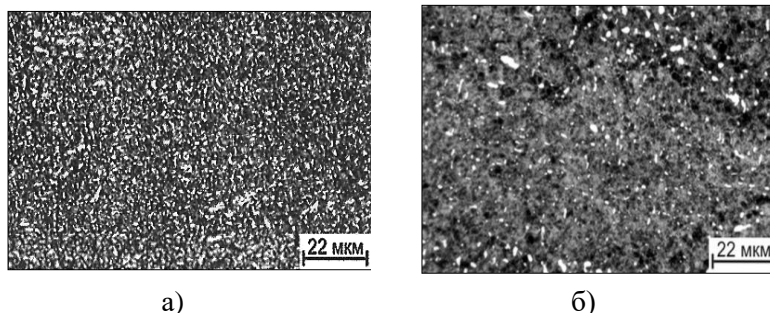


Рисунок 5 - Структура титанового сплава Ti-5553 в горячекатаном (а) и термически упроченном (б) состоянии

Применение разных методов обработки позволяет изменять структуру и свойства поверхностного слоя. Проведенные исследования показали, что после азотирования на поверхности формируется тонкая нитридная бездефектная пленка, придающая поверхности золотистый оттенок. При нанесении нитрида пленка становится более выраженного цвета, а при комбинированной обработке становится ярче (рис. 6).

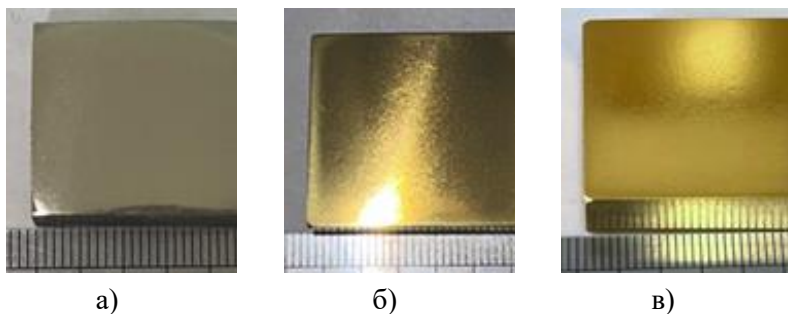


Рисунок 6 - Внешний вид образцов из сплава Ti-5553 после азотирования (а), напыления нитрида титана (б) и комбинированной обработки (в)

После проведения вакуумного ионно-плазменного азотирования микротвердость поверхности увеличивается примерно в 1,5 раза и составляет 650 ед. $HV_{0.05}$. Данное повышение твердости поверхности обусловлено в основном формированием твердого раствора внедрения азота в α -фазу. Покрытие из нитрида титана, нанесённое сразу после полировки, увеличивает микротвёрдость поверхности примерно в 2 раза по сравнению с исходным состоянием – до 890 ед. $HV_{0.05}$. А проведение предварительного вакуумного ионно-плазменного азотирования перед нанесением нитрида приводит к незначительному увеличению микротвердости до 910 ед. $HV_{0.05}$ (табл. 4). На основании данных распределения микротвёрдости образцов по глубине установлено, что глубина модифицированного слоя после азотирования и комбинированной обработки составляет порядка 100 мкм, в то время как после напыления нитрида титана составляет всего 10 мкм (табл. 4).

Таблица 4

Параметры модифицированной поверхности в зависимости от метода поверхностной обработки

Метод обработки	Глубина слоя, мкм	Твердость, ед. HV _{0,05}	Шероховатость, мкм	Фазовый состав поверхности
Азотирование	100	650	0,02	$\alpha+\beta+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
Напыление нитрида титана	45	890	0,02	$\alpha+\beta+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$
Азотирование и нитрид титана	100	910	0,02	$\alpha+\beta+\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$

Таким образом, было принято, что оптимальным режимом ионно-вакуумного азотирования является температуры 550°C - 600°C в течении 40 минут, напыления нитрида должно проводиться при температуре 400°C в течение не более 30 минут. Показано, что увеличение температуры нагрева или времени выдержки приводит к ухудшению качества модифицированного слоя за счёт образования пор и повышения шероховатости. Установлено, что применение упрочняющей термической обработки совместно с вакуумной ионно-плазменной обработкой позволяет получить модифицированный слой повышенной твёрдости без снижения объёмного упрочнения.

Список используемой литературы

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, Свойства. Справочник – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009, 520 с.
2. Аношкин, Н.Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов./ Г.А. Бочвар [и др.] – М., «Металлургия», 1980. 460 с.

3. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития / Технология машиностроения №1, 2014, с. 5-10.

4. Чернышова Ю.В., Агаркова Е.О., Нейман А.В., Лиджиев А.А., Заиров А.В. Исследование коррозионной стойкости медицинских материалов для имплантатов в растворе рингера, содержащим ионы йода // Титан. 2022. №1. С.11-17.

5. Полюшкин Н.Г. Основы теории трения, износа и смазки. Красноярск: Красноярский государственный аграрный университет, 2013. – 192 с.

6. Купрюнин Д.Г., Гавзе А.Л., Чусов С.Ю., Использование титановых сплавов для конструкционных и броневых деталей изделий автобронетанковой военной техники и средств индивидуальной бронезащиты (СИБ) // Вопросы оборонной техники. Сер. 16: Технические средства противодействия терроризму. 2018. № 7-8. С. 114-122.

7. Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М., Спектор В.С. Вакуумная ионно-плазменная обработка / Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М., Спектор В.С. — М.: Альфа-М, 2022 – 370-413 с.

8. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов / А.А. Ильин [и др.] // Металлы. 2010. № 2. С. 6 – 15.

9. Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Шалин А.В., Степушин А.С., Сарычев С.М. Создание барьерных покрытий с помощью термической и термохимической обработки для формирования однонаправленных градиентных структур в двухфазных титановых сплавах // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1070 – 1076.

© Зайнетдинова Г.Т., Гуртовая Г.В., Ручина Н.В., 2024

Г. Н. Зайтунова

студент УУНиТ, г. Уфа
gulnazzaytunova12@gmail.com

В.А. Сорокина

аспирант, м.н.с. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
lera.sorokina00@gmail.com

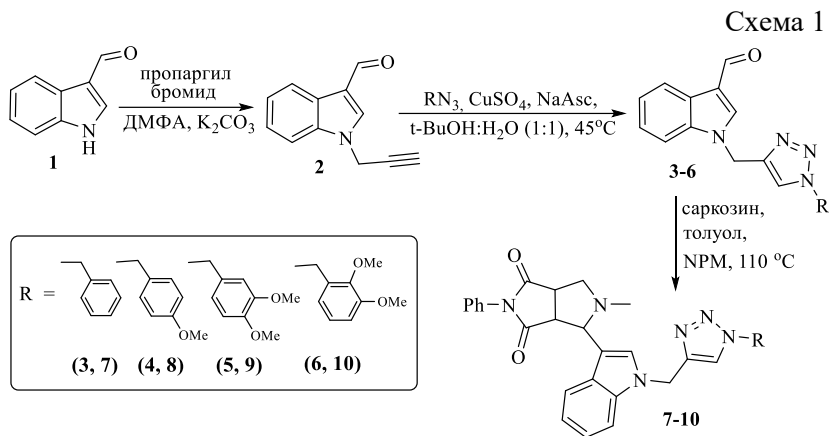
1,3-ДИПОЛЯРНЫЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛ-3-КАРБАЛЬДЕГИДА

Аннотация: с целью поиска новых противоопухолевых агентов осуществлен синтез новых производных индол-3-карбальдегида путем 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов и азометинилидов к его *N*-пропаргильному производному.

Ключевые слова: индольные алкалоиды, индол-3-карбальдегид, 1,3-диполярное циклоприсоединение, цитотоксические свойства.

Известно, что такие растительные индольные алкалоиды, как винкристин и винбластин, обладают противоопухолевыми свойствами [1]. Некоторые синтетические производные индола также имеют способность индуцировать апоптоз опухолевых клеток (это производные индол-3-карбинола, индирубина или лекарственного препарата сунитиниба). Поэтому химические трансформации исходного индольного скаффолда с целью поиска новых противоопухолевых агентов остаются актуальным и популярным направлением современной органической и медицинской химии. В качестве исходного соединения для реализации поставленных задач использовали индол-3-карбальдегид **1**, который сначала превращали в *N*-пропаргильное производное **2** взаимодействием с пропаргиллом бромистым в ДМФА в присутствии карбоната калия (схема 1). Следующей стадией химических превращений было взаимодействие **2** с органическими азидами **3-6** в условиях катализируемого солями меди 1,3-диполярного циклоприсоединения; соответствующие триазолы **7-10** получены с выходами от 56 до 79%. Модификацию верхней цепи проводили путем *in situ* генерации азометинилидов,

исходя из **7-10** и саркозина, которые в момент образования сразу же вступали в реакцию с *N*-фенилмалеинимидом, приводя к тетрагидропирроло[3,4-с]пиррол-1,3(2H,3aH)-дионовым производным **7-10** (потенциальным цитотоксическим агентам) с выходами от 77 до 89%.



Все соединения выделены методом колоночной хроматографии, строение соединений **3-6** и **7-10** установлено на основании данных ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и элементного анализа. Все синтезированные соединения переданы в лабораторию молекулярной фармакологии и иммунологии Института биохимии и генетики УФИЦ РАН для оценки их цитотоксических свойств.

Список использованных источников

1. Almagro, L., Fernandez-Perez, F., Pedreno, M. A. Indole alkaloids from *Catharanthus roseus*: bioproduction and their effect on human health molecules // *Molecules*. 2015. V. 20. Pp. 2973-3000.

© Зайтунова Г.Н., Сорокина В.А., 2024

С.И. Ибрагимова

студент УУНиТ, г.Уфа

lana.ibragimova.ibragimova@mail.ru

В.А. Киселев

аспирант УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

vyacheslav98@list.ru

Л.А. Бадькова

канд. хим. наук УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

badykova@mail.ru

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ПЕКТИН- АРАБИНОГАЛАКТАН: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Аннотация: изучено комплексообразование макромолекул яблочного пектина и арабиногалактана лиственницы сибирской в водном растворе. Спектральными методами показано наличие кооперативного взаимодействия между макромолекулами посредством водородных связей и образование интерполимерных комплексов.

Ключевые слова: пектин, арабиногалактан, комплексообразование, ассоциаты.

Создание новых полимерных биоматериалов является перспективным направлением в различных областях медицинского материаловедения. При получении таких материалов особый интерес привлекают полимерные комплексы на основе полисахаридов. Знание особенностей структурообразования полимерных комплексов может позволить регулировать в широком диапазоне их физико-химические характеристики [1]. Среди полисахаридов можно выделить пектин и арабиногалактан, которые обладают разнообразной биологической активностью [2].

Целью настоящего исследования является изучение взаимодействия макромолекул пектина (ПК) и арабиногалактана (АГ) спектральными, гранулометрическими и термическими методами исследования.

Полимерные комплексы получали в водном растворе (растворитель бидистиллированная вода) путем

последовательного растворения навесок полисахаридов при интенсивном перемешивании. Полимерные комплексы готовили в различных мольных соотношениях исходных полисахаридов. На рисунке 1 приведены УФ спектры поглощения водных растворов смесей ПК и АГ, взятых в мольном соотношении 1:1 и спектры индивидуальных полисахаридов. В электронном спектре АГ присутствуют интенсивная полоса поглощения (ПП) при 210 нм и широкая малоинтенсивная ПП при 290 нм, которая свидетельствует о присутствии в АГ небольшого количества дигидрокверцетина.

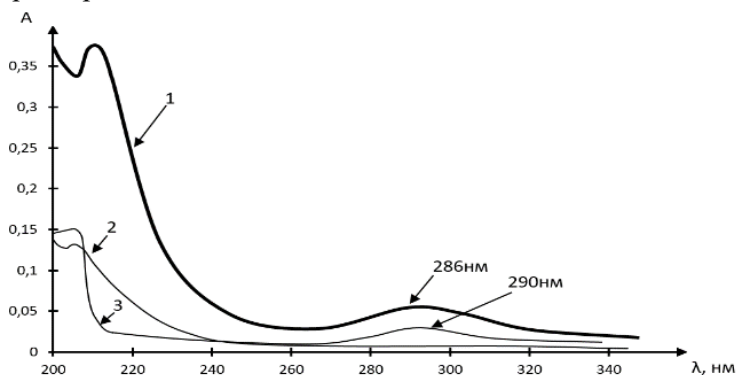


Рисунок 1. УФ-спектры ПК-АГ (1), АГ (2), ПК (3); $[АГ] = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л; $[ПК] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПК-АГ] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1.0$ см, $T = 25^\circ C$, растворитель – вода.

Электронный спектр ПК характеризуется наличием одного максимума поглощения при 210 нм. При смешении полисахаридов наблюдается гиперхромный эффект обеих ПП и гипсохромный сдвиг ПП до 286 нм по сравнению с ПП индивидуального АГ (290 нм). Спектральные изменения свидетельствуют о перестройке электронной структуры вследствие кооперативного взаимодействия между макромолекулами ПК и АГ.

При сравнении ИК-спектров нативных полисахаридов и их смеси обнаружено, что ПП $\nu(C=O)$ пектина (1735 см^{-1}) при его взаимодействии с АГ смещается в высокочастотную область до 1741 см^{-1} . В области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ наблюдается смещение ПП $\nu(-$

ОН) АГ и ПК в сторону больших волновых чисел на 5 и 50 см⁻¹ соответственно. Таким образом, наличие протоноакцепторных (C=O) и протонодонорных (-ОН) функциональных групп в цепях ПК и АГ обуславливает образование как межмолекулярных, так и внутримолекулярных водородных связей в смеси ПК-АГ.

Межмолекулярные взаимодействия в растворах ПК и его смесей с АГ приводят к образованию в растворе наноразмерных частиц полимерных комплексов (рисунок 2). Добавление АГ в раствор ПК и увеличение его содержания в полимерной смеси приводит к изменению размерных характеристик частиц в данных системах. Так в растворе смеси ПК-АГ состава 70:30 присутствуют образования с размерами 224 нм, а в смеси состава 30:70 частицы с размером 282 нм. Вероятно, при взаимодействии полисахаридов происходят процессы, связанные с образованием интерполимерных комплексов ПК-АГ, в результате чего формируются более крупные структурные образования за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий макромолекул.

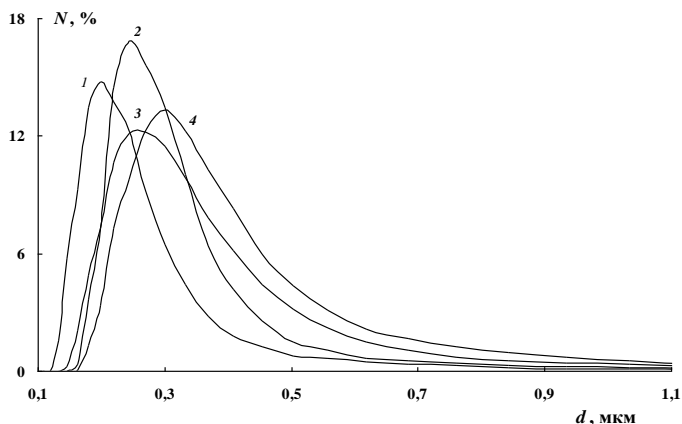


Рисунок 2. Распределение по размерам микрочастиц полимерной смеси на основе ПК и АГ в зависимости от состава смеси: ПК (1); ПК-АГ с соотношением: 75:25 (2); 50:50(3), 25:75(4). Концентрация растворов полимеров 2% масс, d – диаметр частиц (мкм), N – количество частиц (%), растворитель – вода.

Полимерная смесь ПК-АГ характеризуется заметно более высокой термической стабильностью по сравнению с исходными ПК и АГ. Следует отметить, что общее снижение массы продуктов, соответствующее температуре 300°C, для смеси ПК-АГ на 39.2-46.6% меньше, по сравнению с исходными полимерами. Анализ полученных результатов показывает, что смесь ПК-АГ по сравнению с исходными полимерными матрицами характеризуются большей термостабильностью, что обусловлено большим количеством водородных связей, для разрушения которых требуется более высокая температура.

Таким образом, совокупность спектральных, гранулометрических и термических данных свидетельствует о протекании комплексобразования между макромолекулами ПК и АГ. Варьируя содержание АГ в полимерной системе, можно изменять размеры образующихся микрочастиц ПК-АГ, участвующих в образовании гидрогелевой структуры и тем самым влиять на ее физико-химические характеристики.

Список использованных источников

1. Ankur Sood, Aastha Gupta, Garima Agrawal Recent advances in polysaccharides, based biomaterials for drug delivery and tissue engineering applications // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. -2021. – Vol. 2. – P. 100067.
2. Бадыкова Л.А., Мударисова Р.Х., Колесов С.В. Транспортные свойства и физиологическая активность комплексов арабиногалактана с некоторыми азотсодержащими соединениями // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2021. – Т. 63. № 2. – С. 110 – 116.

© Ибрагимова С.И., Киселев В.А., Бадыкова Л.А., 2024

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СТЕКЛОПЛАСТИКА В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ ФИЛАМЕНТА ИЗ АБС-ПЛАСТИКА

Аннотация: Приведены результаты по исследованию возможности вторичной переработки стеклопластиков с дальнейшим использованием полученных продуктов в качестве армирующего наполнителя филамента для 3D-печати из АБС-пластика. Показана принципиальная возможность вторичной переработки стеклопластиков. Введение 10% добавки переработанного стеклопластика позволяет повысить прочность филамента из АБС-пластика на 24%.

Ключевые слова: композиционный материал, вторичная переработка, утилизация, стеклопластик, механоактивация, филамент, абс-пластик, 3D печать

В настоящее время в нашей стране активно развивается отрасль композитных материалов. Обладая комплексом уникальных характеристик волокнистые композиты на основе реактопластов находят широкое применение в различных отраслях промышленности: строительной, авиа-, судо- и автомобилестроение, электротехника, спортивный инвентарь и многое другое. При этом в случае брака или поломки, а в большинстве случаев невозможности его ремонта, изделия из таких материалов не используются вторично, а собираются и вывозятся на полигоны захоронения отходов. Кроме этого, существуют и технологические отходы производства. Таким образом основной проблемой применения композиционных материалов на терморезактивной матрице является их утилизация [1-3].

Несмотря на разнообразие способов утилизации волокнистых композитов основной упор исследователи делают на методах разделения терморезактивной матрицы и волокнистого

наполнителя: пиролиз и химические методы, основанные на деполимеризации связующего. Последний способ достаточно трудоемкий и опасный с точки зрения технологии и применяемых реагентов. В свою очередь в результате пиролиза происходит выделение большого числа токсичных продуктов, очистка и нейтрализация которых также является отдельной важной задачей [1-3].

Перспективным методом утилизации волокнистых композиционных материалов на термореактивной матрице является их механическое измельчение, в результате чего получается дисперсный продукт, включающий как полимерные частицы, так и волокна наполнителя [1].

В ходе проведения комплексного анализа продуктов вторичной переработки стеклопластика было установлено, что применение высокоинтенсивных методов измельчения стеклопластика приводит к активации непрореагировавших функциональных групп эпоксидной смолы (-ОН) и аминного отвердителя (-NH₂), что позволяет говорить о возможности вторичного использования стеклопластика в составе новых композиционных материалов.

ПАО «РКК «Энергия» в качестве одного из приоритетных направлений указывает технологии использования переработанных отходов в сырье для 3Д-печати. Таким образом вопрос вторичной переработки композиционных материалов и возможности их применения, в частности, в составе материалов для 3Д-печати становится как никогда актуальным. Одним из распространенных материалов для прототипирования с использованием аддитивных является ABS-пластик как в чистом виде, так и в комбинации с волокнистыми наполнителями.

В рамках проводимых исследований осуществлена оценка возможности использования продуктов вторичной переработки стеклопластика в качестве армирующего наполнителя филамента для 3Д-печати из АБС-пластика.

Таблица 1

Физико-механические характеристики АБС-пластика

Образец	σ , МПа	E, МПа	ϵ , %
10% добавки	43,7	2243,51	1,95
Без добавки	35,38	3283,29	1,08

Результаты испытаний показывают, что введение 10% добавки вторично переработанного стеклопластика в состав АБС-пластика позволяет повысить его прочностные характеристики на 24%. Меньшие показатели модуля упругости в сравнении с исходным образцом свидетельствуют о неполном распределении частиц наполнителя и необходимости проведения дополнительных исследований по изучению технологии введения продуктов вторичной переработки.

Таким образом, в результате проведенных испытаний показана принципиальная возможность и подтверждена целесообразность использования вторично переработанного стеклопластика в качестве наполнителя филамента из АБС-пластика.

Список использованных источников

1 Ившин С.С., Ившина А.А., Федоров А.В., Зарипова Д.Н. Утилизация стеклопластиков на основе фенолформальдегидной смолы. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 104-109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6707

2 Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. // Тр.ВИАМ. 2015. № 8. С. 60-71. DOI: 10.18577/2307-60462015-0-8-9-9

3 Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. // Тр.ВИАМ. 2015. № 12. С. 98-104. DOI: 10.18577/2307-60462015-0-12-12-12.

© Ившин С.С., 2024

И.Ф. Исанбаев

студент УУНиТ, г.Уфа

А.В. Орлов

канд. хим. наук, н.с. УФИХ УФИЦ РАН

Н.Г. Комиссарова

канд. хим. наук, с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

СИНТЕЗ НИТРОНОВ НА ОСНОВЕ ЛУПАНОВЫХ С-3-ГИДРОКСИЛАМИНОВ

Аннотация: описан синтез новых нитронов, полученных взаимодействием изо-пропил-3-гидроксииминолуп-20(29)-ен-28-амида с 3-метокси- и 3,4-диметоксибензальдегидами.

Ключевые слова: бетулоновая кислота, гидроксилламин, нитрон.

В данной работе описано введение фрагмента нитрона по положению С-3 тритерпеноида путем конденсации С-3 гидроксилламина с ароматическими альдегидами. Нитроны — это соединения, содержащие структурный фрагмент $C=N \rightarrow O$, являются производными альдегидов и кетонов. Нитроны обладают рядом ценных свойств, в частности, они обладают способностью улавливать свободные радикалы, с образованием неактивных и малоактивных радикалов (так называемы спиновые ловушки). Кроме того, нитроны проявляют противоишемическое, антинейродегенеративное и др. антидегенеративные действия. [1]

Данная работа является продолжением цикла исследований по разработке подходов к синтезу производных пентациклических производных тритерпеноидов лупанового ряда с фрагментом нитрона, проводимых в лаборатории биоорганической химии и катализа УФИХ УФИЦ РАН [2].

В качестве исходного соединения нами был использован бетулин (1), который двухстадийно окисляли до бетулоновой кислоты (2). На первой стадии бетулин окисляли в растворе безводного CH_2Cl_2 действием пиридинийхлорохромата (PCC) до бетулонового альдегида (3). Далее альдегид окисляли системой $NaClO_2/NaH_2PO_4/2$ -метил-2-бутен в растворе t-BuOH до кислоты

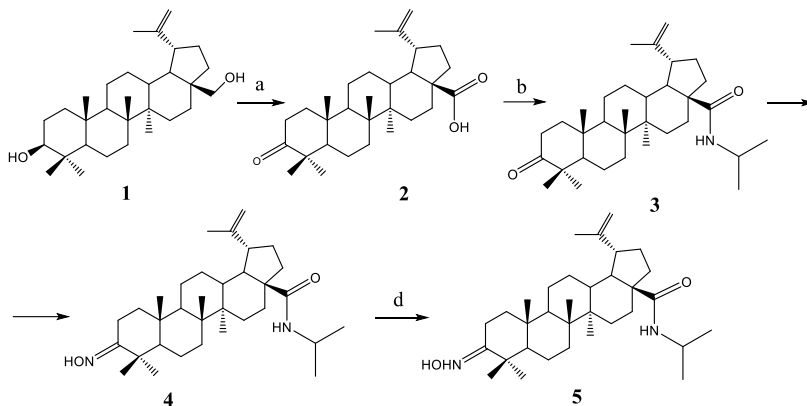
(2) которую после выделения методом колоночной хроматографии получали с выходом 75%.

Изопропиламид бетулоновой кислоты (3) получали из бетулоновой кислоты (2) хлорангидридным методом. На первой стадии взаимодействием оксалилхлорида в безводном CH_2Cl_2 с кислотой (2) был получен хлорангидрид бетулоновой кислоты, который после удаления растворителя, использовали во второй стадии. Взаимодействие хлорангидрида с изопропиламином в присутствии Et_3N приводило к образованию изопропиламида бетулоновой кислоты (3) выход которого после КХ составил 70%. Образование амида подтверждается появлением дублетного сигнала при $\delta = 5.35$ м.д. ($J=7.6$) в спектре ЯМР ^1H и сигнала углеродного атома С-28 при $\delta = 175.20$ м.д. в спектре ЯМР ^{13}C .

Далее изопропиламид (3) превращали в оксим (4) по С-3 кетогруппе действием $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ при кипячении в смеси растворителей Ru и MeOH . Выход оксима после удаления растворителей и КХ составил 80%. На образование оксима указывает появление сигнала С-3-атома углерода при $\delta = 167.10$ м.д. и исчезновение сигнала 218.12 м.д. С-3 кетогруппы в спектре ЯМР ^{13}C .

Для получения гидроксилamina (5) оксим (4) восстанавливали действием NaBH_3CN в растворе MeOH в присутствии HCl (контроль за рН среды осуществляли визуально по изменению окраски индикатора – метилоранжа). После обработки реакционной массы и КХ гидроксилamin (5) был получен с выходом 46%. Образование гидроксилamina с природной конфигурацией атома С-3 подтверждается появлением дублет дублетного сигнала протона при С-3 атоме углерода в области 2.42 м.д. с $J = 4.0$ в спектре ЯМР ^1H . В углеродном спектре присутствовал сигнал атома С-3 при 69.90 м.д. вместо сигнала при 167.10 м.д. в оксime (6).

Схема 1



Реагенты и условия: **a:** 1. PCC, CH₂Cl₂, 3 ч; 2. NaClO₂/NaH₂PO₄/2-метил-2-бутен, t-BuOH, 2 ч; **b:** 1. (COCl)₂, CH₂Cl₂, 2 ч; 2. i-PrNH₂, CH₂Cl₂, Et₃N, 12 ч; **c:** NH₂OH·HCl, Py, MeOH, кип. 5 ч; **d:** NaBH₃CN, MeOH, HCl, 12 ч

Синтез нитронов **(6)** и **(7)** (схема 2) осуществляли конденсацией гидросиламина **(5)** с 3-метокси- или 3,4-диметоксибензальдегидами (вератовым альдегидом) при кипячении в течении 10 ч в безводном CH₂Cl₂ в присутствии Na₂SO₄. После фильтрования, удаления растворителя и КХ нитроны **(6)** и **(7)** были получены с выходами 88% и 86%.

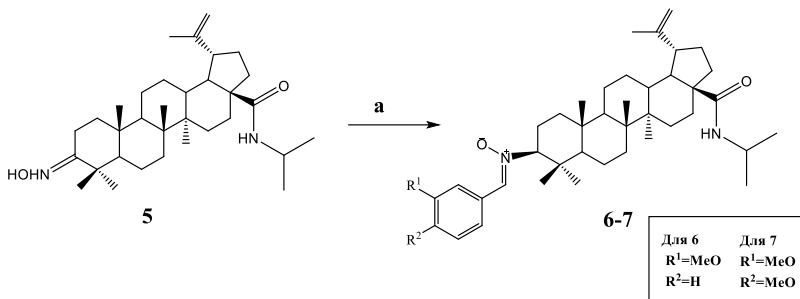
Об образовании нитрона **(6)** свидетельствует появление сигнала в области 134.57 м.д. в спектре ЯМР ¹³C и синглета при 7.30 м.д. в спектре ЯМР ¹H CH=N- нитронной группы, и смещение сигнала С-3 атома углерода С-N-связи из области 69.90 м.д. в область 85.36 м.д. в спектре ЯМР ¹³C, а также появление сигнала в области 55.30 м.д. в спектре ЯМР ¹³C и трехпротонного синглета 3.82 м.д. ОМе-группы ароматического кольца.

На образование нитрона **(7)** указывает появление сигналов в области 134.37 м.д. в спектре ЯМР ¹³C и синглета 7.25 м.д. в спектре ЯМР ¹H CH=N- нитронной группы и смещение сигнала С-3 атома углерода С-N-связи из области 69.90 м.д. в область 84.96 м.д. в спектре ЯМР ¹³C, а также появление сигнала в области

55.88 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C и двух синглетов 3.91 и 3.94 м.д. в спектре ЯМР ^1H двух ОМе-групп.

Таким образом, нами впервые синтезированы нитроны на основе лупановых С-3 гидроксиламинов. Структура всех синтезированных соединений была установлена методами ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. Полученные соединения являются потенциально биологически активными соединениями и будут переданы для изучения их противовирусной, антибактериальной и антиоксидантной активности.

Схема 2



Реагенты и условия: а: CH_2Cl_2 , Na_2SO_4 , кип. 10 ч

Список использованных источников

1. Breuer E., Patai S., Wiley Ed., The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives // For reviews of nitron chemistry – 1982 - Part 1 – P. 459–564.

2. Н.Г.Комиссарова, А.В. Орлов, К.А. Маликова, Т.Р. Нугуманов, М.С. Юнусов. Нитроны на основе пентациклических тритерпеноидов. // Химия природных соединений – 2022 – № 6, С. 900–904.

© Исанбаев И.Ф., Орлов А.В., Комиссарова Н.Г., 2024

Э.Р. Исхакова

студент УУНиТ, г. Уфа

Л.С. Хасанова

канд. хим. наук, н.с. УФИХ УФИЦ РАН

superlidia@mail.ru

Э.М. Миннибаева

канд. хим. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа

minell@rambler.ru

В.А. Егоров

канд. хим. наук, с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

amonnika@mail.ru

Ф.А. Гималова

докт. хим. наук, в.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

fangim@anrb.ru

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРОСС – СОПРЯЖЕННЫХ ХЛОРЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

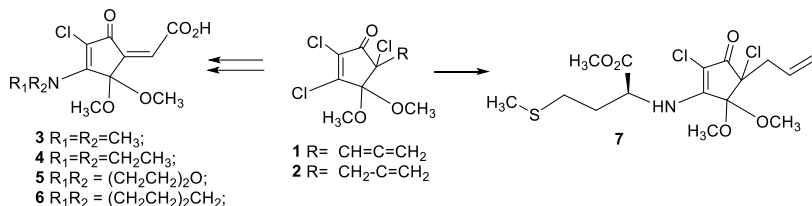
Аннотация: Соответствующие Ad_NE -аддукты, получены взаимодействием 5-алленил-2,3,5-трихлорциклопентенона с метиловыми эфирами глицина, L-метионина, L-лейцина и L-тирозина, из которых окислительным расщеплением алленового фрагмента синтезированы новые 4-карбоксиметилиденовые производные.

Ключевые слова: окислительное расщепление, реакции Ad_NE -замещения, 5-алленил-2,3,5-трихлорциклопентенон, гидрохлориды метиловых эфиров, глицин, L-тирозин, L-метионин, L-лейцин.

Из доступных 3-аминопроизводных 5-алленилтрихлорциклопентенона **1** ранее [1] были синтезированы соединения **3-6** (схема 1), среди прочих высокую активность против вируса табачной мозаики [2,3] показала кислота **3**. Отметим, что соединение **7** проявило активность по отношению к вирусу H1N1, сравнимую с активностью Арбидола при меньшей токсичности [4]. Соединение **7** получено аналогично **3** реакцией Ad_NE -

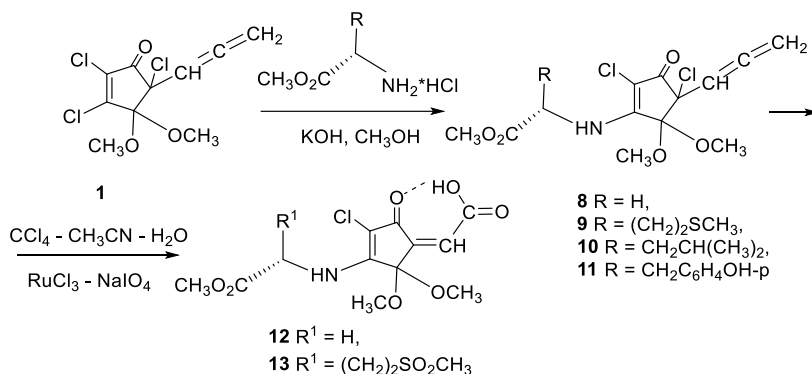
замещения C³ атома Cl в 5-аллил-2,3,5-трихлорциклопентеноне **2** метиловым эфиром L-метионина [5,6].

Схема 1



Нами в этой работе было запланировано получение новых производных хлорциклопентенон, одновременно содержащих в своей структуре карбоксиметилиденовый и аминокислотный фрагмент. Для достижения этой цели были синтезированы вещества **8-11** реакцией трихлорциклопентенона **1** с гидрохлоридами метиловых эфиров L-метионина, глицина, L-тирозина и L-лейцина в ранее используемых условиях в метаноле (схема 2) [5,6].

Схема 2



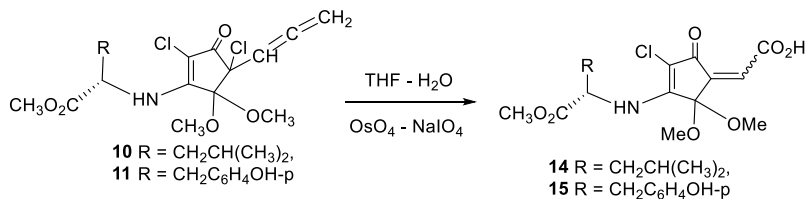
Сполна функционализированные кросс-сопряженные циклопентеноны **12** (32%), **13** (49%) выделены по окончании реакции окислительного расщепления действием системы RuCl₃ (кат.) – NaIO₄ в смеси CCl₄–CH₃CN–H₂O [2,7]. Следует отметить,

что тиометильная группа в **9** окисляется до сульфона в продукте **13** что однозначно подтверждается сдвигом сигнала метильной группы у атома серы в слабое поле в спектре ПМР и данными масс-спектра.

Образование *Z*-конфигурации экзоциклической двойной связи в соединениях **12**, **13** легко объясняется возникновением в структуре внутримолекулярной водородной связи (схема 2), аналогичный случай подтвержден нами ранее для *Z*-соединения **3** [8] рентгеноструктурным анализом.

Ввиду очень низкого выхода запланированных кислот в реакции окисления аддуктов **10** и **11** системой RuCl_3 (кат.) – NaIO_4 для достижения поставленной цели было принято решение использовать систему OsO_4 (кат.) – NaIO_4 в смеси ТГФ – H_2O , что привело к *Z,E*-изомерной смеси кислот **14** (60%) и **15** (31%) соответственно (схема 3).

Схема 3



Полученные данные ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК, и масс- спектров однозначно доказывают строение синтезированных нами фармакологически перспективных продуктов реакций **8-15**.

Список использованных источников

1. Akhmetvaleev R.R., Akbutina F.A., Ivanova N.A., Miftakhov M.S., New chlorinated cyclopentenones prepared from hexachlorocyclopentadiene: synthesis, chemical properties, and application in the synthesis // Russ. Chem. Bull. – 2001 – V.50 – P.1489-1509.

2. Акбутина Ф.А., Торосян С.А., Мифтахов М.С., Некоторые особенности катализируемого RuCl_3 периодатного окисления 3-*N*-замещенных 5-аллил-2,5-дихлор-4,4-диметоксициклопент-2-

ен-1-онов // Российский химический вестник – 1997 - 46(9) – с.1569-1571.

3. Гилязетдинов Ш.Я., Юсупова З.Ф., Саитова М.Ю., Зарудий Ф.С., Ахметвалеев Р.Р., Мифтахов М.С., Акбутина Ф.А., Торосян С.А., Ингибитор вируса табачной мозаики на листьях табака // Пат. 2144767 РФ Б.И. – 2000 - №3.

4. Гималова Ф.А., Егоров В.А., Мифтахов М.С., Еримбетов К.Т., Подгородниченко В.К., Противовирусное средство и способ его получения // Пат. 2599792 РФ Б.И – 2016 – № 29.

5. Егоров В.А., Хасанова Л.С., Гималова Ф.А., Мифтахов М.С. Конъюгаты трихлорциклопентенона с аминокислотами. Выделение и структура диастереомерно чистого N-[(4R)-4-аллил-2,4-дихлор-5,5-диметокси-3-оксоциклопент-1-ен-1-ил]-L-метионинметилового эфира // Российский журнал органической химии – 2015 - 51(12) – С.1721-1724.

6. Гималова Ф.А., Егоров В.А., Торосян С.А., Мифтахов М.С., Реакция 5-аллил-2,3,5-трихлор-4,4-диметоксициклопент-2-ен-1-она с аминокислотами // Российский журнал органической химии – 2007 - 43(7) – с.981-983.

7. Хейнс А., Методы окисления органических соединений // Москва «Мир» – 1988 – с.163-164.

8. Chertanova L. F., Akbutina F. A., Torosyan S. A., Khalilov L. M., Miftakhov, M. S., Molecular and crystal structure of 5Z-carboxymethylene-2-chloro-4,4-dimethoxy-3-N,N-dimethylaminocyclopent-2-en-1-one // Russian Chemical Bulletin - 1997 -46(11) – P.1875–1877.

© Исхакова Э.Р., Хасанова Л.С., Миннибаева Э.М.,
Егоров В.А., Гималова Ф.А., 2024

Р.Ф. Кабиров

магистрант ИТМ, УУНиТ, г. Уфа

kabirovrafit@yandex.ru

И.П. Юминов

к.т.н., доцент, зав. каф. «ПиАНО», ИТМ, УУНиТ, г. Уфа

А.Т. Гильмутдинов

д.т.н., профессор кафедры «Нефти и газа» УГНТУ, г. Уфа

ИСТОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ НОВОЙ ПРИКЛАДНОЙ НАУКИ – ХИММОТОЛОГИИ

Аннотация: целью данной работы является изучение истории зарождения новой прикладной дисциплины «Химмотология», автором которой был выдающийся советский ученый, инженер-технолог по переработке нефти Константина Карловича Папок

Ключевые слова: «Химмотология», многопрофильные присадки к дизельному топливу, 25-ый Государственный научно-исследовательский институт Министерства обороны РФ, в 1964г., 60 лет тому назад, было впервые озвучено название новой прикладной дисциплины «Химмотология»

В прошлом 2023 году, 31 октября, Российской академией ракетных и артиллерийских наук (РАРАН), Уральско-Сибирским региональным центром на базе Нижнетагильского института испытания материалов, советником РАРАН В.В. Истоминым опубликована статья, повествующая о памятной дате выдающегося советского ученого, профессора, основоположника новой прикладной науки – химмотологии, к 115-летию которого и приурочена данная статья – Константина Карловича Папок. [2]

По свидетельству вышеупомянутого автора, Константин Карлович Папок родился осенью 31 октября 1908 года в г. Ростове-на-Дону в семье портных. Любая семья, в какой бы, общественно-экономической формации она не находилась, всегда и везде стремилась, чтобы ее дети никогда, не испытывали нужду во всем – это, априори! Но, начало XX века, складывалось постоянными распри, недовольством граждан, голодом и

разрухой – почему же, царское правительство так беспечно проводила свою политику, что население страны находилось в таком рабском, угнетенном, невозможном состоянии, не способных прокормить своих детей! Начиная с 1922 года, Константина, в возрасте четырнадцати лет, сестру и братьев, родители были вынуждены отдать детей в детский дом на два года.

Неудивительно и, совершенно очевидно, что российский народ, услышав пламенные речи, тем более, увидев Владимира Ильича Ленина воочию, впоследствии вождя мирового пролетариата, всецело пошел за ним, не взирая ни на что, ни на какие-либо препятствия! [1]



Рисунок 1 –
Константин Карлович Папок

После двухлетних скитаний, начиная с 1924 года, начальное образование молодой Константин продолжает получать в школе города Армавира. Закончив школу, в течение года Константин проучился в Ростовском индустриальном техникуме, потом он поступает в Донской политехнический институт в городе Новочеркасске. С чем были связаны такие мытарства и скитания молодого и зарождающего ученого, автор статьи, не уточняет. В 1930 году закрывается нефтяное отделение химического факультета выше обозначенного института, Константин Карлович вынужденно переводится в только что созданный Московский Нефтяной Институт им. И.М. Губкина, который успешно заканчивает в 1931 году, в возрасте 23 лет, и получает диплом горного инженера-технолога по переработке нефти. [2]

Помимо текстового материала статьи, автор публикации на всем ее протяжении, публикует фотографии, рисунки титульных листов выпущенных впоследствии монографий, учебно-

методических пособий. Первая фотография выглядит, таким образом, (рис.1.).

По признанию автора издания, у Константина Карловича Папок, в предвоенные годы, к тому времени сформировался широкий круг научных интересов: на повестке дня стоял вопрос об исследовании и разработке методов контроля качества и применения различных топлив и масел, острейшими вопросами были перед молодым советским ученым удаление нагара из двигателей самолетов, немаловажным считались проблемы статического электричества и обводнения топлива в бензобаках самолетов и других летальных аппаратов. Соответственно, обретя новое место работы и постоянно совершенствуя, молодой советский ученый – химик-технолог, вносит определенный формат своей работы, в котором гармонично углубленно сочетаются теоретико-методологические основы с практико-ориентированным подходом полученных им результатов научных исследований.

Начиная с года успешного завершения высшего учебного заведения и до победоносного окончания Второй мировой войны, Константин Карлович трудился в Научно-исследовательском институте Гражданского воздушного флота, где им была создана лаборатория топлив и масел, было опубликовано более шести десятков научных статей и публикаций.

Первые свои научные труды относятся к 1932 году, когда новоиспеченный химик-технолог опубликовал в журнале «Гражданская авиация» несколько аналитических публикаций по методике использования авиационных топлив и масел, практикуемые в американском гражданском флоте. В 1932 году в городе Грозном состоялась Первая Всесоюзная конференция по бензинам, на которой молодой ученый химик-технолог выступает с докладом на тему «Авиационные топлива для гражданского флота» и публикует свою публикацию в средствах массовой информации.

Буквально перед самым началом Великой Отечественной войны Константин Карлович Папок, в предвоенном 1940-ом году, успешно защитив кандидатскую диссертацию на тему: «Применение кастролей в авиационных двигателях», и совместно

с Н.А. Рагозиным выпустили большую монографию под названием «Авиационные топлива и масла», тем самым, подвел промежуточный итог своей научной и производственно-практической деятельности.

Весной 1942 года Константина Карловича призывают в военно-воздушные силы страны, для дальнейшего изыскания, организации контроля качества топлива и горюче-смазочных материалов (ГСМ) в частях фронтовых авиационных подразделений, ведет подготовку и обучение техников, инженеров и начальников ГСМ. Благодаря полученному образованию и широким познаниям в смежных и других областях знаний Константину Карловичу удалось значительно повысить уровень выживаемости боевой техники, повысив показатели качества, срока эксплуатации «сердец» самолетов. [2]



Рисунок 2 – 25 ГосНИИ МО РФ

Очередным наглядным изображением стал рисунок 2, на котором изображен 25-ый Государственный научно-исследовательский институт Министерства обороны РФ (рис.2).

По свидетельству автора статьи Истомина В.В. именно в годы Великой Отечественной войны у Константина Карловича создаются две основные специализации производственной деятельности:

- во-первых, при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания самолетов, каким образом происходит образование отложений, нагара в двигателях летательных аппаратов;
- во-вторых, анализ и оценка эксплуатационных свойств и качеств моторных масел.



Рисунок 3 –
Книга
Константина
Карловича
Папок
«Дизельные
топлива».

Обобщающим результирующим этапом стала защита докторской диссертации «Термическая стабильность авиационных масел», успешно прошедшая в конце 1946 года в Институте нефти Академии наук СССР. Характерной особенностью данной защиты явился тот факт, что именно метод оценки термической стабильности масел послужил тем универсальным критерием проверки качества масел, который стал применяться в те послевоенные годы и успешно используется до сих пор.

Один за другим вышли в свет новые издания Константина Карловича Папок, такие как «Дизельные топлива» (1953г.) и «Смазочные масла» (1957г.) в военном издательстве (рис.3 и рис.4.). [2]

В год победоносного разгрома гитлеровского фашизма в Европе Константин Карлович Папок утвержден первым начальником только что сформированного Научно-исследовательского института горюче-смазочных материалов Красной Армии (НИИ ГСМ Красной Армии). Сегодня данное подразделение Вооруженных Сил России именуется, как Федеральное автономное учреждение «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации». Данное подразделение МО РФ служит тем связующим и координирующим органом проведения научно-исследовательской деятельности в области теоретико-методологических и практико-ориентированных подходов создания и совершенствования горюче-смазочных материалов, технических средств службы горючего, привлечение в личный состав молодой и талантливой молодежи с целью получения и эффективного применения новых знаний для возрождения боевой мощи, готовности и способности Вооруженных Сил РФ, обороноспособности и экономики страны в целом. [3, с.27]



Рисунок 4 – Книга Константина Карловича Папок «Смазочные масла», Воениздат 1957 г.

По признанию автора Истомина В.В. такие жизнеутверждающие способности молодого талантливого руководителя конкретного подразделения Министерства обороны СССР раскрылся в лице Константина Карловича Папок – одного из выдающихся ученого и организатора, способного справиться с большими объемами поставленных перед ним задач, и в кратчайшие сроки воплотить проведение научных исследований, продолжить развитие материальной и стендовой базы конкретного подразделения. Результаты показатели научно-исследовательского института обрели широкое применение в промышленности, одним из которых стало внедрение многофункциональной присадки к маслам МНИ-ИП-22к, целевое использование которого предназначено для предотвращения интенсивного окисления масел. [2]

Начиная с декабря 1935г. по конец шестидесятых годов XX века, Константин Карлович Папок принимал активное участие в международных симпозиумах, конференциях: неоднократно побывал в США, Румынии, послевоенное время был в служебных командировках в Германской Демократической Республике (ГДР), Федеративной Республике Германии (ФРГ), в Великобритании, снова в ФРГ. В середине шестидесятых годов прошлого столетия он принял участие в совещании по смазочным маслам, прошедший в Германской Демократической Республике (ГДР). Ему поручили возглавить делегацию для участия в посещении английской фирмы «Кастром», в которой созданы были присадки и смазочные масла.

Во второй половине шестидесятых годов прошлого столетия Константина Карловича неоднократно встречали в качестве члена делегации, например, на VII Всемирном нефтяном конгрессе в Мексике. Более того, выступая на столь престижном международном форуме в мексиканской столице, в качестве избранного вице-председателем данного научно-

исследовательского мероприятия, блестяще выступил с докладом на языке У. Шекспира на тему «Синергизм действия присадок различных типов при их комплексном использовании для улучшения эксплуатационных свойств моторных масел». Также побывал в качестве члена делегации, прибывшего в Великобританию, посетив нефтяную компанию «Монсанто», непосредственно занимающейся опросами присадок к смазочным маслам. [3, с.23]

Таким образом, Константин Карлович Папок со второй половины XX века и до середины семидесятых годов ушедшего века, постоянно находился в гуще социально-экономических, производственно-технических и других событий, так как был востребованным, ищущим, грамотным специалистом, не останавливающимся на одном месте, человеком, старался создать новые моторные, авиационные, для дизельных и бензиновых двигателей масла и присадки, другие необходимые жидкости, которые нужны были стране.

Его ученики, соратники и продолжатели идей Константина Карловича Папок, работают, изыскивают новые многопрофильные присадки, масла и специальные жидкости, необходимые промышленному производству, научно-образовательному контенту и всему государству!

В качестве ремарки хотелось бы, дополнить, что дело начатое Константином Карловичем Папок живет и поныне: в 2016 году один из докторантов на соискание ученой степени доктора химических наук, Чудиновских Алексей Леонидович (рис.5) в своем автореферате написал, ...

«Введение

Период последнего 20-летия для химмотологии, как в целом и для других наук в отечественной практике, был отмечен определенной стагнацией, связанной с рядом объективных причин. В настоящее время химмотология постепенно успешно выходит из кризиса и активно набирает обороты, типичные для поступательного развития. Этому способствует, с одной стороны, активная востребованность химмотологии для решения конкретных практических проблем, а с другой – мощный фундамент в форме незыблемого монолита, некогда заложенного

в работах отечественных ученых Папка К.К., Крейна С.Э., Семенидо Е.Г., Лосикова Б.В., Большакова Г.Ф., Черножукова Н.И., Браткова А.А., Шора Г.И., Сеницына В.В., Виппера А.Б., Арабяна С.Г., Венцеля С.В., Гулина Е.И., Серегина Е.П., Гуреева А.А., Фукса Г.И. и др. [4]»

В третьем тысячелетии имя Константина Карловича Папок и поныне продолжает фигурировать на страницах научных сочинений, изданий, сборников периодических и других научно-образовательных произведений, чему свидетельствует огромный вклад выдающегося советского ученого, химика-технолога, архитектора, модератора и основоположника зародившейся ровно шестьдесят лет тому назад, в июне месяце 1964 года, междисциплинарной прикладной науки под названием «Химмотология»!

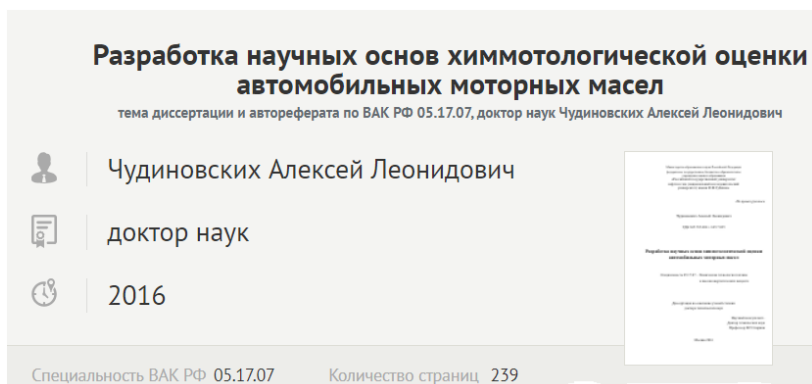


Рисунок 5 – Титульный лист автореферата докторанта Чудиновских А.Л.

Список использованных источников

1. Владимир Ильич Ленин. Если масса народа, ... Пояснение к цитате: В.И. Ленин ПСС, т. 13, с. 218 <https://citaty.info/quote/591726>. (дата обращения 09.01.2024).

2. Истомина, В.В. Советник РАН Памятные даты: Выдающийся советский ученый, профессор, основоположник новой науки – химмотологии. К 115-летию со дня рождения Константина Карповича Папока. 31.10.2023. https://guraran.ru/news/newsread/news_id-13820. (дата обращения 09.01.2024).

3. Лашхи В.Л., Серегин Е.Л., Фукс И. Г. Константин Карлович Папок (1908-1977). – М.: Нефть и газ, 1998. – 48 с.

4. Чудиновских, А.Л. Разработка научных основ химмотологической оценки автомобильных моторных масел [Текст]: дис ... докт. хим. наук: 05.17.07: защищена 12.02.16: утв. 24.06.16 / Чудиновских Алексей Леонидович. – М., 2016. – 239 с.

<https://www.dissercat.com/content/razrabotka-nauchnykh-osnov-khimmotologicheskoi-otsenki-avtomobilnykh-motornykh-masel> (дата обращения 05.06.2024).

© Кабиров Р.Ф., Юминов И.П., Гильмутдинов А.Т., 2024

Э.Р. Каримова

студент УУНиТ, г. Уфа

Э.Т. Ямансарова

доцент, канд. хим. наук УУНиТ, г. Уфа

anny_sl@mail.ru

О.Б. Зворыгина

доцент, канд. хим. наук УГНТУ, г. Уфа

СОСТАВ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КВЕРЦЕТИНА С ПОЛИСАХАРИДАМИ

Аннотация: изучали влияние условий получения комплексов микрокристаллической целлюлозы, крахмала, хитозана и яблочного пектина с кверцетином на их состав и антиоксидантные свойства по сравнению с исходным кверцетином. Подтверждением образования комплексов между полисахаридами и кверцетином является bathochromный сдвиг максимума поглощения на 60-80 нм, установлен состав комплексов. Установлено, что все полученные комплексы имеют уровень антиоксидантной активности в 2-3 раза выше, чем у чистого кверцетина. Ряд активности комплексов: КВ+крахмал < КВ+МКЦ < КВ+ХТЗ < КВ+ПК.

Ключевые слова: кверцетин, хитозан, пектин, комплексы, растворимость, антиоксидантная восстановительная способность.

Ввиду плохой растворимости кверцетина в биологических жидкостях при физиологических значениях рН, он имеет низкую биодоступность. Для увеличения биодоступности возможно использовать стратегию синтеза конъюгатов флавоноидов с полисахаридами.

В растениях флавоноиды связаны с полисахаридным матриксом за счет ионных, водородных или гидрофобных взаимодействий, в зависимости от строения как полифенола, так и полисахаридов. Их высвобождение из нативных комплексов происходит в тонком кишечнике, что увеличивает биодоступность этих антиоксидантов и, косвенно, влияет на микробиом кишечника, улучшая его состояние.

Целью работы было исследовать влияние условий получения комплексов микрокристаллической целлюлозы, крахмала, хитозана и яблочного пектина с кверцетином на их состав и антиоксидантные свойства по сравнению с исходным кверцетином.

Комплексы получали в соответствии с методикой, описанной нами ранее [1]. Оптимальными условиями получения комплекса кверцетин-полисахарид является: рН 6.86 (как физиологическое значение), концентрация $4.5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ ммоль/мл, время взаимодействия 15-20 минут, температура в пределах комнатной.

Доказательством образования комплексов является bathochromный сдвиг максимума поглощения для комплексов с полисахаридами в область $\lambda \sim 380-400$ нм говорит об образовании комплексов. Сам кверцетин имеет $\lambda_{\text{макс}} = 315$ нм.

В ИК-спектрах образцов комплексов (Приложение стр. 66-71) присутствуют сигналы в области $3500-3100 \text{ см}^{-1}$ (широкая полоса ОН-групп, как полисахаридных, так и фенольных), с основным максимумом при $3250-3260 \text{ см}^{-1}$, появляется полоса поглощения в области 2910 см^{-1} – область «отпечатков пальцев» всего спектра D-глюкопиранозного звена (характерно для крахмала, целлюлозы и хитозана). Смещается сигнал карбонильного углерода кольца А в спектре кверцетина в область 1640 см^{-1} , одновременно появляется сигнал в области 1610 см^{-1} характерный для хромонового цикла.

Во всех случаях кроме комплекса пектина и кверцетина можно говорить об отсутствии ион-ионных взаимодействий между полисахаридом и кверцетином, а образование комплекса осуществляется в основном за счет водородных связей, Ван-дер-Ваальсового и гидрофобного взаимодействия между бензольными кольцами и ацетамидными группами.

Соотношение компонентов в комплексах кверцетина с ПС определяли, используя метод молярных отношений. В результате установлено, что кверцетин и МКЦ образуют комплекс состава 1:6, с крахмалом – 1:3, хитозаном – 1:4, пектином – 1:4, что согласуется с литературными данными по комплексообразованию кверцетина в нативных комплексах.

Восстановительную способность кверцетина и его комплексов изучали феррицианидным методом (метод Оядзу) и при взаимодействии соли Fe (III) с о-фенантролином как тангенс угла наклона графика зависимости оптической плотности раствора соли железа (II) (D) от концентрации (C) к оси абсцисс (Таблица).

Таблица 1

Значения антиоксидантной активности

	АОА методом Оядзу	АОА методом FRAP
КВ	0.125	0.003
КВ+МКЦ	0.167	0.005
КВ+Крахмал	0.132	0.004
КВ+Хитозан	0.250	0.003
КВ+Пектин	0.429	0.006

Из таблицы видно, что комплексы кверцетина с полисахаридами проявляют бóльшую восстанавливающую активность, а в сочетании с хорошей растворимостью в воде имеют дальнейшую перспективу использования в фармакологии. Наибольшую восстанавливающую способность проявляют комплексы с пектином. Их АОА в 3.5 раза выше, чем у исходного кверцетина. В сочетании с высокой растворимостью в воде и физрастворе и устойчивостью комплексов кверцетина с пектином можно рекомендовать их к дальнейшему изучению.

Список использованных источников

1. Каюмова Л.А., Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б. Конъюгаты кверцетина с крахмалом и микрокристаллической целлюлозой // В сборнике: Актуальные вопросы современного материаловедения. Материалы IX Международной молодежной научно-практической конференции. Отв. редактор А.А. Мухамедзянова. Уфа, 2022. С. 92-95.

© Каримова Э.Р., Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б., 2024

Э.Р. Каримова

студент УУНиТ, г. Уфа
karimovaelina2000@mail.ru

Р.Р. Губайдуллин

канд. хим. наук ИНК УФИЦ РАН, г. Уфа
rinatg83@mail.ru

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ С-6 ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРВОНА

Аннотация: цель работы заключается в получении пропаргильных производных карвона.

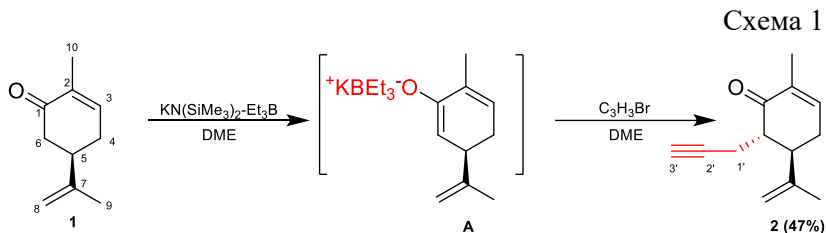
Ключевые слова: карвон, алкилирование, восстановление кетогруппы, ацетилирование.

Карвон — монотерпеновый кетон, содержащийся в эфирных маслах ряда ароматических и лекарственных растений семейств Яснотковые и Астровые. Особенно много его в маслах семян тмина, мяты и укропа. Интерес к карвону вызван известными сведениями о том, что карвон проявляет множество фармакологических свойств, таких как антибактериальные [1–3], противогрибковые [4,5], противопаразитарные [6,7], антиоксидантные [8–10], противовоспалительное [11–13] и противораковое [14–17] действие, что привлекает внимание химиков-синтетиков и способствует интенсивным исследованиям по его функционализации [18,19].

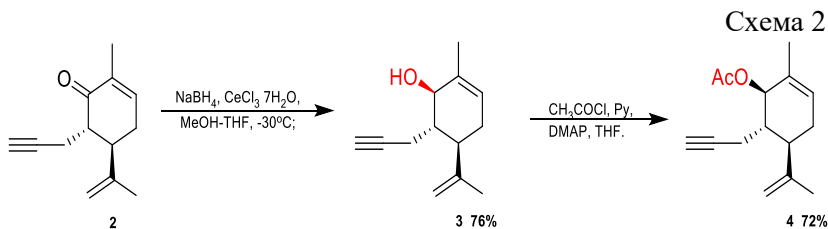
В связи с этим актуальны исследования, направленные на разработку эффективных подходов и новых синтетических методов для получения полусинтетических производных карвона, с сохранением нативного каркаса, проявляющих высокую биологическую активность. Ранее нами был разработан метод синтеза С-2 пропаргильных производных тритерпенов [20]. Мы предположили, что реакции α -алкилирования пропаргилбромидом енолятов металлов, полученных из 3-кето тритерпеноидов под действием сильного

основания $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$ будут применимы для модификации карвона.

В качестве исходного субстрата мы использовали карвон **1** с которым была проведена селективная реакция алкилирования в присутствии $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$ в 1,2-диметоксиэтано (DME) при комнатной температуре. Реакция за короткий период времени (2 ч.) привела к соединению **2** с выходом 47% (Схема 1).



Восстановлением кетогруппы соединения **2** с использованием NaBH_4 в присутствии $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получено гидроксипроизводное **3** (Схема 2). Реакция завершается в течение 1 часа и выход целевого соединения составляет 76%. Далее соединение **3** в классических условиях ацетилирования трансформировано в соответствующий ацетат **4**.



Полученные соединения представляют собой перспективные реакционноспособные строительные блоки для синтеза новых биологически активных соединений карвона.

Список использованных источников

1. Moro I.J. et al. Evaluation of antimicrobial, cytotoxic and chemopreventive activities of carvone and its derivatives // *Brazilian J. Pharm. Sci.* 2018. Vol. 53, № 4. P. 1–8.
2. Chan Y.W. et al. Plasma polymerized carvone as an antibacterial and biocompatible coating // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 68. P. 861–871.
3. Porfirio E.M. et al. In Vitro Antibacterial and Antibiofilm Activity of Lippia alba Essential Oil, Citral, and Carvone against *Staphylococcus aureus* // *Sci. World J.* / ed. von Muhlen C. Hindawi, 2017. Vol. 2017. P. 1–7.
4. Giovana C.B. et al. Antifungal and cytotoxic activity of purified biocomponents as carvone, menthone, menthofuran and pulegone from *Mentha* spp. // *African J. Plant Sci.* 2016. Vol. 10, № 10. P. 203–210.
5. Piras A. et al. Antifungal activity of essential oil from *Mentha spicata* L. and *Mentha pulegium* L. growing wild in Sardinia island (Italy) // *Nat. Prod. Res.* Taylor & Francis, 2021. Vol. 35, № 6. P. 993–999.
6. Pavela R. Acute toxicity and synergistic and antagonistic effects of the aromatic compounds of some essential oils against *Culex quinquefasciatus* Say larvae // *Parasitol. Res.* 2015. Vol. 114, № 10. P. 3835–3853.
7. Bouyahya A. et al. Health Benefits and Pharmacological Properties of Carvone // *Biomolecules.* Switzerland, 2021. Vol. 11, № 12. P. 1803.
8. Galstyan A. et al. Synthesis of Carvone-Derived 1,2,3-Triazoles Study of Their Antioxidant Properties and Interaction with Bovine Serum Albumin // *Molecules.* 2018. Vol. 23, № 11. P. 2991.
9. Elmastaş M. et al. Antioxidant Activity of S-Carvone Isolated from Spearmint (*Mentha Spicata* L. Fam Lamiaceae) // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* Taylor & Francis, 2006. Vol. 29, № 10. P. 1465–1475.
10. Sabir S.M., Singh D., Rocha J.B.T. In Vitro Antioxidant Activity of S-Carvone Isolated from *Zanthoxylum alatum* // *Pharm. Chem. J.* 2015. Vol. 49, № 3. P. 187–191.

11. Bouyahya A. et al. Anti-inflammatory and analgesic properties of Moroccan medicinal plants: Phytochemistry, in vitro and in vivo investigations, mechanism insights, clinical evidences and perspectives // *J. Pharm. Anal.* 2022. Vol. 12, № 1. P. 35–57.
12. Zhao M., Du J. Anti-inflammatory and protective effects of D-carvone on lipopolysaccharide (LPS)-induced acute lung injury in mice // *J. King Saud Univ. - Sci.* 2020. Vol. 32, № 2. P. 1592–1596.
13. Sousa C. et al. Elucidation of the Mechanism Underlying the Anti-Inflammatory Properties of (S)-(+)-Carvone Identifies a Novel Class of Sirtuin-1 Activators in a Murine Macrophage Cell Line // *Biomedicines.* 2021. Vol. 9, № 7. P. 777.
14. Balahbib A. et al. Health beneficial and pharmacological properties of p-cymene // *Food Chem. Toxicol.* 2021. Vol. 153. P. 112259.
15. El Hachlafi N. et al. Health Benefits and Pharmacological Properties of Hinokitiol // *Processes.* 2021. Vol. 9, № 9. P. 1680.
16. El Omari N. et al. Anticancer and Anti-Inflammatory Effects of Tomentosin: Cellular and Molecular Mechanisms // *Separations.* 2021. Vol. 8, № 11. P. 207.
17. Hachlafi N. EL et al. In Vitro and in Vivo Biological Investigations of Camphene and Its Mechanism Insights: A Review // *Food Rev. Int. Taylor & Francis,* 2023. Vol. 39, № 4. P. 1799–1826.
18. Nicolaou K.C. et al. Total Synthesis of Eleutherobin and Eleuthosides A and B // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society,* 1998. Vol. 120, № 34. P. 8674–8680.
19. Hutters A.D. et al. Total Synthesis of (-)- N - Methylwelwitindolinone C Isothiocyanate // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society,* 2011. Vol. 133, № 40. P. 15797–15799.
20. Spivak A.Y. et al. Effective synthesis of novel C(2)-propargyl derivatives of betulinic and ursolic acids and their conjugation with β -d-glucopyranoside azides via click chemistry // *Tetrahedron. Elsevier Ltd,* 2016. Vol. 72, № 9. P. 1249–1256.

© Каримова Э.Р., Губайдуллин Р.Р., 2024

В.А. Киселев

аспирант УФИХ УФИЦ РАН, г.Уфа

Vyacheslav98@list.ru

Р.Х. Мударисова

канд. хим. наук, доц. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

mударисова@anrb.ru

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА: ПЕКТИН-АРАБИНОГАЛАКТАН

Аннотация: Определены структурные параметры гидрогелей на основе интерполимерного комплекса пектин-арабиногалактан, сшитых ионами Ca^{2+} . Установлено, что при низких концентрациях сшивающего агента (от 0.05 до 0.15% масс.) введение арабиногалактана в гелевую композицию повышает модуль упругости, приводя к увеличению плотности сшивки и уменьшению размера ячеек полимерной сети.

Ключевые слова: гидрогели, полисахариды, пектин, арабиногалактан, реология.

Разработка новых форм носителей лекарственных препаратов на основе полисахаридов - одна из актуальных задач медицинской химии и фармакологии. Среди полисахаридов можно выделить пектин (ПК), который обладает разнообразной биологической активностью. Высокая водоудерживающая способность, нетоксичность и биodeградируемость пектиновых гидрогелей, трехмерно сшитых ионами Ca^{2+} позволяет разрабатывать на их основе новые материалы фармакологического и биотехнологического назначения [1]. Спектр биологически активного действия пектиновой матрицы можно расширить с помощью композиционных гидрогелей на основе смесей ПК с другими полисахаридами, например, арабиногалактаном (АГ). Благодаря своей высокомолекулярной природе, гидрофильным и мембранотропным свойствам, АГ может выступать в роли матрицы для направленного транспорта лекарственных препаратов и биологически активных соединений [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния полимерного состава и концентрации компонентов гелевой системы на реологические свойства трехмерно сшитых ионами Ca^{2+} гидрогелей на основе интерполимерного комплекса ПК и АГ.

Гидрогели различного состава получали путем смешения в заданных объемных соотношениях предварительно приготовленных и выдержанных в течение 3 часов 2, 4 и 8% растворов полисахаридов. На рисунке представлены частотные зависимости модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') для гидрогелей ПК-АГ- Ca^{2+} , а также для соответствующего однокомпонентного гидрогеля при тех же концентрациях компонентов. Для всех образцов упругий отклик преобладает над вязким ($G' > G''$) во всей исследованной области частот, то есть для всех гидрогелей наблюдается типичное для гелей поведение. Из рисунка видно, что при содержании АГ в системе от 25% до 50% масс. упругость геля изменяется незначительно. При достижении концентрации более 50% масс. АГ в системе наблюдается резкий спад модуля накоплений.

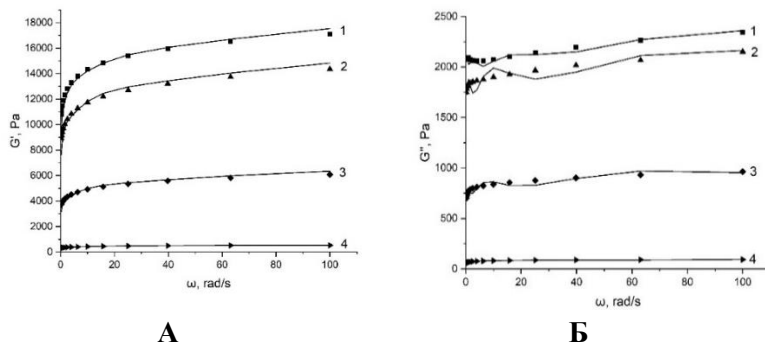


Рисунок. Частотные зависимости модуля накоплений G' (а) и модуля потерь G'' (б) для гелей при различных мольных соотношениях полисахаридов в полимерной смеси: ПК-100% (1); ПК:АГ=75:25 (2); ПК:АГ=50:50 (3); ПК:АГ=25:75 (4). Частота осциллирующего напряжения 1 Гц, [ПК] и [АГ] = 2% масс., $[\text{Ca}^{2+}] = 0.25\%$, масс., 25°C .

Экспериментальные данные реологических исследований с разверткой по частоте были обработаны в соответствии с обобщенной моделью вязкоупругости Максвелла, параметры которой показаны в таблице.

Таблица. Значения числа поперечных связей и расстояния между узлами связей для гидрогелей на основе ПК-Са²⁺ и ПК-АГ-Са²⁺

Образец	[Са ²⁺], масс. %	[Полимер] масс. %	ПК:А Г	G _p	v _e моль/м ³	ξ, нм
ПК	0.05	2	100:0	10	0.004	91. 0
ПК	0.10	2	100:0	498	0.20	24. 9
ПК	0.15	2	100:0	6004	2.47	10. 9
ПК	0,25	2	100:0	1993 9	8.19	7.3
ПК	0.50	2	100:0	4154 9	17.06	5.7
ПК-АГ	0,05	2	50:50	21	0.008	71. 8
ПК-АГ	0,10	2	50:50	3974	1.63	12. 5
ПК-АГ	0,15	2	50:50	6965	2.86	10. 4
ПК-АГ	0,25	2	50:50	7604	3.12	10. 1
ПК-АГ	0.50	2	50:50	2448 9	10.05	6.8
ПК-АГ	0.25	2	25:75	1157	0.47	18. 8
ПК-АГ	0.25	2	75:25	1848 7	7.59	7.5

ПК-АГ	0.25	1	50:50	3289	1.35	13.3
ПК-АГ	0.25	4	50:50	35597	14.61	6.0
ПК-АГ	0.25	8	50:50	51296	21.06	5.3

Гидрогели на основе нативного ПК с большим содержанием ионов Ca^{2+} (0.5% масс.), имеют наибольшие значения равновесного модуля сдвига (G_p), что связано с образованием более прочной и устойчивой к приложенным деформациям трехмерной структуры. Введение АГ в гидрогелевую композицию при большом содержании ионов Ca^{2+} (от 0.25 до 0.5% масс.) приводит к уменьшению значений G_p примерно в 2.7-1.6 раза соответственно. Следует отметить, что при снижении концентрации ионов Ca^{2+} от 0.15% до 0.05% масс. введение АГ в гидрогелевую систему, наоборот, приводит к повышению значений G_p по сравнению с однокомпонентной системой ПК- Ca^{2+} примерно в 1.2 и 2 раза соответственно. Это может быть обусловлено как большей вязкостью однокомпонентной системы, что ограничивает доступность карбоксильных групп для катионов Ca^{2+} , так и вкладом в упрочнение гидрогеля ПК-АГ- Ca^{2+} водородных связей и гидрофобных взаимодействий между макромолекулами полисахаридов в дополнение к ионным связям. Повышение концентрации ПК-АГ в гидрогелевой композиции способствует существенному увеличению модуля сдвига гидрогеля, в тоже время размер ячеек после достижения концентрации 4% масс. практически не меняется, однако увеличивается количество сшивок.

Таким образом, варьирование концентрации арабиногалактана и ионов Ca^{2+} значительно расширяет возможности регулирования реологических свойств пектиновых гидрогелей и структурных параметров их полимерных сеток, что крайне важно при получении таких лекарственных форм, как однородные медицинские пленки и инъекционные системы.

Список использованных источников

1. Lianqi Cao, Wei Lu, Analucia Mata, Katsuyoshi Nishinari, Yapeng Fang, Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review // Carbohydrate Polymers.2020. Vol. 242. P. 116389.

2. Мударисова Р.Х., Бадыкова Л.А., Толстикова Т.Г., Александрова Г.П., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Модификация арабиногалактана и его окисленных форм 5-аминосалициловой кислотой // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 10. С. 1721-1724.

© Киселев В.А., Мударисова Р.Х., 2024

УДК 662.741.3.022

Р.Ю. Ковалев

к.ф.-м.н., н.с. ФГБНУ «ФИЦ УУХ СО РАН», Кемерово
Kovaleviuhm@yandex.ru

А.П. Никитин

к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБНУ «ФИЦ УУХ СО РАН», Кемерово
nikitinandrey@yandex.ru

ОБЗОР СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЯХ КУЗНЕЦКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Аннотация: Приведен литературный обзор по содержанию серы в углях Кузнецкого угольного бассейна. Также приведены результаты исследованию содержания сернистых соединений в углях различных марок и содержания трехоксида серы в золах после сгорания.

Ключевые слова: уголь, общая сера, пиритная сера, органическая сера, сульфатная сера.

Введение. В состав глей входит сера, которая является нежелательным элементом во многих технических процессах, например при коксовании или сжигании в котлах ТЭС. Она приводит к химической деструкции внутренней поверхности котлов и печей, а также загрязнению окружающей среды

оксидами переменного состава (SO_x) [1-2]. Сера, содержащаяся в углях (S^d_t) разделяется на органическую серу (S_o), сосредоточенную в органической массе угля, а также пиритную (S_p) и сульфатную (S_s) – в минеральной составляющей [1-4]. Пиритная сера представлена соединениями железа (FeS и FeS_2), а сульфатная сера – различными солями с сернокислым остатком ($CaSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$) [1-3].

Для углей Кузнецкого угольного бассейна содержание серы S^d_t в среднем составляет ~1%, но для углей северной части (Анжерский район) содержание значение S^d_t может достигать 2-6% [5].

Определение общей серы S^d_t проводят по методу Эшка согласно ГОСТ 8606-2015; сульфатной серы S_s – по свойствам сульфатов растворяться в растворах соляной кислоты при кипячении (образующиеся сульфат-ионы осаждают хлоридом бария с дальнейшим гравиметрическим определением серы); пиритной серы S_p – по свойству пирита растворятся в азотной, но не растворятся в соляной кислоте [1, 4]. Органическую серу S_o определяют по разнице вышеописанных значений.

Также для определения форм серы на поверхности углей используют метод РФЭС, например, в работе [6].

Содержание общей и органической серы в углях Кузнецкого угольного бассейна. Согласно результатам исследования [7], в углях южной и центральной части Кузнецкого угольного бассейна содержание S^d_t колеблется от 0.2 до 0.9%. Для углей различных марок можно составить следующую таблицу:

Таблица 1.

Содержание серы в углях Кузнецкого бассейна

Марка	Шахта	S^d_t , %	S_o , %	Литература
Г	ш. Комсомолец, г. Ленинск-Кузнецкий	0.60	0.66	[8]
Г	ш. Большевич, г. Новокузнецк	0.47	0.50	[9]
Г	ш. им. Ленина, г. Междуреченск	0.40	0.25	[10]

Г	ш. Чергинская, г. Белово	0.70	0.29	[10]
Ж	ш. Беловская, м.о. Беловский, с. Каракан	0.58	0.62	[8]
К	ш. Томусинская, г. Междуреченск	0.37	0.41	[8]
К2	ш. Киселевская, г. Киселевск	0.85	0.38	[8]

В работах [8-10] значение S_o представлено от содержания ее в органической массе, а не от содержания в S^d .

Для углей Северной части Кузнецкого угольного бассейна на примере углей марок КЖ, К2 и СС разреза Черниговский (г. Березовский) содержание общей серы варьировалось в 0.25% – 0.60% [11].

В работе [12], определено содержание S_o для углей марки К от 0,52 до 1,69 %, на ее долю приходится от 30 до 49 % от общего содержания серы [12].

Содержание сернистых соединений в углях Кузнецкого угольного бассейна. Согласно [12], для угля марки К, содержание S_p менялось от 50 до 77% в расчете на содержание общей серы, а содержание S_s менялось от 0.01 до 0.03%. Для угля марки Б определено содержание $S_p = 0.4\%$ [1]. Для угля марки Д, определено содержание $S_s = 2.95\%$, содержание летучей серы - 0.8% [4].

Исследование содержания триоксида серы в золах углей Кузнецкого угольного бассейна. В работе [13], экспериментально показано, что содержание ионов SO_3^{2-} в золе мало зависит от процентного содержания S^d углей Кузнецкого угольного бассейна. Так, по результатам работы [14] можно составить таблицу 2:

Таблица 2.

Зависимость содержания SO_3^{2-} -ионов в золе от общей зольности угля

№ п/п	A^d , %	S_{SO_3} , %
1	18.60-23.80	2.23-13.20
2	32.80-37.42	2.00-10.5
3	12.14-15.55	3.84-67.00
4	7.29-8.44	4.95-80.00
5	45.25-48.40	—

Работа была выполнена в рамках государственного задания по проекту № 1022041700072-4.

Список используемых источников

1 Автушевич И.В., Броневец Т.М., Еремин И.В. и др. Аналитическая химия и технический анализ угля. М.: Недра, 1987 336 с.

2 Саранчук В.И., Яценко О.А., Чуищев В.В. Виды серы в угле и коксе: сборник материалов II научно-практической конференции «Донбасс-2020». Донецк: ДонНТУ, 2004 С.437-442.

3 Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: изд-во Харьк. Ун-та, 1960. 372 с.

4 Сарвари С.Р., Лами А. Определение общей влаги и серы в каменном угле месторождения Кузбасс// Academic research in educational sciences. 2023 V. 4, I. 11 97-103.

5. Кизильштейн Л.Я. Генезис серы в углях. Ростов-на-Дону: Из-во Ростовского университета, 1975 г. 200 с.

6. Свинцицкий Д.А., Иванов О.С., Исмагилов З.Р. Изучение форм серы на поверхности углей различной степени метаморфизма методом РФЭС // Углекимия и экология Кузбасса: XII Международный российско-казахстанский симпозиум: Сборник тезисов докладов. Кемерово: Федеральный исследовательский центр угля и углекимии СО РАН, 2023. С. 80.

7. Еремин И.В., Бронец Т.М., Шуляковская Л.В., Тейхман А.Л. Зависимость индекса свободного вспучивания от петрографических характеристик// Химия твердого топлива.1999. №1. С. 13-18.

8. Золотухин Ю.А., Киселев Б.П., Станкевич А.С. Исследование рядовых углей и концентрата ОФ Байдаевская//Кокс и химия.1986. №2. С. 15-16 .

9. Золотухин Ю.А., Киселев Б.П., Олышпнецкий Л.Г., Станкевич А.С. Исследование газовых углей шахты «Большевик» Кузбасса//Кокс и химия. 1986 .№1. С. 4-6.

10. Фролов М.А., Резник Л.А. Сравнительные исследования структурных особенностей углей Донецкого, Кузнецкого и Карагандинского бассейнов методами ИК-спектроскопии и диэлектрических потерь// Химия твердого топлива.1990. №1. С. 3-9.

11. Золотухин Ю.А., Куколев Я.Б., Еремин А.Я., и др. Угли разреза Черниговский - дополнительные ресурсы углей для коксования//Кокс и химия.1984.5. с.3-7.

12. Иванов О.С., Журавлева Н.В., Исмагилов З.Р. Распределение серосодержащих соединений в углях Кузнецкого угольного бассейна // Углекимиия и экология Кузбасса: Сборник тезисов докладов XI Международного Российско-Казахстанского Симпозиума. Кемерово: Федеральный исследовательский центр угля и углекимиия Сибирского отделения Российской академии наук, 2022. С. 101.

13. Добронравов В.Ф., Шикушкина Л.А. Влияние общей серы и карбоната кальция на содержание трехокси серы в золе углей//Химия твердого топлива. 1982 №5. С. 22-25.

14. Нифантов Б. Ф., Потапов В. П., Анфёров Б. А., и др. Угли Кузбасса: химические элементы-примеси и технологии их извлечения при комплексном освоении месторождений. Кемерово: ИУ СО РАН, 2011. 310 с.

© Ковалев Р.Ю., Никитин А.П., 2024

Р.Ю. Ковалев

к.ф.-м.н., н.с. ФГБНУ «ФИЦ УУХ СО РАН», Кемерово
Kovaleviuhm@yandex.ru

А.П. Никитин

к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБНУ «ФИЦ УУХ СО РАН», Кемерово
nikitinandreyp@yandex.ru

РАЗДЕЛЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ НА ФРАКЦИИ

Аннотация: В данной работе показана схема разделения каменноугольных пеков на фракции, показана методика выделения α -фракции и β -фракции. Отработаны методики по выделению γ -фракции.

Ключевые слова: каменноугольный пек, фракционный состав, α -фракция, β -фракция, γ -фракция.

Введение.

Каменноугольный пек-остаток разделения каменноугольной смолы на фракции: легкая фракция до 170°C; фенольная фракция 170-210°C; нафталиновая фракция 210-230°C; поглотительная фракция 230-260°C; антраценовая фракция 260-360°C; пек Т > 360°C. Пек имеет широкое применение в качестве связующего для получения электродов и анодной массы.

Каменноугольный пек-сложная многокомпонентная структура, состоящая из растворимой в гексане и изооктане γ -фракции, нерастворимой в гексане, но растворимой в толуоле и бензоле β -фракции, нерастворимой в толуоле и бензоле α -фракции. Для установления свойств каменноугольных пеков, необходимо исследование свойств каждой его отдельной фракции. По этой причине следует рассмотреть различные способы выделения фракций каменноугольного пека используя свойства различной растворимости.

В работе [1], α -фракцию пека отделяли кипячением в бензоле с последующим фильтрованием. В работе [2], α -фракцию пека отделяли кипячением в толуоле. Фракцию γ + β -отделили от пека экстрагированием с помощью толуола [3-4]. Фракцию β -

отдели от $\gamma+\beta$ -фракции методом осаждения в гексане [1]. В работе [2], β -фракцию получали методом осаждения в н-гептане.

Осаждением с помощью н-гексана выделялась β -фракция из толуольного экстракта ($\gamma+\beta$ -фракция) [3-4]. Для осаждения β -фракции использовалась ультразвуковая обработка толуольного экстракта [3-4].

В данной работе показаны результаты по разработке методик разделения каменноугольных пеков на фракции α, β, γ .

Экспериментальная часть.

1. *Выделение α и β -фракций.* В данной работе предложена следующая схема разделения каменноугольных пеков на γ, β и α -фракции.



Рисунок 1 Схема разделения каменноугольных пеков на фракции

Навеска пекa растворялась в толуоле (1 г : 12 мл толуола) и кипятилась в течение 1 часа. Далее смесь проходила фильтрацию для отделения α -фракции. Выделенная α -фракция оставалась на фильтрах, $\gamma+\beta$ -фракция проходила через фильтры в колбу Бунзена. Фильтрование сопровождалось промывкой горячим толуолом оставшейся на фильтрах α -фракции. Тoluольный экстракт в виде $\gamma+\beta$ -фракция отделялся от толуола с помощью

роторного испарителя. Для получения β -фракции к экстракту добавлялся бензол 1 мл и гексан (1 г : 100 мл) и данная смесь оставлялась на 24 часа для осаждения. β -фракция осаждалась в виде хлопьевидного осадка коричневого цвета. Далее проводилась фильтрация для отделения β -фракции, с последующей промывкой от остатков γ -фракции горячим гексаном (промывка проводилась 2-3 раза). Оставшаяся на фильтрах β -фракция сушилась при $T=50^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Данная методика выделения β -фракции использовалась при выделении ее из пеков различных категорий [5]. Было установлено в работе [5], что максимальный выход β -фракции характерен для пеков категории В, для пеков других категорий часть β -фракции растворялась в бензол-гексановой смеси и проходила через фильтры. Для отделения γ -фракции от остатков β -фракции предложен метод растворения и осаждения гексанового экстракта в изооктане.

2. *Выделение γ -фракции.* Для низкотемпературного пека ($T_p=50^{\circ}\text{C}$) методом кипячения в толуоле отделяли $\gamma+\beta$ -фракцию. Навеска $\gamma+\beta$ -фракции заливалась гексаном в соотношении 1г:100 мл и оставлялась на сутки, γ -фракция представлена в виде гексанового раствора желтого цвета. Выход γ -фракции -7% от массы навески $\gamma+\beta$.

Для эффективности отделения γ -фракции предложен метод кипячения (1 г: 75 мл) толуольного экстракта того же самого пека в гептане в течение 2-х часов. Кипячение проводили 2 раза, выход γ -фракции 45,8%. При кипячении в гексане (1 г: 50 мл) выход γ -фракции 48%. Отстаивание в гексане (1 г: 100 мл) в течение суток и дальнейшее кипячение в гептане (1 г: 100 мл) –3 раза, приводило к увеличению выхода γ -фракции -52%.

При кипячении в петролейном эфире в течение 1 часа, выход γ -фракции -50%. При отстаивании в гексане (1 г:800 мл, эксперимент повторялся 2 раза) в течение 1-го суток, и дальнейшем кипячении в петролейном эфире, выход γ -фракции -52%. При кипячении в гексане (1 г:100 мл), в течение 1- часа, выход γ -фракции-51%.

Полученные описанными методами продукты полученные путем отделения γ -фракции от толуольного экстракта хоть и

является по определению β -фракции, но при визуальном осмотре отличался от образцов, полученных в работе методом осаждения [5]. Полученное вещество было представлено в виде пластичного вещества черного цвета. Можно предположить, что при нагревании происходит обугливание β -фракции.

Работа выполнена на оборудовании Лаборатории термических превращений угля ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>

Список используемых источников

1. Surygała J., Sliwka E., Machnikowski J. Chemical structure of asphaltene obtained from the pyrolysis and extraction of Polish low rank coals // Fuel. 1990. V. 69, Issue 7. Pp. 896-897

2. Chen C., Gao J.-S., Yan Y.-J. Original preasphaltenes and asphaltene in coals // Fuel Processing Technology. 1998. V. 55, Issue 2. P. 143-151

3. Созинов С.А., Сотникова Л.В., Попова А.Н., Исмагилов З.Р. Исследование асфальтенов каменноугольного пека в качестве прекурсоров для получения углеграфитовых наноструктурированных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27, № 6. С. 651-655.

4. Созинов С.А., Лырщиков С.Ю., Малышева В.Ю., и др. Исследование молекулярной структуры гексан-нерастворимых асфальтенов каменноугольного пека // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27, № 6. С. 643-650.

5. Ковалев Р.Ю., Гаврилюк О.М., Никитин А.П. Сравнительный анализ промышленных образцов пеков и выделение из них А и В-фракций // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. С. 361-363.

© Ковалев Р.Ю., Никитин А.П., 2024

Н.А. Козырев

студент 6 г.о. МГУ, г. Москва
n.kozyrev99@gmail.com

Н.Л. Клячко

профессор, доктор хим. наук, зав. лабораторией МГУ, г. Москва
nklyachko@gmail.com

А.В. Лопухов

ст. преп., канд. хим. наук МГУ, г. Москва
day.of.detox@gmail.com

БИОСОВМЕСТИМЫЕ КАТИОННЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ГЕНОВ В КЛЕТКИ

Аннотация: Синтезированы и охарактеризованы катионные блок-сополимеры на основе полиэтиленгликоля (PEG) и полиаспартамида (pAsp) или полиглутамида (pGlu), модифицированные аминами различной структуры. Оценена трансфекция с помощью плазмиды, кодирующей зеленый флуоресцирующий белок, в составе полиплексов с синтезированными блок-сополимерами. Изучена адресная доставка в нейрональные клетки с помощью конъюгации с дофамином, нацеленным на дофаминовый рецептор.

Ключевые слова: трансфекция, PEG-b-pAsp, дофамин, спермин, спермидин, диэтилентриамин (DET)

Генная терапия подразумевает под собой использование нуклеиновых кислот для лечения заболеваний человека. Ее можно определить как совокупность подходов, влияющих на экспрессию генов или исправляющих дефектные гены путём введения нуклеиновых кислот в клетки. В основе лечения лежит то, что, недостаток отдельных белков в тканях организма можно исправить, введя гены, которые их кодируют. Применение нуклеиновых кислот, а не самих белков обусловлено тем, что вторые провоцируют сильный иммунный ответ. Особый интерес представляет генотерапия мозга, как потенциальный способ лечения ряда нейродегенеративных заболеваний [1].

На пути генетического материала в клетку существует большое количество препятствий, которые служат защитой для организма. По этой причине вопрос о выборе системы доставки имеет огромное значение в генной терапии.

Катионные полимеры представляют собой разновидность невирусных векторов. Они эффективно связывают нуклеиновые кислоты, конденсируя их в наночастицы, благодаря электростатическим взаимодействиям [2].

Для адресной доставки к нейрональным клеткам можно использовать модификации с помощью дофамина, лиганда, нацеленного на дофаминовый рецептор, экспрессирующийся на поверхности клеток [3].

Целью данной работы является синтез и характеристика ряда блок-сополимеров на основе блоков полиэтиленгликоля и полиаспартамида или полиглутамида, модифицированных аминами различной структуры, изучение их эффективности как векторов для доставки нуклеиновых кислот, а также возможности нацеливания на нейрональные клетки.

Были синтезированы и охарактеризованы блок-сополимеры различной структуры на основе полиэтиленгликоля и модифицированных полиаспартамида или полиглутамида. При этом степени полимеризации блоков полиаспартамида и полиглутамида составил 62 и 55 соответственно.

Была изучена цитотоксичность синтезированных полимеров по отношению к клеточным линиям эмбриональных почек человека HEK 293 и нейробластомы SH-SY5Y. Было продемонстрировано, что полимеры с блоком поласпартамида обладают меньшей цитотоксичностью, чем полимеры с блоком полиглутамида, а наиболее биосовместимым является полимер состава $N_3\text{-PEG}_{114}\text{-b-pAsp(DET)}_{62}$, параметр IC_{50} составил для него 66.9 ± 8.4 и 38.8 ± 6.2 мкМ по отношению к клеточным линиям HEK 293 и SH-SY5Y соответственно.

Для изучения эффективности трансфекции клеток с помощью полиплексов на основе синтезированных полимеров был выбран ген, кодирующий зеленый флуоресцирующий белок, встроенный в плазмиду pTurboGFP-C.

Для полимера состава N_3 -PEG₁₁₄-b-pAsp(DET)₆₂ было подобрано оптимально соотношение числа первичных аминогрупп полимера к числу ортоэфирных групп нуклеиновой кислоты (N/P). Для этого проводили трансфекцию клеток культуры НЕК 293 полиплексами состава pTurboGFP-C/ N_3 -PEG₁₁₄-b-pAsp(DET)₆₂ при разном соотношении N/P. Эффективность трансфекции определяли с помощью анализа удельной флуоресценции лизата. Было обнаружено, что оптимально соотношение для эффективной трансфекции составляет 20-30 (рис. 1).

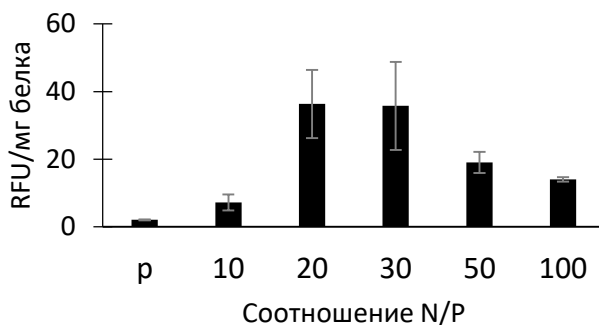


Рисунок 1. Удельная флуоресценция лизата клеток НЕК 293, нормированная на содержание общего белка, после инкубации с полиплексами состава pTurboGFP-C/ N_3 -PEG₁₁₄-b-pAsp(DET)₆₂, приготовленными при разном соотношении N/P.

Для оценки влияние конъюгации полимера с нацеливающим лигандом был получен нацеленный на дофаминовый рецептор полимер состава Dop-PEG₁₁₉-b-pAsp(DET)₆₂. Конъюгация с дофамином проводилась с помощью реакции Cu(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения по азидной группе. Анализ эффективности проводили с помощью проточной цитометрии. Было обнаружено, что при трансфекции клеток линии SH-SY5Y с полиплексами на основе полимеров, модифицированных дофамином, эффективность возрастает в 1,75 раз.

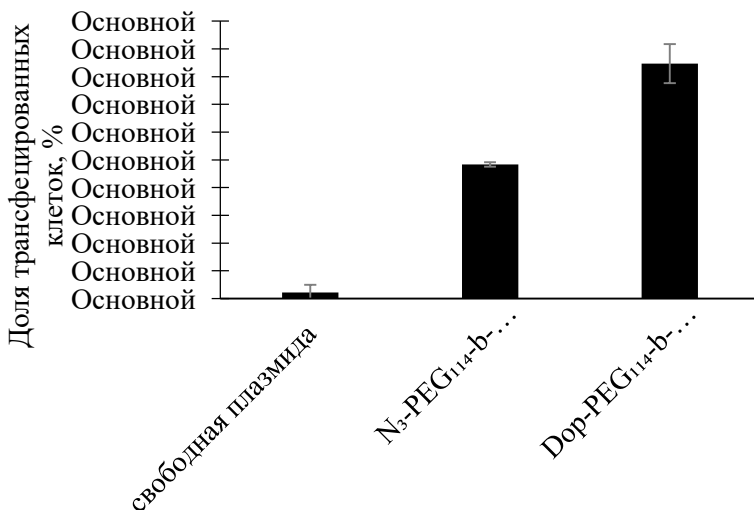


Рисунок 2. Результаты проточной цитометрии для определения эффективности введения гена GFP в клетки линии SH-SY5Y полиплексами состава рTurboGFP-C/блок-сополимер, приготовленными при соотношении N/P = 30.

Список использованных источников

1. Aranha H., Vega-Mercado H. Handbook of Cell and Gene Therapy; From Proof-of-Concept through Manufacturing to Commercialization. 2023. P. 372.
2. Ramamoorth M., Narvekar A. Non viral vectors in gene therapy - An overview // Journal of Clinical and Diagnostic Research. 2015. Vol. 9. № 1. P. GE01–GE06.
3. Shioda N., Yabuki Y., Wang Y., Uchigashima M., Hikida T., Sasaoka T., Endocytosis following dopamine D₂ receptor activation is critical for neuronal activity and dendritic spine formation via Rabex-5/PDGFRβ signaling in striatopallidal medium spiny neurons // Molecular Psychiatry. 2017. V. 22. № 8. P. 1205–1222. Key words: transfection, PEG-b-pAsp, dopamine, spermine, spermidine, diethylenetriamine (DET).

В.А. Кочеткова

аспирант РГУНГ (НИУ) имени И.М. Губкина, г.Москва
azazaz.j@yandex.ru

В.К. Королев

аспирант РГУНГ (НИУ) имени И.М. Губкина, г.Москва
2vitkorolev99@yandex.ru

А.С. Курносов

аспирант, м.н.с., ИБХФ имени Н.М. Эмануэля РАН, г.Москва
kurnosovalexandr@yandex.ru

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Аннотация: апробированы в качестве сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов ультраволокнистые биополимерные материалы на основе полилактида (ПЛА), модифицированного различными добавками.

Ключевые слова: ультраволокнистые биополимерные материалы (УВБМ), электроформование, биополимерный раствор, полилактид (ПЛА), сорбент, озонид триглицерида олеиновой кислоты (ОТОК), полиэтиленгликоль (ПЭГ), асфальтены.

В данной работе предложены в качестве сорбентов для ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов модифицированные УВБМ на основе ПЛА.

Известно, что в России для этой цели наиболее часто используются полимерные сорбенты, а также гранулированные и пылевидные сорбенты: уголь, золошлаковая крошка, различные глинистые материалы, древесная пыль и рисовая шелуха. Указанные сорбенты отличаются относительной дешевизной, относительно невысокими сорбционными свойствами.

Получение экспериментальных образцов УВБМ проводилось из раствора ПЛА (NatureWorks® Ingeo™ 3801X Injection Grade PLA, мол.масса: $1,9 \times 10^5$ г/моль), содержащего ряд добавок (ПЭГ

с мол, массой 600 и 1000, ОТОК, асфальтены) различной концентрации на однокapиллярной лабораторной установке по электроформованию волокон (ЭВМ-1, ИБХФ им. Н.М.Эммануэля РАН) со следующими технологическими параметрами: диаметр капилляра – 0,1 мм, напряжение электрического тока 15 кВ, расстояние между электродами 18 см, электропроводность раствора – 10 мкСм/см [1,2]. Параметры электроформования влияют на толщину и количество образующихся струй. Более тонкая струя раствора под действием электростатической силы сильнее вытягивается и возможно формирование волокон наноразмерного диапазона.

В процессе электростатического вытягивания полимерная струя претерпевала ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне.

Полученные струи отверждались за счет испарения растворителя, превращаясь в волокна, образуя сорбционный ультраволокнистый материал. В результате получали УВБМ на основе чистого ПЛА и его модификацией (Рис.1) [1].

Модифицирование ПЛА низкомолекулярным веществом ОТОК дает возможность получения сорбционных УВБМ с высокой влагоемкостью. Модифицирование ПЭГ незначительно увеличивает нефтеемкость УВБМ по сравнению с известным сорбентом на основе чистого ПЛА (табл.). Модифицированные УВБМ обладают улучшенными характеристиками по сравнению с УВБМ на основе чистого ПЛА (Рис. 2). Анализ полученных данных показал, что добавки увеличивают пористость волокон и улучшают сорбционные характеристики.



Рисунок 1 — Образец УВБМ

Таблица 1

Результаты эксперимента

№	Сорбент	Результаты		Степень извлечения, %	Характеристика
		Нефтеемкость, г/г			
		Западно-Сибирская нефть	Фракция 120-180		
1	Чистый ПЛА 14%	20,45	28,10	100	Многоразовый, биоразлагаемый, экологическая безопасность.
2	ПЛА/5%ПЭГ 600	23,47	30,51		
3	ПЛА/5%ПЭГ 1000	23,50	30,40		
4	ПЛА/3% ОТОК	-	16,20		

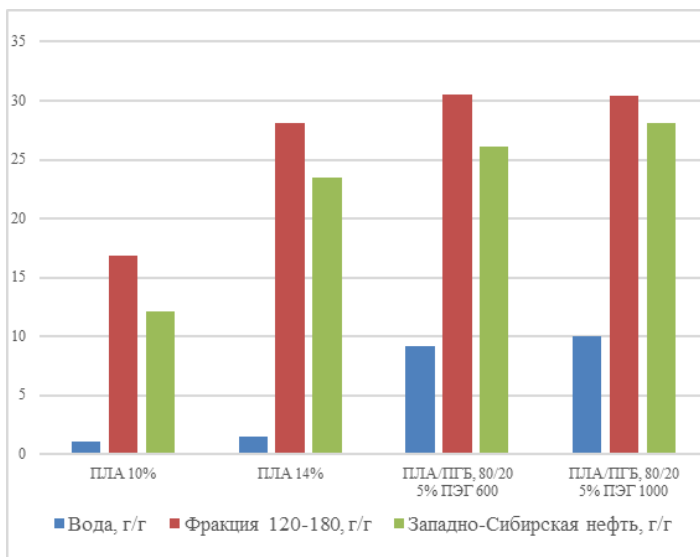


Рисунок 2 — Сорбционные характеристики образцов УВБМ

В настоящей работе установлены предпосылки по применению ультраволокнистых нетканых материалов в качестве сорбентов, в перспективе будут подолжены работы по модифицированию биополимеров типа экологичного и биоразлагаемого ПЛА асфальтенами.

Список использованных источников

1. Кочеткова В.А., Сафиева Р.З., Ольхов А.А., Станишевский Я.М., Ультраволокнистые биополимерные материалы на основе полилактида и озонида //Труды российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, 1 (314), 2024, 98-107.
2. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Самойлов Н.А., Ищенко А.А., Берлин А.А. Биодegradуемый сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения // Патент RU 2714079 С1. – Оpubл. 11.02.2020.

© Кочеткова В.А., Королев В.К., Курносков А.С., 2024

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОКСИМЕТИЛУРАЦИЛА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

Аннотация: Методами УФ- и ИК-спектроскопии исследованы комплексные соединения оксиметилурацила с α -, β - и γ -циклодекстринами. Определены их составы, константы устойчивости и термодинамические параметры комплексообразования. На примере комплекса оксиметилурацила с β -циклодекстрином исследована противоязвенная активность рассматриваемых комплексных соединений.

Ключевые слова: оксиметилурацил, циклодекстрины, комплексообразование, противоязвенная активность.

Известно, что оксиметилурацил (ОМУ) обладает разными видами биологической активности и малой токсичностью. Однако данное соединение плохо растворяется в воде и имеет ряд побочных действий, что ограничивает возможность его использования в медицине. Решением этой проблемы может стать комплексообразование оксиметилурацила с циклодекстринами (ЦД) [1-3].

Методом УФ-спектроскопии установлено, что в интервале температур 296 – 321 К в разбавленных водных растворах ОМУ образует устойчивые комплексные соединения с α - (I), β - (II) и γ - (III) ЦД (константы равновесия $K \sim 10^3 \div 10^4$ л/моль). Изучено влияние температуры на устойчивость образующихся соединений и определены термодинамические параметры комплексообразования.

О взаимодействии оксиметилурацила с ЦД свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии. Спектр исходного ОМУ характеризуется полосами поглощения в области $1712 - 122 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям связей пиримидинового кольца и деформационным колебаниям метильной группы. В области $3280 - 2790 \text{ см}^{-1}$ наблюдается

уширенная полоса поглощения валентных колебаний N – H и O – H связей. В ИК-спектрах ЦД стоит выделить полосы валентных колебаний гидроксильных групп и связей C – O фрагмента C – OH, способных участвовать в комплексообразовании с оксиметилурацилом (α -ЦД: 3356 и 1026 см^{-1} ; β -ЦД: 3361 и 1031 см^{-1} ; γ -ЦД: 3310 и 1018 см^{-1}). В спектрах комплексов I–III наблюдается смещение данных полос на 7–38 и 2–7 см^{-1} , соответственно. Полосы, отвечающие валентным колебаниям карбонильных групп молекулы ОМУ, в комплексных соединениях I–III смещаются на 6–12 см^{-1} . Данные изменения в спектрах вызваны появлением межмолекулярных водородных связей при взаимодействии оксиметилурацила с α -, β - и γ -циклодекстринами.

Фармакологическими исследованиями (на моделях ацетилсалициловой и гистаминовой язв) установлено, что комплекс оксиметилурацила с β -циклодекстрином в дозе 50 мг/кг проявляет выраженную противоязвенную активность по сравнению с контролем и примерно такую же активность как у препарата сравнения (карбенексолон) в дозе 100 мг/кг.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Список использованных источников

1. Jansook, P., Ogawa, N., Loftsson, T. // *Int. J. Pharm.* 2018. Vol. 535. No. 1. Pp. 272–284.
2. Ibrakova, N.F., Kutlugildina, G.G., Zimin, Yu.S. // *Periodico Tche Quimica*. 2020. Vol. 17. No. 36. Pp. 302–314.
3. Borisova, N.S., Gimadieva, A.R., Zimin, Yu.S., Murzakova, L.I. *BIO Web of Conferences* 2023, 65.

© Латыпова А.Р., 2024

А.А. Масенков

Студент УУНиТ, г. Уфа

Э.Т. Ямансарова

доцент, канд. хим. наук УУНиТ, г. Уфа

anny_sl@mail.ru

О.Б. Зворыгина

доцент, канд. хим. наук УГНТУ, г. Уфа

ПОИСК СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАМ

Аннотация: проведен сравнительный анализ сорбционных свойств по отношению к нефти и нефтепродуктам, плавучести и водопоглощению материалов на основе лузги подсолнечника и шелухи гречихи, полученных в разных условиях. Выявлено, что максимальными поглощающими свойствами обладает лузга подсолнечника, подвергнутая замораживанию и последующей обработке разбавленным раствором щелочи.

Ключевые слова: лузга подсолнечника, шелуха гречихи, нефтепоглощение.

Одной из экологических проблем, требующих в последнее десятилетие кардинального решения, является необходимость ликвидации разливов нефти при добыче, транспортировке, складировании и потреблении нефтепродуктов.

Причем эта проблема имеет два направления – загрязнение почвы, прилегающей к месторождениям, трубопроводам, нефтехранилищам и разливы на поверхности водоемов и загрязнение подземных вод. Причем, очистка от поверхностных загрязнений - рекультивация и ремедиация почвы – это отдельная отрасль экологической науки, требующая специальных подходов.

Для удаления нефти и нефтепродуктов из водной среды широко используются сорбционные технологии. Основными требованиями, предъявляемым к нефтяному сорбенту для очистки природных вод, является высокая эффективность сорбции, хорошая плавучесть при низкой водопоглощающей способности, возможность последующей регенерации или утилизации, дешевизна получения.

В этой связи следует обратить внимание на возобновляемые ресурсы – отходы переработки растительного сырья, образующиеся в легкой промышленности и агропромышленном комплексе. Например, от трети до половины образовавшегося количества соломы запахивается обратно в землю для восстановления ее плодородия. Это значит, что с полей, в том или ином виде, вывозится на хранение и переработку, как минимум 20 млн. т соломы.

Целью данной работы является сравнительная оценка сорбционных свойств и перспективности использования вторичных продуктов растениеводства в качестве основы при получении нефтяных сорбентов.

Объектами исследования являлись лузга подсолнечника и шелуха гречки, подверженные различной модификации. Лузгу, и шелуху подвергали замораживанию, кислотной и/или щелочной обработке.

Отходы переработки растительного сырья в зависимости от вида, сильно различаются по компонентному составу – содержание пигментов, лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы. Общим для продуктов переработки травянистых растений является содержание пентозанов наряду с целлюлозой компонентной. Поэтому модификацию во всех вариантах проводили по следующей схеме:

1. Промывка размельченного сырья водой с последующим замораживанием сырья при $-15 - 18^{\circ}\text{C}$.
2. Размораживание горячей водой.
3. Последовательная обработка разбавленными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, либо, только гидроксидом натрия.

На каждом этапе обработки определяли поглотительную способность материалов по отношению к нефти и нефтепродуктам. Результаты определения свойств сведены в таблицу 1.

Из таблицы видно, что наибольшей степенью извлечения нефтепродуктов из воды является лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке. Степень извлечения загрязнения составила 77,5%. Однако, принимая во внимание ее достаточно высокое водопоглощение, стоит обратить внимание на сорбционные свойства промытой шелухи гречихи, имеющей достаточно высокую статическую емкость и степень извлечения при небольшом водопоглощении, а, следовательно, лучшей плавучести.

Таблица 1 - Сравнительный анализ физических и адсорбционных характеристик вторичного растительного сырья

Наименование сорбента	Насыпная плотность, г/см ³	Суммарный объем пор, см ³ /г	Водопоглощение, %	Степень извлечения загрязнителя из воды, %
Лузга подсолнечника	0,315	1,27	92	51,4
Шелуха гречихи	0,293	1,04	117	67,6
Лузга подсолнечника, подвергнутая низко-температурной обработке	0,172	3,82	320	77,5
Шелуха гречихи, подвергнутая низко-температурной обработке	0,216	3,50	264	57,1
Кислотно-щелочная лузга подсолнечника	0,237	3,11	135	23,4
Кислотно-щелочная шелуха гречихи	0,265	3,14	197	56,2

Возможно, для более полного удаления нефтезагрязнения необходима повторная обработка водоема. По экономическому эффекту использование промытой лузги подсолнечника может оказаться выше.

© Масенков А.А., Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б., 2024

И.Г. Миндигулов

студент, г. Уфа

mindigulov2002@gmail.com

А.Б. Глазырин

канд.техн.наук, доц. УУНиТ, г. Уфа

glaab@inbox.ru

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЮМИНОФОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Аннотация: Изучены свойства полимерных материалов на основе пластифицированного ПВХ, содержащих люминофоры на основе алюмината стронция с различным спектром свечения.

Ключевые слова: пластифицированный поливинилхлорид, люминофоры, термостабильность, реологические свойства.

Получены образцы люминофорных материалов на основе пластифицированного ПВХ различного состава, содержащие от 10 до 40 масс.% люминофоров с разным спектром и продолжительностью свечения на основе алюмината стронция, допированного оксидами европия и диспрозия (SrAl_2O_4 : Eu, Dy).

Методом термогравиметрического анализа показано, что изученные люминофоры обладают достаточно высокой термостабильностью и устойчивы при температурах до 180°C, соответствующих условиям переработки ПВХ-композиций.

Методом «конго-красный» выявлено увеличение времени термостабильности ПВХ в присутствии люминофоров, что может указывать на их определенное стабилизирующее действие, связанное с подавлением реакции дегидрохлорирования полимера.

Предложен эффективный стабилизатор для использования в составе люминофорных ПВХ-композиций, который позволяет сохранять устойчивость полимерного материала при переработке в течение более 60 мин.

Изучение реологических свойств ПВХ-композиций с различным содержанием люминофора показало, что текучесть

полимерного расплава зависит от типа люминофора и снижается с увеличением количества люминофора в композиции.

Показано, что путем изменения содержания пластификатора в ПВХ-композите от 40 до 100 м.ч./100 м.ч. ПВХ, могут быть получены образцы люминофорных материалов с различными физико-механическими свойствами: от мягких и эластичных - до твердых и жестких.

Проведены испытания образцов люминофорных ПВХ-материалов при экспозиции в условиях естественного освещения. Визуальная оценка показала, что люминофорные свойства полимерного материала определяются свойствами люминофора и его содержанием в полимере. Проведена сравнительная оценка люминофорных свойств полученных ПВХ-материалов по интенсивности и продолжительности свечения.

Полученные образцы люминофорных ПВХ-материалов с различным комплексом механических и люминофорных свойств рекомендованы для дальнейших испытаний в качестве элементов дорожной разметки и предупреждающих знаков.

Список использованных источников

1. Глазырин А.Б. Изучение влияния люминофоров на термическую устойчивость ПВХ-материалов / Актуальные вопросы современного материаловедения: Материалы X Международной молодежной научно-практической конференции – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2023. – С. 62-66.

2. Глазырин А.Б. Разработка полимерных люминофорных материалов на основе поливинилхлорида // Материалы IX Международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения - Уфа: РИЦ БашГУ, 2022. - С. 48-49.

© Миндигулов И.И., Глазырин А.Б., 2024

С.Ф. Мирзаахмедов

студент УУНиТ, г. Уфа

Э.Т. Ямансарова

доцент, канд. хим. наук УУНиТ, г. Уфа

anny_sl@mail.ru

О.Б. Зворыгина

доцент, канд. хим. наук УГНТУ, г. Уфа

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Аннотация: работа выполнялась с целью оценки природы фосфатных групп модифицированной целлюлозы для последующего использования в качестве загущающей или гелеобразующей добавки в разных отраслях технологии. Показано, что фосфаты целлюлозы сильно набухают в воде и растворах солей, склонность к набуханию, гелеобразованию и растворимость зависят от содержания фосфора и степени замещенности фосфатных групп

Ключевые слова: фосфорнокислые эфиры микрокристаллической целлюлозы, гелеобразование, набухание.

Известно, что для придания волокнам из целлюлозы негорючих свойств их переводят в эфиры ортофосфорной кислоты. Эти свойства фосфатов могут быть востребованы в разных областях – от буровых технологий до медицины и фармакологии. В связи с этим целью данной работы являлось исследование природы фосфатных групп, вводимых в молекулу крахмала или целлюлозы и влияние этого фактора на набухание и гелеобразующую способность полученных эфиров.

Синтез осуществляли по методике, описанной в [1], путем добавления полисахарида в расплав фосфолирующей смеси, состоящей из дигидрофосфата натрия и мочевины при различном их соотношении. Реакционную массу выдерживали полчаса при температуре расплава, после чего сушили и термостатировали при 140-145°C в течение 3 часов.

Количество общего фосфора определяли по остаточной концентрации фосфата в реакционной массе колориметрически. Содержание связанного фосфора устанавливали сжиганием образца модифицированного полисахарида при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ аналогичным образом [2]. Кислотность фосфатов и характер фосфатных групп определяли потенциометрическим титрованием на фоне постоянной ионной силы 0,05 (NaCl). Кислотность фосфатных групп pK_1 и pK_2 рассчитывали по линеаризованным кривым титрования исходя из уравнения Гендерсона – Хассельбаха. Набухание изучали гравиметрически в воде, 10%-ном растворе хлористого натрия и 10%-ном растворе хлористого кальция. Данные опытов приведены в таблице.

Исходя из данных эксперимента (таблица) количество связанного фосфора (P) в несколько раз меньше общего фосфора (Sp). Это связано, по-видимому, с тем, что образующиеся при фосфорилировании эфиры при выделении представляют собой гелеобразные субстанции. В связи с чем весьма значительное количество неорганического фосфата вовлекается в дисперсионную фазу геля в виде дисперсионной среды. При прокаливании дисперсная среда выпотевает, а озолению подвергается только фосфат целлюлозы.

Кривые титрования синтезированных фосфатов в основном имели 2 скачка титрования – с содержанием фосфата 1.0 – 1.9 ммоль/г – примерно в одинаковых областях pH: 1 скачок – близкий к кислой области, а 2 скачок – в области слабокислых и нейтральных значений pH, это говорит о том, в этом случае, что образуются преимущественно замещенные эфиры целлюлозы. Одна точка эквивалентности на кривой титрования образца 3 указывает на наличие двух-, а, возможно, и трехзамещенных фосфатных групп

Таким образом, результаты потенциометрического титрования свидетельствуют о разном характере эфирных групп, содержание которых зависит от соотношения реагентов в реакционной смеси. Поэтому можно предположить, что стабилизация пространственной структуре происходит либо за счет образования межмолекулярных водородных (однозамещенные эфиры), либо за счет ковалентных сложноэфирных (двух- и трехзамещенные эфиры) групп.

Таблица 1

Зависимость свойств фосфатов целлюлозы от условий
фосфорилирования

Образец	1	2	3	4
Состав реакционной массы*	1:0.5:0.5	1:1:1	1:1:2	1:2:2
Ср, ммоль/г	3.4	4.9	5.8	8.0
Р, ммоль/г	0.4	1.0	1.4	1.9
рК ₁	6.03	5.96	6.71	5.63
рК ₂	6.43	6.31	-	6.12
Набухание в Н ₂ О β, г/г	0.60	0.49	1.23	0.30
Гелеобразование в 10%-ном р-ре СаСl ₂ , г/г	0.79	0.61	1.32	0.54
Гелеобразование в 10% NaCl, г/г	0.85	высокая вязкость	высокая вязкость	0.30

*Состав фосфорилирующей смеси (мольное соотношение) в пересчете на 1 глюкопиранозное звено (ГПЗ : NaH₂PO₄ : NH₂CONH₂)

Из таблицы также видно, что с увеличением содержания связанного фосфора увеличивается склонность к набуханию полученных фосфатов как в воде, так и в растворах солей. Причём в хлористом натрия 3 и 4 образцы с содержанием фосфора 1.4 и 1.9 ммоль/г соответственно образуют высоковязкие растворы. По-видимому, это связано с тем, что при набухании в NaCl во внутренней полости происходит внедрение больших по объему ионов натрия, что приводит к ослаблению сил когезии между макромолекулами и первичное гелеобразование переходит в растворение с образованием высоковязкого раствора. С другой стороны, это наблюдается для образцов, которые получали при двухмольном избытке карбамида. Из литературных данных известно, что при этом будет идти этерификация гидроксильных групп целлюлозы карбамидными группами, которые также будут вносить свой вклад в уменьшении плотности упаковки кристаллов МКЦ.

При проведении набухания в растворе CaCl_2 все образцы формировали гелевые структуры, причём большей склонностью к гелеобразованию, как и в других средах, отличается 4 образец с максимальным содержанием фосфора.

Таким образом, из микрокристаллической целлюлозы действием дигидрофосфата натрия в присутствии карбамида при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ с последующим прокаливанием при 145°C получены фосфаты целлюлозы с содержанием фосфора $0,4\text{--}1,9$ ммоль/г. Установлено, что характер фосфатных групп зависит от соотношения реагентов фосфорилирования. Эквимолярное количество дигидрофосфата натрия и карбамида приводит к образованию однозамещенных эфиров, а двухкратный избыток – к двузамещенным эфирам. Склонность к набуханию и гелеобразованию определяются содержанием связанного фосфора и природой фосфатных групп. Наибольшее набухание и содержание гель-фракции (1.32 и 85% соответственно) наблюдается для фосфата с максимальным количеством фосфора 1.9 ммоль/г и содержащего преимущественно дизамещенные фосфатные группы.

Список использованных источников

1. Терегулов И.У., Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б. Перспектива использования фосфатов целлюлозы в технологиях нефтедобычи // В сборнике: Актуальные вопросы современного материаловедения. Материалы X Международной молодежной научно-практической конференции. Отв. редактор А.А. Мухамедзянова. Уфа, 2023. С. 191-193.

2. Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б., Терегулов И.У., Бобырь С.П. Сорбционные свойства фосфатов крахмала и целлюлозы по отношению к нефтепродуктам // В сборнике: Актуальные вопросы современного материаловедения. Материалы IX Международной молодежной научно-практической конференции. Отв. редактор А.А. Мухамедзянова. Уфа, 2022. С. 192-195.

© Мирзаахмедов С.Ф., Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б., 2024

А.А. Мухамедьянов

студент УУНиТ, г. Уфа

mukhamedyanov.aibula@gmail.com

Э.Р. Каримова

канд. техн. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа

elza-karimova@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАЛЬНЫХ ШАРИКАХ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Аннотация: Исследованы трибологические характеристики ряда смазочных материалов на стальных шариках различных производителей.

Ключевые слова: смазочные материалы, трибологические характеристики, шарики стальные.

Для изучения трибологических свойств смазочных материалов нами были измерены такие показатели масла как критическая нагрузка сваривания и диаметр пятна износа.

Исследование проводили по стандартным методикам на стальных шариках различных производителей. Результаты были воспроизводимы в пределах ошибки на стальных шариках одного партии. Однако, наблюдались различия в результатах измерений при постоянных температурах, нагрузках и составах смазочных материалов при использовании шариков различных производителей. Для шариков дополнительно были определены твердость и химический состав. Различия в составе и характеристиках материалов для испытаний оставались в пределах допустимых норм.

Таким образом, для определения трибологических характеристик смазочных материалов не маловажным является выбор образцов стальных шариков, на которых проводятся испытания.

© Мухамедьянов А.А., Каримова Э.Р., 2024

А.А. Мухамедьянов
студент УУНиТ, г. Уфа
muhaibulat@mail.ru

Э.Р. Каримова
канд. техн. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа
elza-karimova@mail.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ОРУЖЕЙНЫХ МАСЕЛ

Аннотация: в работе представлены результаты сравнительный анализ защитных, трибологических и чистящих свойств отечественных и зарубежных ружейных масел.

Ключевые слова: ружейные масла, защитная способность, трибологические характеристики, чистящие свойства.

Ружейные масла и смазки представляют собой консервационные материалы, предназначенные для очистки, смазки и защиты от коррозии деталей, узлов и механизмов стрелкового и артиллерийского оружия [1].

В последнее время имеется огромное количество масел и специальных средств защиты оружия, отличающиеся по физико-химическим свойствам, техническим и эксплуатационным характеристикам и стоимости.

Целью данной работы являлся сравнительный анализ характеристик ряда ружейных масел для определения конкурентоспособности масла Росойл-РЖ.

В задачи исследования входило определение:

- Защитной способности;
- Трибологических характеристик;
- Чистящих свойств.

Для проведения сравнительных лабораторных испытаний были выбраны лучшие импортные универсальные смазочные материалы (УСМ) для многоцелевого применения в том числе для ухода за стрелковым оружием и отечественные ружейные масла.

Ускоренные испытания защитной способности СМ проводили по ISO 9227:2017 в камере соляного тумана КСТ-2.

Результаты ускоренных испытаний защитной способности СМ при воздействии нейтрального соляного тумана в течении 7 часов представлены на рис. 1. и в табл. 1.

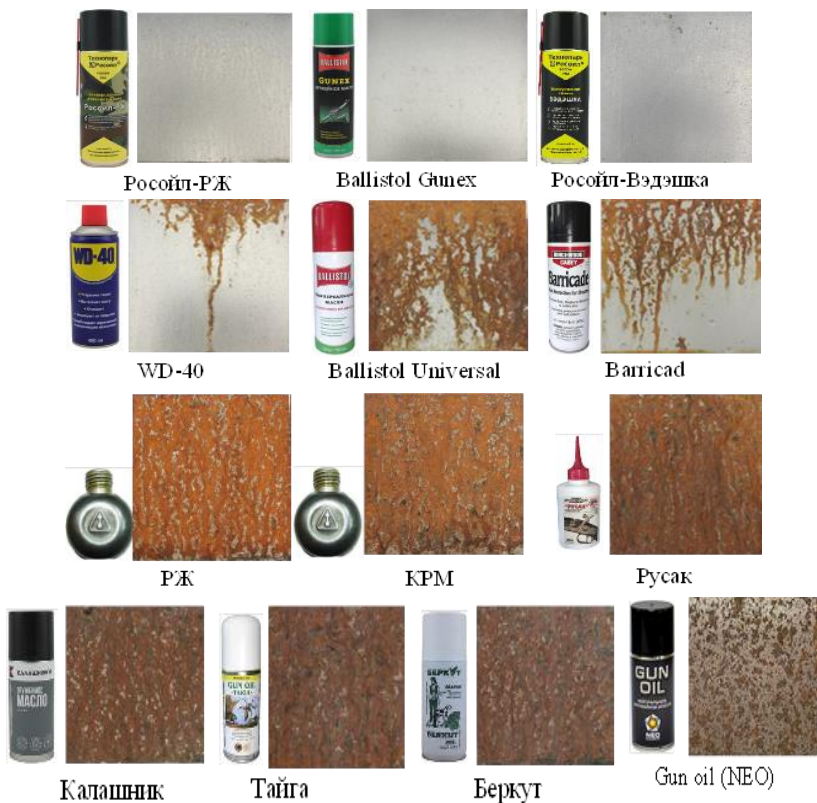


Рисунок 1. Внешний вид металлических пластин, покрытых СМ после 7 часов испытаний в КСТ-2.

Таблица 1. Площадь коррозионного поражения металлических пластин после 7 часов испытания

№ п/п	Наименование СМ	Площадь коррозии, %
1	Росойл-РЖ	0
2	Ballistol Gunex	0
3	Росойл-Вэдэшка	1
4	WD-40	14
5	Barricade	63
6	Ballistol Universal	83
7	РЖ	100
8	КРМ	100
9	Русак	100
10	Калашников	100
11	Тайга	100
12	Беркут	100
13	Gun Oil NEO	100

После проведения первого испытания, вести работу с маслами у которых площадь коррозии большая не имеет значения, так как главную задачу (защита от коррозии) они не выполняют, и для следующего испытания берутся лучшие отечественные и импортные масла.

Определение трибологических характеристик образцов СМ проводили на четырехшариковой машине ЧМТ-1 по ГОСТ 9490-75. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Трибологические характеристики СМ

№ п/п	Наименование СМ	P_c , кгс	D_n^* , мм
1	Росойл-РЖ	200	0,45
2	Росойл-Вэдэшка	160	0,50
3	WD-40	150	0,75
4	Ballistol Universal	141	0,55
5	Ballistol Gunex	126	0,87

Для исследуемых масел была также оценена способность удалять пороховой нагар с поверхности металла, результаты представлены в табл.3.

Таблица 3. Чистящие свойства СМ

№ п/п	Наименование СМ	Количество удаленного нагара, %
1	Росойл-РЖ	53
2	Ballistol Gunex	46
3	Росойл-Вэдэшка	42
4	Ballistol Universal	40
5	WD-40	37

По совокупности результатов проведенных исследований отечественное ружейное масло «Росойл-РЖ» обладает наилучшей защитной способностью, трибологическими характеристиками, чистящими свойствами по сравнению с зарубежными и российскими СМ.

Список использованных источников

1. В.А. Митягин, С.Н. Волгин, Е.М. Вижанков. Консервационные материалы и защитные покрытия, 2022. – 372 с.
2. Казаков А.М., Шолом В.Ю., Крамер О.Л., Корнилова А.П., Пшеничная М.А., Поплавский И.В. Новые универсальные смазочные материалы, 2022 – 137 с.

© Мухамедьянов А.А., Каримова Э.Р., 2024

А.Д. Остальцова
аспирант УУНиТ, г.Уфа
nastia.ostaltsova@yandex.ru

Д.У. Фахрисламова
студент УУНиТ, г.Уфа
fdu_2004@mail.ru

Р.Б.Салихов
проф., д.ф.-м.н. УУНиТ, г.Уфа
salikhovrb@yandex.ru

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ: ИННОВАЦИИ В ЭЛЕКТРОННЫХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ

Аннотация: Данное исследование посвящено изучению и разработке полимерных нанокompозитов в области нанотехнологий с целью создания электронных сенсорных систем нового поколения. Работа фокусируется на уникальных физико-химических свойствах полимерных материалов, их применимости в создании сенсоров для измерения влажности воздуха и концентрации газов. Использование сканирующего электронного микроскопа и программного обеспечения для анализа поверхности полимеров позволяет выявить особенности их структуры, влияющие на электропроводность и реакцию на влажность.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты, нанотехнологии, электронные сенсорные системы, влажность воздуха, газовые сенсоры, сканирующий электронный микроскоп, физико-химические свойства, электропроводность, поверхностный анализ.

В области нанотехнологий сейчас активно проводят исследования и разработку полимерных нанокompозитов, включающих в себя такие направления, как наноэлектроника и полимерные бионаноматериалы. Полимерные нанокompозиты представляют собой особую группу материалов с уникальными

физико-химическими свойствами, которых нельзя достичь при использовании отдельных компонентов по отдельности.

На основе тонких пленок PEC-SWCNT были созданы многослойные структуры резистивных сенсоров. Для изготовления резистивных датчиков использовалась стеклянная подложка, на которую были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке УВП-250 толщиной около 400-500 нм с помощью теневой маски. На некоторые образцы наносилась пленка полимера PEC с SWCNT в зазор между электродами в 50 мкм [1-5].

Новые полимерные материалы привлекают большое внимание в разработке электронных сенсорных систем из-за их низкой стоимости, простоты производства и возможности легкого изменения свойств путем функционализации. Различные типы материалов, такие как органические полимеры, неорганические композиты и керамика, широко используются для создания сенсорных датчиков, например, для измерения влажности воздуха и концентрации различных газов. Образцы резистивных тонкопленочных структур были изготовлены на основе полимерных производных ПАНИ (P1 и P2) (Рис 1).

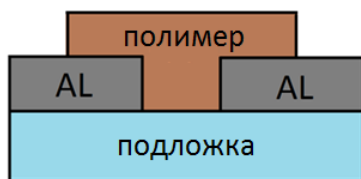


Рисунок 1. Структура тонкопленочного резистивного датчика.

Изображения поверхности исследуемых полимеров были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA LMS (SEM) и программного обеспечения TESCAN Essence (Рис 2).

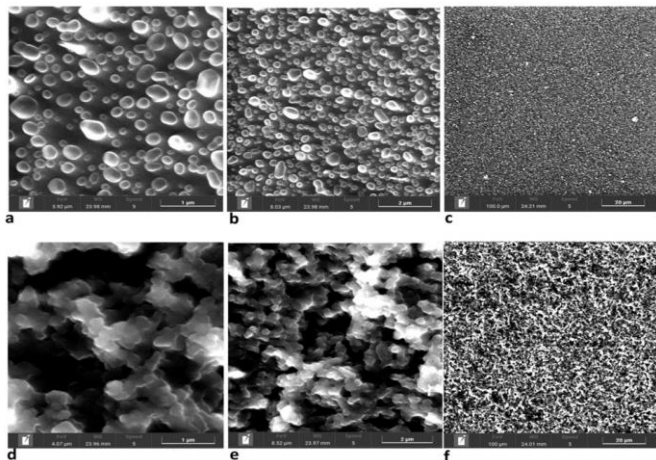


Рисунок 2. СЭМ-изображения микроструктур образцов пленок. Размер области сканирования образца P1 (толщина пленки 500 нм): а – 4 мкм, б – 8 мкм, с – 100 мкм; образца P2 (толщина пленки 400 нм): г – 4 мкм, д – 8 мкм, е – 100 мкм.

Морфология поверхности P2 характеризуется неровностями, неоднородностью и наличием больших провалов в глубину, что приводит к уменьшению доступной поверхности для молекул анализируемого газа. В свою очередь, поверхность P1 обладает однородной сферической структурой, способствующей легкому доступу большого количества молекул газа по сравнению с P2 (Рис 2).

Таблица 1 - Значения шероховатости образцов

	P2			P1		
	4 микрон	8 микрон	100 микрон	4 микрон	8 микрон	100 микрон
Среднеквадратичная шероховатость по площади, нм	225	296	349	230	221	288
Площадь поверхности, мм ²	144	375	20570	366	695	30950

Значения шероховатости были определены с помощью программы обработки изображений Gwyddion. Среднеквадратичная шероховатость по площади S_q и площади поверхности полученных пленок приведены в таблице 1.

С использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA LMS и программного обеспечения TESCAN Essence были сделаны снимки поверхности исследуемых полимеров ПЭК и ПЭК-SWCNT-3. В отличие от поверхности чистого ПЭК, на поверхности нанокompозитной структуры ПЭК с SWCNT присутствуют образования в виде нитей. (Рис. 3.)

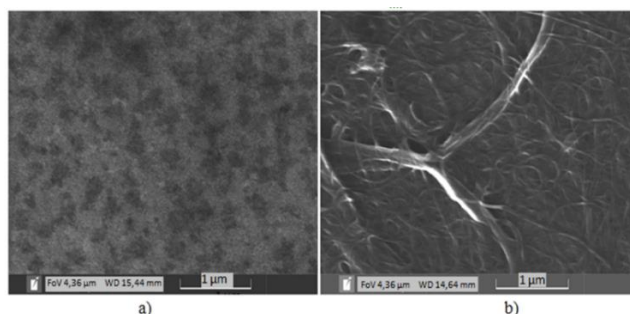


Рисунок 3. СЭМ изображения микроструктур образцов пленок (а) чистый ПЭК, (б) ПЭК-SWCNT-3.

В отличие от поверхности чистого полиэфиркетона (ПЭК), поверхность нанокompозитной структуры ПЭК с одностенными углеродными нанотрубками (SWCNT) покрыта нитевидными образованиями. Предположительно, эти нити представляют собой сложные структуры, образованные углеродными нанотрубками.

Значения шероховатости были получены с использованием программы обработки изображений Gwyddion. Шероховатость поверхности нанокompозитных структур выше, чем у чистого полимера, вероятно, из-за наличия нитевидных образований, сформированных углеродными нанотрубками, что подтверждается сканирующим электронным микроскопом.

Таблица 2 – Значения шероховатости образцов

Образец	Чистый PЕC			PЕC-SWCNT-3		
	4	8	100	4	8	100
Размер участка сканирования, мкм						
Шероховатость R_a , мкм	0,07	0,08	0,08	0,1	0,1	0,11
Максимальная высота пика, мкм	0,16	0,19	0,24	0,27	0,33	0,41

Пленки, содержащие производные ПЭК с одностенными углеродными нанотрубками (SWCNT), реагируют на наличие паров аммиака в окружающей среде путем уменьшения протекающего тока. При изменении концентрации паров аммиака от 0 до 1000 мг/м³, ток практически снижается с 260 мкА до 140 мкА. ПДК аммиака составляет 20 мг/м³. Характеристика реакции нелинейна: до концентрации 200 мг/м³ ток снижается достаточно быстро, после чего скорость уменьшения тока резко снижается. На рисунке 4 не все точки показаны с погрешностями, чтобы избежать излишней запутанности.

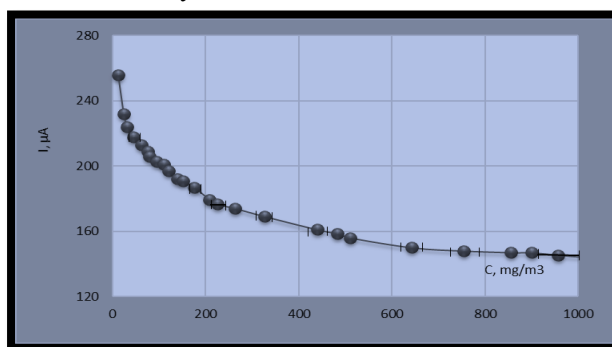


Рисунок 4. Зависимости протекающего тока через пленки PЕC-SWCNT-3 при концентрации паров аммиака.

На основе разработанного нанокompозита PЕC-SWCNT был создан датчик для измерения влажности воздуха. Диапазон

изменения влажности колебался от 20% до 80% в закрытой рабочей камере. Ток через резистивный датчик изменялся от 450 до 1250 мкА по мере увеличения влажности воздуха. Зависимость нелинейная, а скорость снижения значения тока оставалась примерно одинаковой во всем диапазоне измерений.

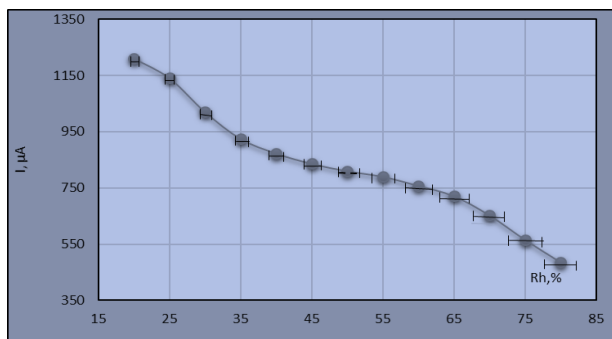


Рисунок 5. График зависимости протекающего тока через пленки PEC-SWCNT-3 от относительной влажности воздуха.

Зависимость нелинейная, при этом скорость изменения значения тока остается практически постоянной в пределах всего диапазона измерений. Исходные значения тока на рисунках 3 и 4 различаются из-за различной толщины нанокompозитных тонких пленок, использованных в образцах сенсоров. Погрешности по току не указаны, поскольку они не превышают 1%.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (код научной темы FZWU-2023-0002)

Список использованных источников

1. Salikhov, R.B., Zilberg, R.A., Bulysheva, E.O., Ostaltsova, A.D., Salikhov, T.R., & Teres, Y.B. Nanocomposite thin-film structures based on a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with SWCNT //Letters On Materials. 2023. Vol. 37. №. 2. Pp. 132-137.

2. Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Usmanova, G.S., Salikhov, R.B., & Mustafin, A.G. Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly (aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2-en-

1-yl] aniline) s //Polymer International. 2023. Vol. 37. №. 4. Pp. 440-450.

3. Salikhov R.B., Ostaltsova A.D., Salikhov T.R. Nanocomposite thin-film structures and sensors based on them // В книге: International Conference “Functional Materials” ICFM-2023. BOOK OF ABSTRACTS. 2023. Pp. 124.

4. Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Salikhov R.B. Investigation of the morphology of the surface of films // В книге: International Conference “Functional Materials” ICFM-2023. BOOK OF ABSTRACTS. 2023. Pp. 132.

5. Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Salikhov, S.M., Mullagaliev, I.N., Salikhov, R.B., Abdrakhmanov, I.B., & Mustafin, A.G. (2020). Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants. Polymer International, Vol. 69(9), Pp. 804-812.

© Остальцова А.Д., Фахрисламова Д.У., Салихов Р.Б., 2024

А.А. Перминова
студент УУНиТ, г.Уфа, Россия
perminova.aa@yandex.ru

Г.Ф. Вафина
к.х.н., доц. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
vafina@anrb.ru

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛЛИЛ- МАЛЕОПИМАРИМИДА С ФРАГМЕНТАМИ 1,3,4-ТИАДИЗОЛА

Аннотация: По реакции ацилизотиоцианата 2-аллилмалеопимаримида с ацетогидразидом, гидразидами 4-метоксibenзойной и изоникотиновой кислот с высокими выходами синтезированы новые ацилтиосемикарбазидные производные. В термических условиях в этаноле при катализе конц. серной кислотой из ацилтиосемикарбазидных производных 2-аллилмалеопимаримида с количественными выходами получены новые производные, содержащие фрагмент 1,3,4-тиадиазола.

Ключевые слова: 2-аллилмалеопимаримид, ацилтиосемикарбазидные производные, 1,3,4-тиадиазол.

Одним из бурно развивающихся направлений медицинской химии являются синтетические трансформации природных соединений о биологической активности которых уже имеются достоверные данные. В свете этого важным фактором является доступность природных метаболитов, то есть распространенность источников, из которых можно их выделить. Левопимаровая кислота - природный метаболит, содержащийся в сосновой живице, является одним из таких соединений, обладающим и доступностью и биологической активностью. Ее диеновый аддукт с малеиновым ангидридом - малеопимаровая кислота (МПК) - может служить оптически активной матрицей как для транспортировки лекарственных средств в организме, так

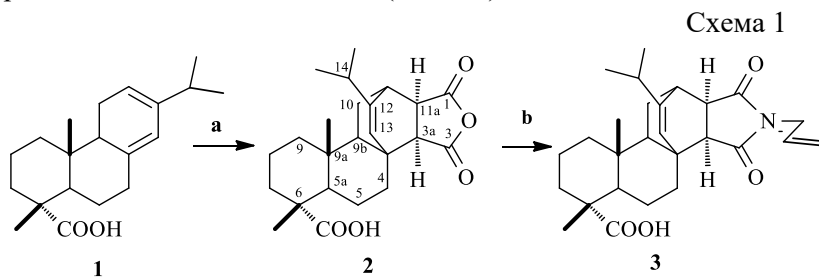
и в качестве самостоятельного объекта для поиска биологически активных веществ. Известно, что малеопимаровая кислота и ее производные проявляют различную физиологическую активность - противоопухолевыми, противовирусными, болеутоляющими, противовос-палительными, противоязвенными свойствами [1].

1,3,4-Тиадиазол - пятичленный гетероцикл, имеющий в своем составе серу и два атома азота, и отличающийся разнообразием физико-химических и биологических свойств. 1,3,4-Тиадиазол имеется в составе ряда веществ имеющих медицинское (противоаллергическая, анальгетическая, противовоспалительная [2], тромболитическая [3], антимицробная [4], противотуберкулезная [5] активность) и сельскохозяйственное (пестицидная, фунгицидная [6] активность) применение. Из наиболее известных медицинских препаратов, имеющих в своем составе тиадиазольный цикл, следует отметить цефалоспориновый антибиотик первого поколения Цефазолин, противоэпилептические средства типа Ацетазоламида, антипаразитарный препарат для лечения простейших инфекций Мегазол. Однако, эти препараты имеют ряд серьезных побочных эффектов, снижающих их эффективность в медицинской практике (например, антибиотикорезистентность). Таким образом, интерес к синтезу новых соединений включающих тиадиазольный фрагмент не ослабевает. Совокупность перечисленных данных показывает перспективность периферического дизайна МПК с участием 1,3,4-тиадиазольного цикла для последующего скрининга на биологическую активность.

Целью настоящей работы является синтез новых ацилтиосемикарбазидных производных 2-аллилмалеопимаримида и изучение реакции их циклизации в условиях термического катализа концентрированной серной кислотой, для

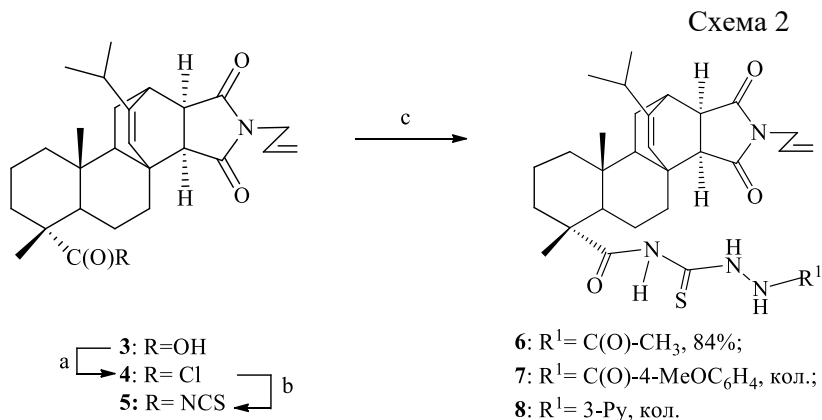
последующего скрининга биологических свойств синтезированных соединений.

Малеопимаровую кислоту **2** получали по реакции диенового синтеза левопимаровой кислоты **1** с малеиновым ангидридом (схема 1). Поскольку в молекуле малеопимаровой кислоты имеется ангидридный фрагмент способный вступать в реакцию с гидразинами перед нами встала задача защитить эту функцию. Для защиты ангидридного фрагмента был получен известный ранее 2-аллилмалеопимаримид **3**, легко синтезируемый по реакции МПК с аллиламином (схема 1).



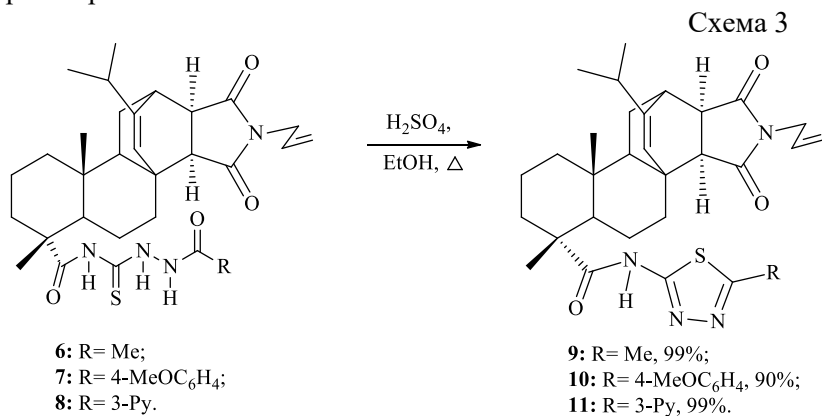
Реагенты и условия: а) малеиновый ангидрид, Ar, 160-190°C,
 б) AllNH₂, C₆H₅CH₃, D-St, кипячение.

Взаимодействие 2-аллилмалеопимаримида **3** с ацетгидразином и гидразидами 4-метоксибензойной и изоникотиновой кислот проводили в три стадии: сначала реакцией с оксалилхлоридом в хлороформе с количественным выходом получили хлорангидрид **4**, который сразу без очистки вводили в реакцию с роданидом калия в среде ацетона и, далее *in situ* вводили в реакцию изотиоцианат **5** с различными гидразинами при кипячении в диоксане (схема 2). В результате с высокими выходами получены новые ацилтиосемикарбазидные производные МПК **6-8**.



Реагенты и условия: а) (COCl)₂, CHCl₃, кипячение; б) KCNS, Me₂CO; с) R¹NHNH₂, диоксан, кипячение.

Циклизацию малеопимаримидов **6-8** проводили при кипячении в среде этанола в присутствии каталитических количеств концентрированной H₂SO₄. Реакция приводит к 1,3,4-тиадиазолам **9-11** с высокими выходами (схема 3). Следует отметить, что фенилзамещенный тиадиазол **10** в процессе кипячения выпал из реакционной массы и отличался плохой растворимостью.



Строение синтезированных соединений установлено на основании данных ЯМР, масс-спектрологии и элементного анализа. Структурное описание и отнесения сигналов ЯМР проводили с помощью методик HMBC, HSQC, COSY, NOESY.

Таким образом, исходя из ацилтиосемикарбазидных производных 2-аллилмалеопимаримидов в термических условиях при катализе концентрированной H₂SO₄ с высокими выходами синтезированы новые карбоксамиды, содержащие 1,3,4-тиадиазольный фрагмент.

Список использованных источников

1. Толстикова Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстикова С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск: Гео, 2011. 395 с.

2. Пат. RU 2651572C2 (2018). Производные 5-этил-2-амино-1,3,4-тиадиазола, обладающие обезболивающей, противовоспалительной, противоаллергической и анальгетической активностями. Скачилова С.Я., Желтухин Н.К., Демидова М.А., Попов Н.С., Казаишвили Ю.Г., Коротоножкин А.В., Проскурина О.В., Ольхович М.В., Перлович Г.Л.

3. Cui Z.-N., Li Ya-Sh., Hu De-K., Tian H., Jiang J.-Zh., Wang Y., Yan X.-J. Synthesis and fungicidal activity of novel 2,5-disubstituted-1,3,4-thiadiazole derivatives containing 5-phenyl-2-furan // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. 20204.

4. Kadi A.A., Al-Abdullah E.S., Shehata I.h.A., Habib E.E., Ibrahim T.M., El-Emam A.A. Synthesis, antimicrobial and anti-inflammatory activities of novel 5-(1-adamantyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives // Eur. J. Med. Chem. 2010. Vol. 45. P. 5006-5011.

5. Kolavi G., Hegde V., Khazia I.A., Gadad P. Synthesis and evaluation of antitubercular activity of imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole derivatives // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. P. 3069-3080.

6. Methods and compositions for thrombolytic therapy: Pat. 4,968,494. US; Claremon D.A., Friedman P.A., Remy D.C., Stern A.M. Assignee: Merc & Co Inc. Nov, 6. 1990. 10p.

А.В. Петрова

канд. хим. наук УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
ana.orgchem@gmail.com

Р.Р. Гарипова

студент УУНиТ, г.Уфа
rasulevna353000garipova@yandex.ru

МОДИФИКАЦИЯ ПИПЕРАЗИН-АМИДА 2,3-ИНДОЛОБЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация: целью данной работы является синтез новых С28-производных индоло-бетулиновой кислоты; в результате был получен амид, содержащий замещенный по амино-группе фрагмент пиперазина.

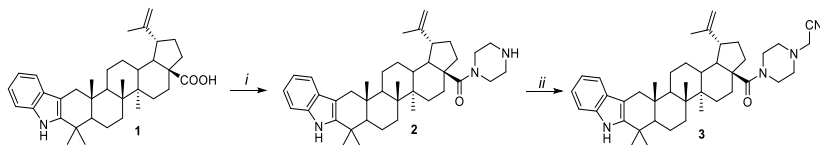
Ключевые слова: природные соединения, лупаны, индоло-тритерпеноиды, пиперазин

Бетулиновая кислота – тритерпеноид лупанового типа, в основном распространенный в растениях березы. Известно, что бетулиновая кислота и ее производные обладают мощной противораковой и анти-ВИЧ активностью [1, 2]. За последние десятилетия было проведено бесчисленное количество исследований по синтезу ее производных и изучению биологической активности. Среди наиболее перспективных модификантов выделяют соединения с индольным циклом, сочлененным с кольцом А тритерпенового остова. Кроме того, активно изучаются С28-модифицированные структуры, содержащие в своей молекуле амидную связь. Так, известно, что глицинамид 2,3-индоло-бетулиновой кислоты обладает сильной антидиабетической активностью, ингибируя фермент α-глюкозидазу со значением IC₅₀ 0.04μМ.

В данной работе получены производные 2,3-индоло-бетулиновой кислоты, содержащие пиперазиновый заместитель. Реакция **1** с пиперазином, через промежуточное образование хлорангидрида, привело к амиду **2** с выходом 87%. Синтез соединения **3** проводили обработкой **2** хлорацетонитрилом в присутствии поташа в ДМФА (выход 85%).

Строение полученных производных было подтверждено методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** наблюдался сигнал при δ 173.86 м.д., соответствующей углероду амидной группы. Доказательством замещения по NH-группе пиперазинового кольцо являлось появление сигнала при δ 114.38 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C соединения **3**, характерный для углерода нитрильной группы.

Схема 1



Реагенты и условия: *i.* 1. $(\text{COCl})_2$, Et_3N , CH_2Cl_2 , 25°C , 1 ч; 2. Пиперазин, Et_3N , CH_2Cl_2 , 40°C , 30 мин; *ii.* ClCH_2CN , K_2CO_3 , ДМФА, Δ , 2 ч.

Строение полученных производных было подтверждено методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** наблюдался сигнал при δ 173.86 м.д., соответствующей углероду амидной группы. Доказательством замещения по NH-группе пиперазинового кольцо являлось появление сигнала при δ 114.38 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C соединения **3**, характерный для углерода нитрильной группы.

Таким образом, в результате последовательных реакций амидирования и обработки хлорацетонитрилом, получено новое производное 2,3-индолобетулиновой кислоты, замещенное по NH-положению пиперазинового цикла.

Список использованных источников

1. Huang, Q.X., Chen, H.F., Luo, X.R., Zhang, Y.X., Yao, X., Zheng, X. Structure and Anti-HIV Activity of Betulinic Acid Analogues // Current medical science. 2018. Vol. 38. Pp. 387–397.
2. Han, Y.H., Mun, J.G., Jeon, H.D., Kee, J.Y., Hong, S.H. Betulin Inhibits Lung Metastasis by Inducing Cell Cycle Arrest, Autophagy, and Apoptosis of Metastatic Colorectal Cancer Cells // Nutrients. 2019. Vol. 12. Article No 66.

© Петрова А.В., Гарипова Р.Р., 2024

Е.А.Положенцева

студент 2 курса магистратуры УУНиТ, г. Уфа
mangonanas@mail.ru

Ю.А.Лебедев

к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов
УНЦ РАН г.Уфа
lebedev@anrb.ru

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИХ УСТОЙЧИВОЙ СМЕСИ С ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ 4-ЦИАНО-4'-ПЕНТИЛБИФЕНИЛОМ

Аннотация: целью данной работы являлось создание устойчивой смеси функционализированных молекулами жидкого кристалла 4-циано-4'-пентилбифенила магнитных наностержней в нематическом жидком кристалле 4-циано-4'-пентилбифениле.

Ключевые слова: магнитные наностержни, жидкие кристаллы, жидкокристаллические коллоиды, ферромагнитные наночастицы, функционализация магнитных наночастиц.

Интеграция наночастиц с магнитными свойствами в жидкие кристаллы вызывает интерес как для фундаментальных исследований, так и для технологических применений. Большинство применений для отображения жидких кристаллов основаны на переориентации молекул ЖК во внешних полях. На практике используются электрические поля, так как чувствительность ЖК к магнитному полю очень мала [1]. Для её повышения ЖК легируют ферромагнитными частицами. Однако их введение не просто, так как стабильность таких дисперсий обычно невысока [2,3].

К наноматериалам, используемым в качестве примесей в ЖК относятся углеродные наночастицы, наночастицы металлов и полупроводниковые наночастицы. Они могут вписываться в ЖК-матрицу и влиять на анизотропию её свойств. Кроме того,

включение магнитных наночастиц позволяет снизить напряжение возбуждения и время отклика ЖК-дисплеев [4,5].

В целом, стабилизация магнитных наночастиц в ЖК требует не только совместимости частиц со структурой и размерами ЖК-матрицы, но и специфических свойств поверхности. И покрытие МНЧ специальными (про)мезогенными лигандами сейчас очень перспективно.

Целью данной работы являлось создание устойчивой смеси функционализированных молекулами жидкого кристалла 4-циано-4'-пентилбифенила магнитных наностержней оксида железа в нематическом жидком кристалле 4-циано-4'-пентилбифениле.

Для этого были проведены эксперименты по функционализации покрытых олеиновой кислотой магнитных наностержней Fe_3O_4 методами этерификации и алкилированием по Фриделю-Крафтсу.

Этерификацию проводили в два этапа. На первом этапе олеиновую кислоту на поверхности частиц окисляли до азелаиновой смесью этилацетата, ацетонитрила и водного раствора периодата натрия с последующим промыванием слабым раствором HCl . На втором этапе проводили функционализацию окисленных наностержней смесью DCC, DMAP и 4-(4'-цианофенил) фенола в дихлорметане [6]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что функционализация наночастиц не прошла, так как отсутствует пик в области 2250 см^{-1} , соответствующий нитрильной группе жидкого кристалла (рис.1).

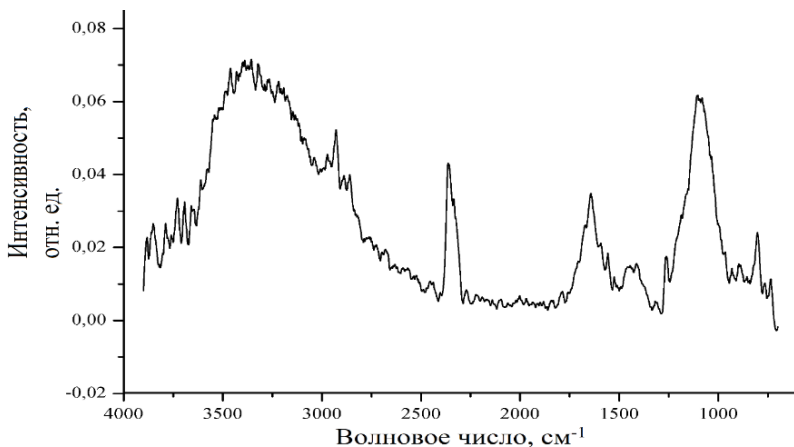


Рисунок 1. ИК-спектр магнитных наностержней, функционализированных этерификацией

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу проводили обработкой олеиновой кислотой на поверхности магнитных частиц 4-гидрокси-4-бифенилкарбонитрилом в присутствии безводного $AlBr_3$ в гексане. Смесь в соотношении 1:5:1 нагревали до $65^\circ C$ и выдерживали в течение 6 ч при перемешивании [7]. ИК-спектр полученных магнитных частиц показал малоинтенсивный пик, принадлежащий нитрильной группе (рис.2).

На основе функционализированных и нефункционализированных частиц были получены их дисперсии в жидком кристалле 4-циано-4'-пентилбифениле при концентрации наночастиц 0,02%.

Обнаружено, что при использовании нефункционализированных частиц система полидисперсна и содержит агломераты с размерами от 5 до 18 мкм. При внедрении функционализированных частиц дисперсность системы повышается, содержание моодисперсной фазы увеличивается, размеры агломератов не превышают 10 мкм (рис.3).

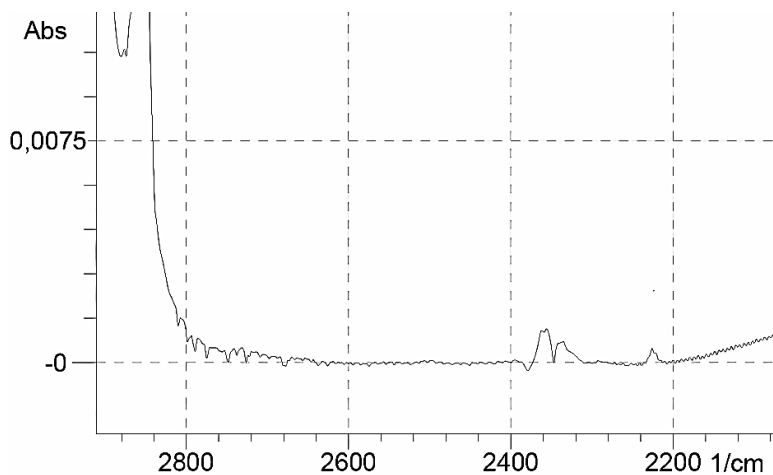


Рисунок 2. ИК-спектр магнитных наностержней, функционализированных алкилированием по Фриделю-Крафтсу

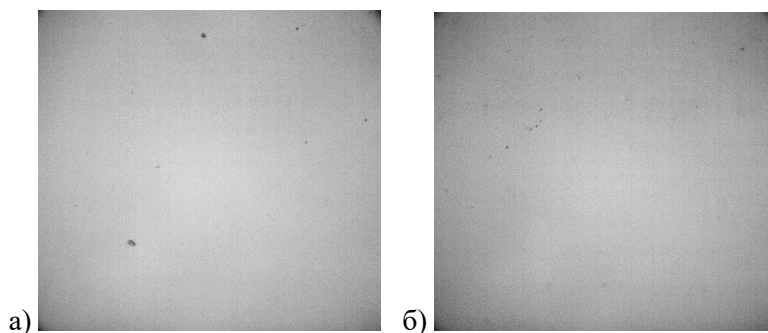


Рисунок 3. Фотография полученных дисперсий функционализированных и нефункционализированных магнитных наностержней в 4-циано-4'-пентилбифениле с увеличением микроскопа 20× и концентрацией частиц 0,02%:
 а) нефункционализированные, б) функционализированные

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] Podoliak N., Buchnev O., Bavykin D.V., Kulak A.N., Kaczmarek M., Sluckin T.J. Magnetite nanorod thermotropic liquid crystal colloids: Synthesis, optics and theory // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2012. - V. 386, №. 1, - P. 158–166.

[2] Appel I [Ph.D. thesis]. Magnetische Hybridmaterialien auf Basis komplexer, flüssigkristalliner Systeme // Ruprecht-Karls University Heidelberg: Heidelberg; 2017.

[3] Kopčanský P, Potočová I, Koneracká M, Timko M, Jansen AGM, Jadzyn J, et al The anchoring of nematic molecules on magnetic particles in some types of ferronematics // *J Magn Mater* 2005; 289: 101–4.

[4] Hähslер M., Appel I., Behrens S. Magnetic hybrid materials in liquid crystals // *Physical Sciences Reviews* – 2020. – P. 1–24.

[5] Reznikov Y., Glushchenko A., Garbovskiy Y., Ferromagnetic and ferroelectric nanoparticles in liquid crystals // *Liquid Crystals with Nano and Microparticles*. – 2014. - P. 657-693.

[6] Jian-Chao Si, Yan Xing, Ming-Li Peng, Chao Zhang, Norbert Buske, Chao Chen and Ya-Li Cui. Solvothermal synthesis of tunable iron oxide nanorods and their transfer from organic phase to water phase // *CrystEngComm journal*. – 2014. – V. 16. – P. - 512 – 516.

[7] Peng-Cheng Bian, Wen-Jie Xu, Hong-Ze Gang, Jin-Feng Liu, Bo-Zhong Mu, Shi-Zhong Yang Insight into the shift and rearrangement of carbocation in Friedel-Crafts alkylation of unsaturated fatty acids revealed by GC–MS // *International Journal of Mass Spectrometry* – 2017. – V.415, P. 85-91.

© Положенцева Е.А., Лебедев Ю.А., 2024

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Аннотация: целью представляемой работы является разработка технологии синтеза и составов функциональных покрытий формируемых из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым и(или) лазерным диспергированием исходных компонентов в вакууме.

Ключевые слова: функциональные покрытия, активная газовая фаза, электронно-лучевое диспергирование

Одним из перспективных методов повышения эксплуатационных характеристик изделий, придания им новых функциональных свойств (защитных, барьерных антибактериальных и др.) является их поверхностное модифицирование тонкими композиционными слоями на основе полимеров [1]. В представленном докладе обсуждаются особенности получения наноструктурированных функциональных покрытий на основе полимеров формируемых из активной газовой фазы, генерируемой в вакууме путем высокоэнергетического воздействия на исходный полимер и соответствующие соединения, пучком электронов и(или) лазерным излучением. Важным технологическим преимуществом электронно-лучевого диспергирования является высокая скорость роста покрытия (до 50 нм/с), позволяющая реализовать непрерывный процесс нанесения функциональных слоев.

Список использованных источников

1. Микро- и нанокпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко, Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун.: Под ред. А.В. Рогачев.– М.: Радиотехника, 2016. – 424 с. ISBN 978-5-88070-387-6.

Е.А. Рязанова

студент УУНиТ, г.Уфа

Л.В. Парфенова

д.х.н., доц. ИНК УФИЦ РАН, г.Уфа

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ПОДГРУППЫ

Аннотация: работа посвящена разработке стереоселективных методов получения функционально замещенных ди- и олигомеров терминальных алкенов в присутствии каталитических систем на основе хиральных η^5 - комплексов циркония, триалкилаланов и активаторов.

Ключевые слова: димеры, олигомеры, активаторы, энантиомерная чистота.

Среди основных аспектов изучения и разработки новых методов получения димеров и олигомеров терминальных алкенов является их востребованность во многих отраслях промышленности. В частности, они используются в качестве сомономеров при полимеризации этилена, служат сырьем для производства адгезивов, ароматизаторов, поверхностно-активных веществ, синтетических смазочных присадок для топлива и многого другого [1-3]. Использование каталитических систем на основе η^5 -комплексов металлов IV подгруппы в сочетании с алюминий- и борсодержащими активаторами (т.н. гомогенный одноцентровый металлоценовый катализ) способствует трансформации алкенов с высокой конверсией, хемо-, регио- и стереоселективностью. В связи с этим весьма важным и **актуальным** является развитие метода одноцентрового стереоселективного металлоценового катализа для модификации новых практически важных олигомерных продуктов, востребованных в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и других областях.

Для достижения поставленной цели были обозначены задачи:

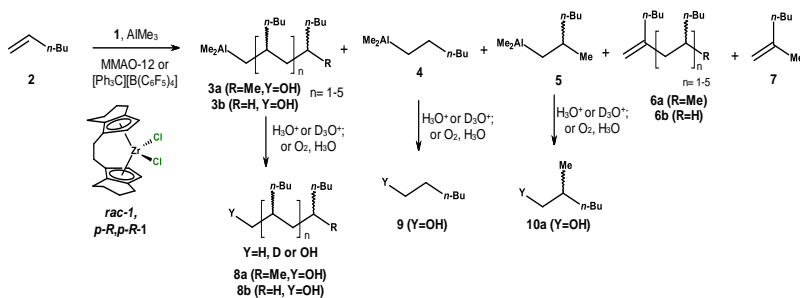
– изучение активности, хемо- и стереоселективности каталитической системы $L_2ZrCl_2-AlMe_3-(MMAO-12$ или

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) в реакции с гексеном-1 в зависимости от условий реакции и типа используемого активатора;

– определение энантиомерного избытка продуктов реакций ди- и олигомеризации алкенов.

С целью изучения активности и хемоселективности реакции терминальных алкенов с AlMe_3 было исследовано каталитическое действие рац-анса-цирконоцена **rac-1** и активаторов (ММАО-12 или $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) в данных системах. Взаимодействие терминальных алкенов с AlR_3 в присутствии 0,5-1 мол.% рац-этилиден-бис-(тетрагидроинденил)цирконий дихлорида (**rac-1**) при комнатной температуре в толуоле проходит с образованием продуктов карбо- (**5,7**), гидроалюминирования (**4**), ди- и олигомеризации (**3,6**) (схема 1).

Схема 1



$[\text{Zr}]:[\text{AlMe}_3]:[\text{MMAO-12}]:[1\text{-hexene}] = 1:(200-250):50:(250-500)$

$[\text{Zr}]:[\text{AlMe}_3]:[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]:[1\text{-hexene}] = 1:(200-250):0.5:(250-500)$

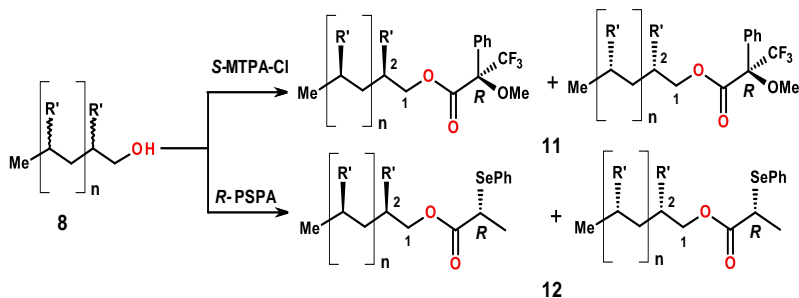
Полученные олигомеры представляют собой как функционально замещенные алюминийорганические соединения (**3a,b**), так и высшие разветвленные олефины с метиленовой двойной связью (**6a,b**).

Установлено, что в результате реакции гексена-1 с AlMe_3 в присутствии *p-R,p-R-1* и ММАО-12 при мольном соотношении $[\text{Zr}]:[\text{AlR}_3]:[\text{MMAO-12}]:[\text{алкен-1}] = 1:200:50:250$ образуются олигомеры с метильной стартовой группой **3a**. Конверсия субстрата составляет более 97% за 24-72 ч. В данной реакции наблюдалось увеличение доли продуктов карбоалюминирования (18-34%). Замена МАО на $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ вызывала рост доли олигомеров **3a** до 94-98%.

Состав продуктов реакции в значительной степени зависел от типа используемого активатора. Так, в случае применения ММАО-12 доля олигомеров (**8a**, $n=2-7$) составила 63-81%, тогда как содержание низкомолекулярных продуктов карбоалюминирования (**5**) составило 18-34%. Использование $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ привело к росту доли олигомеров **3a** до 94-98%. Содержание непредельных продуктов **6a,b** и **7** не превышало 1% во всех экспериментах. Данный борсодержащий активатор оказался наиболее удобным в использовании, поскольку его применение, наряду с высоким активирующим действием, обеспечивало высокую воспроизводимость результатов исследования каталитических систем в отличие от МАО.

Регио- и стереоселективность реакций, проходящих в системах $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{- AlMe}_3$ - (МАО или $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) - алкен, оценивались с помощью хроматомасс-спектрометрии продуктов гидролиза и дейтеролиза, а также ЯМР спектроскопии спиртов, полученных после окисления и гидролиза реакционной массы. Установлено, что в присутствии *анса*-комплекса **1** олигомеризация алкенов проходит с высокой диастереоселективностью ($\sim 99\%de$) независимо от типа активатора.

С целью определения энантиомерной чистоты олигомерных продуктов в качестве дериватирующих реагентов были использованы реагент Мошера [4], а также *R*-фенилселенопропановая кислота [5]. Энантиомерная чистота полученных продуктов оценивалась по спектрам ЯМР ^1H и ^{19}F МТРА-эфиров олигомерных спиртов **11** (Схема 2).



В спектрах ЯМР ^1H соединений **11** наблюдалось диастереомерное расщепление сигналов протонов при C^1 атоме в области 3.9-4.3 м.д. В спектрах ЯМР ^{19}F происходило удвоение сигналов CF_3 - групп в области -71.3÷ -71.5 м.д. Оценка энантиоселективности реакции по спектрам ЯМР ^{77}Se *R*-PSPA-эфиров **12** олигомерных спиртов **8** (Схема 2) оказалась невозможной вследствие слабого диастереомерного эффекта (наблюдается минимальное расхождение сигналов ^{77}Se диастереомеров).

Реакция алкенов с AlMe_3 в присутствии ММАО-12 проходит с относительно низкой энантиоселективностью на уровне 48-52%*ее* в димерных **3** ($n=1$) и на уровне 78-81%*ее* в олигомерных продуктах **3** (**8**) с числом звеньев $n=3-4$. Энантиоселективность реакции достигает 93%*ее* в олигомерах с числом звеньев $n=6-7$. Замена ММАО-12 на $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводит к снижению энантиоселективности до 38, 68 и 75%*ее* в функционально замещенных димерах (**3**), олигомерах **3** с $n=4-5$ и $n=6-7$, соответственно. Таким образом, применение борсодержащего активатора $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводит к потере энантиоселективности в продуктах ди- и олигомеризации α -олефинов в среднем на 10-15%*ее*.

Таким образом, установлено, что наиболее высокий стереорезультат (на уровне 93%*ее*) достигается в олигомерах с числом звеньев $n=5-7$ при проведении реакции в присутствии ММАО-12. С увеличением количества олигомерных звеньев происходит рост энантиоселективности независимо от природы активатора.

Список использованных источников

1. Osakada K. *Organometallic Reactions and Polymerization* // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2014. – 301p.
2. Comyns A. E. *Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology* // Taylor & Francis Group, LLC. – 2014. – 478p.
3. Nicholas Ch. P. *Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals* // *Applied Catalysis A, General*. – 2017. – Vol.543. – P.82-97.

4. Kovyazin P.V., Abdullin I.N., Parfenova L.V. Diastereoselective synthesis of functionally substituted alkene Dimers and oligomers, catalysed by chiral zirconocenes // Catal. Commun. – 2019. – V.119. – P.144-152.

5. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Makrushina A.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Catalytic Enantioselective Ethylaluminumation of Terminal Alkenes: Substrate Effect and Absolute Configuration Assignment // Tetrahedron Asymmetry. – 2015. – Vol.26. – P.124-136.

© Рязанова Е.А., Парфенова Л.В., 2024

УДК 681.518.3

А.Р. Сагидуллина

маг. 1-го об. УУНиТ, г.Уфа
artedinorog2016@gmail.com

Р.Б.Салихов

проф., д.ф.-м.н. УУНиТ, г.Уфа
salikhovrb@yandex.ru

ОРГАНИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

Аннотация: Данное исследование посвящено изучению и разработке тонкоплёночных органических датчиков относительной влажности воздуха резистивного типа. Работа фокусируется на уникальных физико-химических свойствах полимерных материалов, их применимости в создании сенсоров для измерения относительной влажности воздуха. Использование сканирующего электронного микроскопа и программного обеспечения для анализа поверхности полимеров позволяет выявить особенности их структуры, влияющие на электропроводность и реакцию на влажность.

Ключевые слова: полианилины, фуллерены, нанотехнологии, электронные сенсорные системы, влажность воздуха, сенсоры, сканирующий электронный микроскоп, физико-химические свойства, электропроводность.

Измерение уровня влажности играет ключевую роль в различных отраслях промышленности, включая фармацевтику, пищевую промышленность, медицину и электронику. Некоторые датчики влажности были разработаны на основе обратимого взаимодействия между материалом и водяным паром, что позволяет им действовать как датчик газа. В последнее время было отмечено, что использование наноструктурных материалов, таких как наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки и полимерные нанокомпозиты, в качестве чувствительных к влажности материалов, способно существенно повысить эффективность датчиков влажности. Для этих наноструктурированных материалов поверхностный эффект становится доминирующим из-за их большого отношения поверхности к объему, что полезно для создания датчиков влажности и датчиков газа [1-7].

Проводятся исследования новых функциональных наноматериалов и композитов на основе полианилина. В работе исследованы тонкие пленки органических материалов — фуллеренов (C60), полианилинов (ПАНИ) и полиимида. С помощью сканирующего электронного микроскопа исследована морфология поверхности тонких пленок. Изучение характера морфологии является чрезвычайно важным при создании сенсорных устройств. Экспериментально выявлено влияние морфологии поверхности пленок на чувствительность сенсоров к влажности воздуха и показана перспективность использования исследованных пленок в сенсорах влажности.

В процессе создания резистивных датчиков были использованы анилиновые производные и основанные на них полимеры: поли-2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин (P1) и поли-2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин (P2), которые использовались в качестве полимерного материала.

Алюминиевые электроды были нанесены на верхнюю часть стеклянной пластины с использованием метода термического напыления в вакууме на аппарате УВП-250 (см. Рис.1). Электроды имели толщину приблизительно 400 нм, а зазор между ними формировался с применением теневой маски. Для одних образцов в область зазора между электродами в 200 мкм

наносилась пленка полианилина методом центрифугирования из раствора.



Рисунок 1. Установка УВП-250

Полученный слой подвергался термическому отжигу для удаления остатков растворителя путем нагрева до 150 °С в течение 20-25 мин. Для других образцов в область зазора наносилась пленка фуллерена термическим испарением из ячейки Кнудсена в вакууме. Ячейка Кнудсена представляла собой кварцевую цилиндрическую трубку длиной 25 мм с внутренним диаметром 4 мм, рабочая температура варьировалась в диапазоне 130-380 °С.

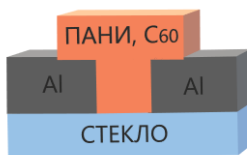


Рисунок 2. Структурная схема резистивного датчика

На зазор алюминиевых контактов, находящихся на стекле методом центрифугирования наносилась пленка полианилина.

На основе проведённых измерений были созданы графики, которые отображают, как ток изменяется в ответ на воздействие различных условий внешней среды. Эти графики помогают наглядно продемонстрировать чувствительность датчиков к таким факторам, как влажность, температура или химический состав воздуха.

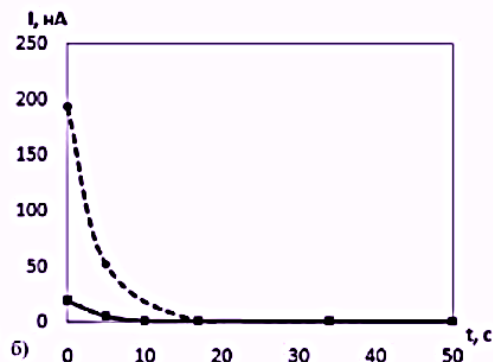
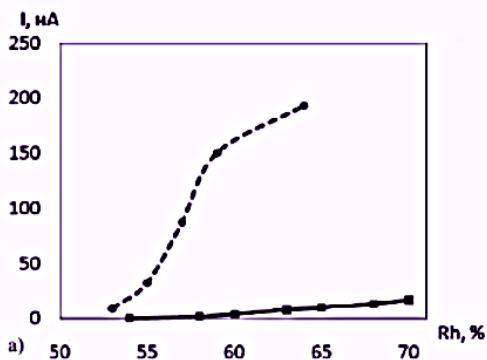
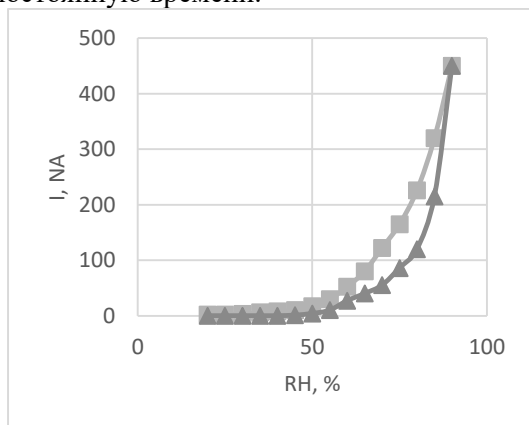


Рисунок 3. Характеристики резистивных датчиков (пунктирная линия — пленка С60; сплошная линия — пленка ПАНИ): зависимости тока от влажности воздуха (а), зависимости тока от времени при резком уменьшении влажности воздуха (б)

На рисунке 3 представлены зависимости тока от влажности и времени при резком уменьшении влажности воздуха для резистивных датчиков на основе тонких пленок полианилина и фуллерена C60.

Резистивные датчики, созданные с использованием фуллерена C60, демонстрируют более значительное повышение тока при вариациях уровня влажности в сравнении с датчиками на основе ПАНИ. К положительным характеристикам полученных абсорбционных датчиков влажности воздуха на основе полиимидных пленок следует отнести линейную зависимость емкости от относительной влажности, малый гистерезис (не более 1-2 %), высокую крутизну характеристик и небольшую постоянную времени.

P1



P2

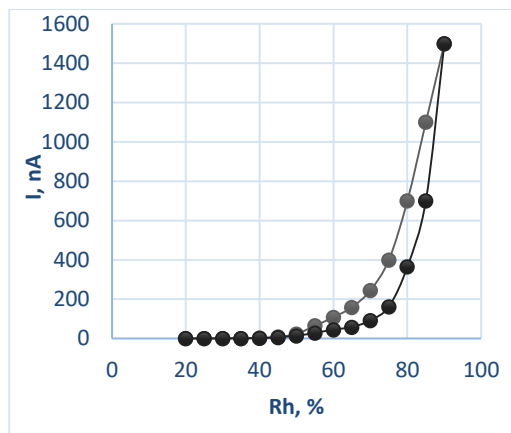


Рис. 4. Зависимость протекающего через пленки P2 и P1 тока от относительной влажности воздуха в объеме воздуха

По результатам измерений были построены зависимости тока, протекающего через пленки ПАНИ от влажности (рис. 4), где участок 1 — это данные снятые при увеличении влажности в камере стенда, а участок 2 — данные при уменьшении влажности. На рисунке мы видим корреляцию структуры вещества и значений токов через пленки сенсорных образцов. P2 начинает реагировать на влажность уже при 30% благодаря своей пористой структуре. Рост тока у образцов с P1 начинается только при 50%, для него характерно резкое увеличение тока, причем максимальное значение в 3 раза превышает соответствующее значение для образцов с P2. По данным видно, что пленка образца P1 обладает наибольшей проводимостью (проводимость пропорциональна величине тока, так как прикладываемое напряжение было фиксированным) при тех же значениях относительной влажности воздуха (участок 1). Более высокую проводимость пленки образца P1 можно объяснить различием полярных свойств заместителей, находящихся в орто-положении и связанных с большим дипольным моментом образца P1, чем у образца P2. Так же можно отметить малый гистерезис у датчика P2 (участок 2). У образца P2 гистерезис по току составляет от 0 до 105 нА, у P1 от 0 до 400 нА.

Применение новых производных ПАНИ в качестве детектирующего элемента сенсора открывает новые возможности в области создания более точных и быстродействующих датчиков влажности воздуха. Тонкие пленки, обладающие развитой поверхностью и способностью пропускать аналит, обеспечивают высокую чувствительность и точность при проведении измерений. Это позволяет датчикам эффективно реагировать на малейшие изменения в составе анализируемой среды. Благодаря низкой инерции и быстрому времени отклика, такие датчики могут быть использованы в широком спектре задач, связанных с измерением влажности воздуха в различных условиях.

Таким образом, подводя итог исследованию можно сделать вывод, что использование новых производных ПАНИ в качестве детектирующего элемента сенсора является одним из перспективных направлений в развитии сенсорных технологий. Дальнейшие исследования и улучшение свойств датчиков на основе производных ПАНИ позволят создавать все более точные и эффективные датчики влажности воздуха.

Список использованных источников

1. Mustafin A.G., Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Mullagaliev, I.N., Salikhov, S.M., Salikhov, R.B., & Usmanova, G.S. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors //RSC advances. – 2021. – Т. 11. – №. 34. – С. 21006-21016.
2. Salikhov R.B. et al. Nanocomposite thin-film structures based on a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with SWCNT //Letters On Materials. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 132-137.
3. Latypova L.R. et al. Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly (aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl] aniline) s //Polymer International. – 2023. – Т. 72. – №. 4. – С. 440-450.
4. Salikhov R.B. et al. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors // Letters On Materials – 2022. – Т. 12. – №. 4. – С. 309-315.
5. Salikhov, R.B., Biglova, Y.N., Mullagaliev, I.N., Salikhov, T.R., & Mustafin, A.G. Functionalized polyanilines: influence of the surface morphology on the electrophysical and sensory properties of thin

films based on them //Letters on Materials. – 2021. – Т. 11. – №. 2. – С. 140-145.

6. Mustafin, A.G., Latypova, L.R., & Andriianova, A.N. Synthesis and polymerization of 2-(1-methylbut-2-en-1-yl) aniline and its products modification //Polymer Testing. – 2021. – Т. 104. – С. 107351

7. Salikhov, R.B., Mullagaliev, I.N., Badretdinov, B.R., Ostaltsova, A.D., Sadykov, T.T., & Mustafin, A.G. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors // Letters On Materials 2022. v. 12(4). pp. 309-315.

© Сагидуллина А.Р. Салихов Р.Б., 2024 г.

УДК 547.458.61

Р.З. Сафиева

доктор техн. наук, профессор
РГУНГ (НИУ) имени И.М. Губкина, г.Москва
safieva@mail.ru

ОТ НАНОДИСПЕРСИЙ БИОПОЛИМЕРОВ И АСФАЛЬТЕНОВ К КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ

Аннотация: Приведены примеры экспериментального обоснования влияния коллоидно-химических закономерностей поведения разбавленных растворов биополимеров (наноцеллюлозы и полилактида) и асфальтеносодержащих нанодисперсий для получения различных композиционных материалов, находящихся применение, в частности, в нефтегазовой отрасли.

Ключевые слова: биополимеры, наноцеллюлоза, полилактид, асфальтены, смазки, сорбенты, нанокapsулы, фазово-переходные материалы.

Среди различных известных вариантов квалифицированного использования природного сырья объединение преимуществ биополимеров [1] и других компонентов (в частности, асфальтенов) способно обеспечить новые полезные свойства синтезируемых на их основе композиционных материалов.

С целью снижения вредной нагрузки на природные экосистемы возможно решение соответствующих прикладных задач путем вовлечения биополимеров (наноцеллюлозы – НЦ, полилактида – ПЛА) в состав различных композиций, находящих применение, в частности, в нефтегазовой промышленности в качестве смазок, сорбентов и фазово-переходных материалов (ФПМ) в капсулированном виде.

Так, например, обеспечение биоразлагаемости такого композиционного материала как низкотемпературные полимочевинные пластичные смазки кроме правильного подбора преобладающего по массе базового компонента – исходной биоразлагаемой дисперсионной среды – возможно путем вовлечения в состав органического загустителя биоразлагаемого компонента типа НЦ. При этом достигается улучшение эксплуатационных свойств ди- и тетрамолевинных смазок, что стимулирует поиск новых возможностей управления свойствами таких смазок. Установленные методом импульсной ЯМР-релаксации существенные различия в составе органогелей и гидрогелей на основе НЦ - драматическое резкое сужение пор органогеля НЦ на сложнэфирной основе (1 мкм) по сравнению с порами фибрилл НЦ в водном окружении гидрогеля (43 мкм) [2] - демонстрирует влияние дисперсионной среды на коллапс фибрилл гидрофильной НЦ в гидрофобном окружении и служит предпосылкой создания новых рецептур биосмазок на водной основе.

Несмотря на отсутствие отечественного производства ПЛА, есть новая ниша возможности его применения в нефтегазовой отрасли как биоразлагаемого сорбента или фазово-переходного материала. Модифицирование исходно гидрофобных сорбентов на основе ПЛА введением добавок с гидрофильными свойствами, улучшает их характеристики по сравнению с известными сорбентами. Полученные методом инкапсулирования ФПМ на основе ПЛА могут рассматриваться как кандидаты для направленного регулирования тепловых свойств буровых растворов с целью обеспечения безаварийной проходки в нефтяных интервалах, в которых могут образоваться газовые гидраты,.

Вовлечение в состав растворов биополимеров в органических средах асфальтенов различного происхождения как потенциальных компонентов будущих композиционных материалов основано на существенных различиях в протекании агрегации асфальтенов в углеводородных средах. Особенно ярко эти различия проявляются после достижения порога их устойчивости в смешанных растворителях на основе толуола и гептана методом динамического рассеяния света при длительном наблюдении за кинетикой агрегации асфальтенов. Асфальтены первичного происхождения по сравнению с асфальтенами вторичного происхождения более отчетливо демонстрируют подчинение механизму диффузионно-лимитированной агрегации. Указанные различия значимы с точки зрения перспектив вовлечения асфальтенов различного происхождения в состав биополимерных растворов, их совместимости с биополимерами для последующего формирования нанодисперсий и участия в обеспечении новых полезных свойств композиционных материалов.

Список использованных источников

1. Биорефайнинг: переработка биосырья в топливо и продукты основного органического синтеза: учебное пособие / А.Л. Максимов,

В.А. Винокуров – Москва: ИЦ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – Т. 1. – 2019. – 238 с.

2. Nanopore confinement and fluid behavior in nanocellulose-based hydro- and organogels / A.M. Kusova, V.V. Salnikov, Y.F. Zuev [et al.] // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2021. – Vol. 2. – P. 100111. – DOI 10.1016/j.carpta.2021.100111.

© Сафиева Р.З., 2024

А.А. Смирнова

аспирант УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
bazunova03@yandex.ru

Л.М. Закирова

аспирант УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
liana.zakirova@gmail.com

И.Е. Смирнова

канд. хим. наук, с.н.с. УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
si8081@yandex.ru

Е.В. Третьякова

канд. хим. наук, с.н.с. УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
treyakovaelv@gmail.com

СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИТЕРПЕНОВЫХ БИС-1Н-ТЕТРАЗОЛОВ

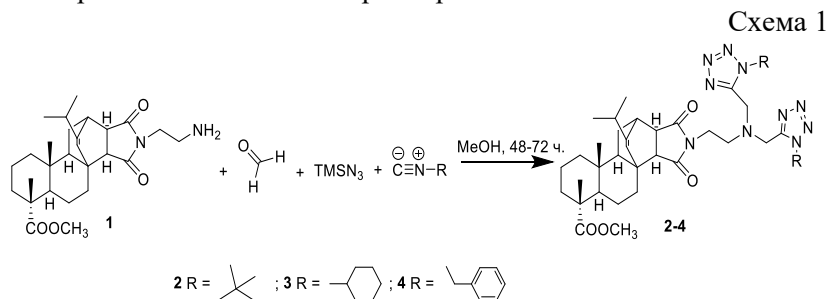
Аннотация: В результате реакции азидо-Уги аминокимида метилмалеопимарата с изоцианидами, парформальдегидом и триметилсилилазидом в одну стадию были получены бис-1,5-дизамещенные тетразолы, обладающие выраженной цитотоксической активностью.

Ключевые слова: дитерпеноиды, малеопимаровая кислота, реакция азидо-Уги, тетразол, цитотоксическая активность.

Четырёхкомпонентная реакция Уги, представляющая собой конденсацию карбоновых кислот, изоцианидов, аминов и карбонильных соединений, нашла широкое применение в современной органической химии благодаря простоте практической реализации и широкому диапазону варьирования структуры образующихся продуктов. Одной из наиболее часто применяемых ее модификаций является конденсация азидо-Уги, заключающаяся во взаимодействии между амином, изоцианидом, альдегидом/кетонем и триметилсилилазидом (TMSN_3) в качестве удобного источника HN_3 . Продуктами этого взаимодействия являются соответствующие 1,5-дизамещенные тетразолы, считающиеся структурными аналогами цис-амидных и N-

алкиламидных групп в пептидах и обладающие значительно более высокой метаболической стабильностью и биологической активностью.

В качестве исходного соединения в конденсации азидо-Уги использовали аминокимид метилмалеопимарата **1**. Синтез бис-1,5-дизамещенных дитерпеновых тетразолов **2-4** осуществляли взаимодействием соединения **1** с трет-бутил-, циклогексил- и бензил-изоцианидами, параформальдегидом и TMSN_3 в метаноле при комнатной температуре в течение 48-72 ч. с образованием целевых продуктов с выходами 89-91% (Схема 1). Структура полученных соединений подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.



Скрининг цитотоксической активности синтезированных производных **2-4** *in vitro* выявил их эффективность в отношении исследуемых опухолевых клеток. Соединение **2** обладало выраженной цитотоксической активностью в отношении всей панели раковых клеточных линий NCI-60. Производные **3** и **4** избирательно действовали преимущественно в отношении клеточных линий лейкемии и рака молочной железы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00169, <https://rscf.ru/project/23-23-00169/>

© Смирнова А.А., Закирова Л.М., Смирнова И.Е.,
Третьякова Е.В., 2024

В.А. Сорокина

аспирант, м.н.с. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
lera.sorokina00@gmail.com

И.П. Цыпышева

к.х.н., с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
tsypysheva.ip@gmail.com

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛЦИТИЗИНА С ТРИАЗОЛЬНЫМ И ПИРРОЛИДИНОВЫМ ФРАГМЕНТАМИ

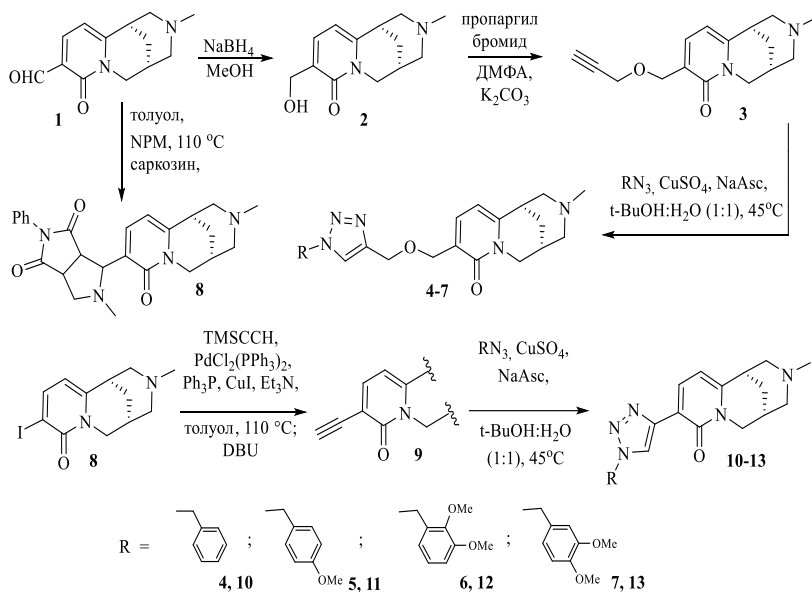
Аннотация: с целью поиска новых биологически активных соединений осуществлено сочетание хинолизидинового алкалоида метилцитизина с триазольным и пирролидиновым фрагментами путем 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Ключевые слова: хинолизидиновые алкалоиды, метилцитизин, кросс-сочетание, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

В последние два десятилетия хинолизидиновый алкалоид (-)-цитизин и его N-замещенные производные стали популярными исходными соединениями для синтеза биологически активных веществ. На основании анализа взаимосвязи «структура-активность» установлено, что наиболее перспективными являются производные, несущие заместители в 2-пиридиновом ядре; эти данные стимулировали рост числа синтетических работ, направленных на функционализацию (-)-цитизина, в том числе, за счет конъюгации с гетероциклическими фармакофорными субъединицами. В качестве исходного соединения для реализации первого подхода был выбран пропаргиловый эфир **3**, полученный путем последовательных превращений 9-формилпроизводного **1** (восстановление борогидридом натрия до спирта **2** и взаимодействие с пропаргилом бромистым в ДМФА/ K_2CO_3), схема 1. Реакция **3** с органическими азидами, катализируемая солями меди, с хорошими выходами привела к соответствующим замещенным триазолам **4-7** (68-82%). Второй подход подразумевал использование в качестве 1,3-

диполярофила алкина **9**, продукта кросс-сочетания 9-йодметилцитизина **8** по Соногашира. Отметим, что триазолы **10-13** получены с заметно более низкими выходами – от 27 до 43%. Введение пирролидинового фрагмента осуществлено путем *in situ* генерации азометилилида из альдегида **1** и саркозина с последующим его взаимодействием с N-фелималеинимидом (схема 1); пирролопирролидин **8** получен с выходом 74%.

Схема 1



Все соединения выделены методом колоночной хроматографии, строение соединений **4-7**, **8** и **10-13** установлено на основании данных ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и элементного анализа.

© Сорокина В.А., Цыпышева И.П., 2024

А.А. Тимичев

студент МГУ им. М.В. Ломоносова
timsenin@gmail.com

А.В. Каплин

аспирант МГУ им. М.В. Ломоносова,
м.н.с., ФИЦ химической физики РАН
alex1997kaplin@mail.ru

А.В. Горбовская

канд. хим. наук, м.н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова
gorbovskaya_av@mail.ru

А.С. Ужель

канд. хим. наук, с.н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова
anna_uzhel@mail.ru

НОВЫЕ СЕПАРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С АДСОРБИРОВАННЫМ СЛОЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Аннотация: Целью данной работы стало создание новых эффективных неподвижных фаз для ионной хроматографии на основе сополимера стирола и дивинилбензола с адсорбированным слоем оксида графена. Полученные сепарационные материалы охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Подход к закреплению линейного полиэтиленimina, кватернизованного глицидолом, на поверхности модифицированной оксидом графена матрицы позволил добиться высокой эффективности, селективности и гидрофильности полученных неподвижных фаз.

Ключевые слова: сорбенты, ионная хроматография, оксид графена, полистирол-дивинилбензол.

Ионная хроматография (ИХ) – широко используемый современный аналитический метод определения анионов органических и неорганических кислот. Он находит применение в пищевой промышленности, экологическом мониторинге, медицине, криминалистике [1]. Появление варианта ИХ с

подавлением фоновой проводимости, кондуктометрическим детектированием и системой генерации гидроксидного элюента позволило значительно повысить чувствительность метода. Одной из ключевых задач современной ИХ является создание новых селективных и эффективных неподвижных фаз.

Общепринятой матрицей для ИХ является сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ). Он обладает высокой механической, термической и гидролитической стабильностью во всем диапазоне pH. Однако такая матрица требует предварительного модифицирования гидрофобной поверхности для закрепления функционального ионообменного слоя, а также экранирования. Необходимость этого обусловлена склонностью поляризуемых ионов, таких как нитрат и иодид, вступать в неионообменные взаимодействия с полимером, что негативно сказывается на эффективности их хроматографических пиков.

Широкое применение в синтезе сепарационных материалов для ионной хроматографии находят углеродные материалы, такие как нанотрубки, наносферы и наноалмазы. Одним из таких материалов, получивших широкое освещение в последние годы, является оксид графена (GO). Композиционные материалы на его основе в перспективе могут применяться при создании биосенсоров, суперконденсаторов, солнечных батарей и сорбентов для красителей и антибиотиков [2].

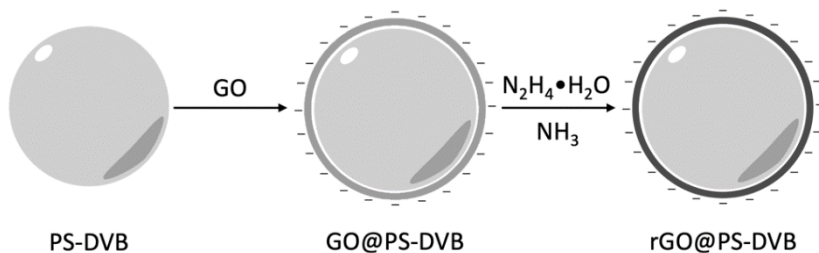


Рисунок 1. Получение полимерной матрицы с адсорбированным слоем GO и его дальнейшее восстановление.

Авторы [3] предложили способ активации ПС-ДВБ за счет адсорбции на поверхности оксида графена и его дальнейшего восстановления (рис. 1). В настоящей работе предложен подход к кватернизации линейного полиэтиленimina, закрепленного на поверхности оксида графена, глицидолом. Подобраны условия синтеза новых сепарационных материалов, оценена их гидрофильность, селективность и эффективность. Каждая стадия получения материалов была подтверждена методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

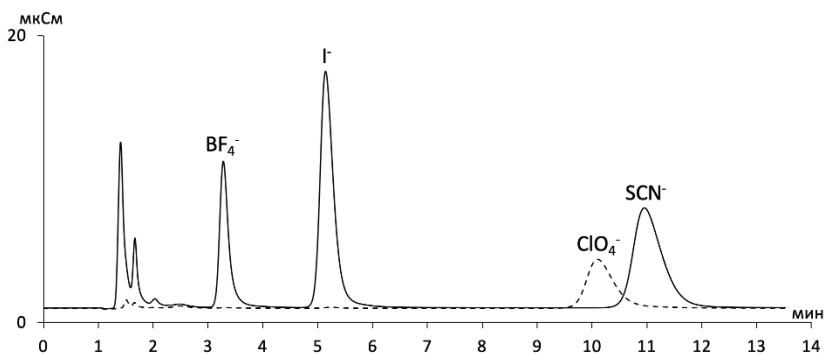


Рисунок 2. Хроматограмма разделения смеси сильнополяризуемых анионов. Элюент: 15 мМ КОН. Скорость потока: 1 мл/мин.

Сорбенты продемонстрировали высокую эффективность и селективность при разделении сильно поляризуемых анионов (BF_4^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , $N(\text{I}) = 22500$ тт/м) (рис. 2, таблица 1). Отдельно стоит отметить изменение порядка выхода пиков роданида и перхлората относительно ранее синтезированных неподвижных фаз.

Таблица 1

Эффективности пиков сильнополяризуемых анионов

Анион	N, тт/м
BF_4^-	21500
I^-	22500
SCN^-	21500
ClO_4^-	20000

Подобраны условия для разделения 7 стандартных анионов в режиме градиентного элюирования. Продемонстрированы возможности разделения пиков NO_3^- - и N_3^- - (анализ медицинских препаратов) и PO_4^{3-} - и цитрата (безалкогольные напитки).

Список использованных источников

1. Uzhel, A.S., Borodina, A.N., Gorbovskaya, A.V., Shpigun, O.A., Zatirakha, A.V. Determination of full organic acid profiles in fruit juices and alcoholic beverages using novel chemically derivatized hyperbranched anion exchanger // Journal of Food Composition and Analysis. 2021. Vol. 95. 103674.

2. Eremina, E.A., Matushkina, A.D., Malakhova, A.G.,

Kaplin, A.V., Grigorieva, A.V., Goodilin, E.A. Aerogels based on reduced graphite oxide and cobalt oxide nanoparticles ($\text{rGO@Co}_3\text{O}_4$) as sorbents of antibiotics and dyes from aqueous solutions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. Pp. 376-378.

3. Zhang, K., Cao, M., Lou, C., Wu, S., Zhang, P., Zhi, M., Zhu, Y. Graphene-coated polymeric anion exchangers for ion chromatography // Analytica Chimica Acta. 2017. Vol. 970. Pp. 73-81.

© Тимичев А.А., Каплин А.В., Горбовская А.В.,
Ужель А.С., 2024

А.К. Утемисова

студент УУНиТ, г. Уфа
alina_utemisova@bk.ru

З.Р. Макаев

м.н.с. лаб. СИБ УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

Э.М. Миннибаева

к.х.н., доцент УУНиТ, г. Уфа

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 13,14-ДЕГИДРО-16-ФЕНОКСИ- PGV1: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА

Аннотация: целью данной работы является получение этилового эфира 13,14-дегидро-16-феноксипроизводного PGV1 путем 1,2-присоединения к кетогруппе этил-(5-оксоциклопент-1-енил)гептеноата литийпроизводного 3-триметилсилилокси-4-феноксипроизводного 1 с последующей окислительной аллиловой перегруппировкой; исследование полученного соединения на цитотоксическую активность.

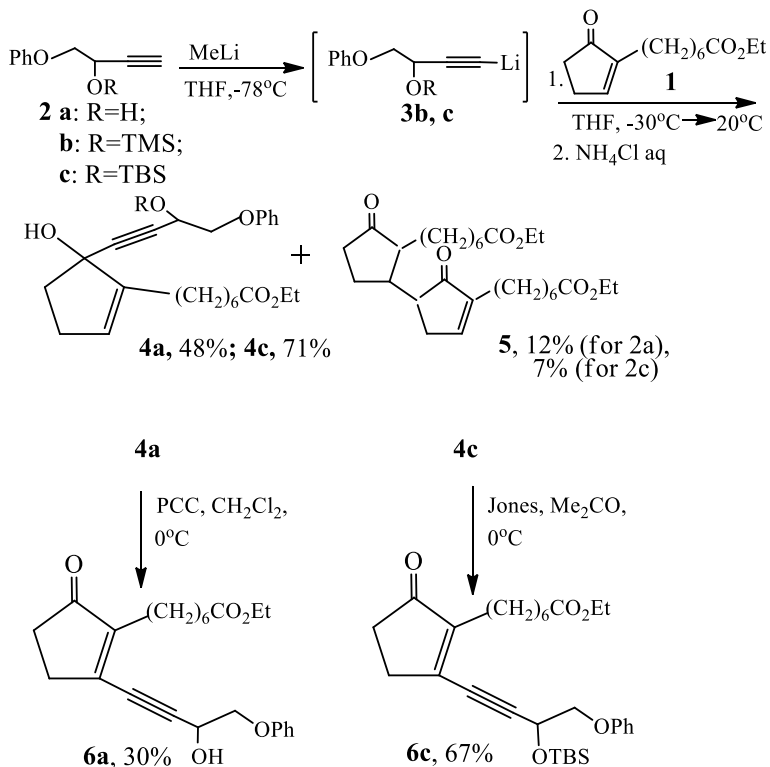
Ключевые слова: синтез, 2(бэтоксикарбонилгексил)циклопент-2-ен-1-он, феноксипроизводного 1, окислительная перегруппировка, простагландин V1, цитотоксичность.

В продолжение работ по синтезу новых 13,14-дегидроаналогов- α -арилокси-PG V-типа был адаптирован разработанный ранее вариант построения α -цепи [1], включающий селективное 1,2-присоединение к кетогруппе циклопентенона **1** [2]. Этот подход, начинающийся с реакции литийпроизводного 4-феноксипроизводного 3-триметилсилилоксибутина-1 **2b** [3] с циклопентеноном **1** через третичный спирт **4b** с последующей аллиловой перегруппировкой привел к целевой молекуле **6a**.

В данном случае на этапе взаимодействия литийпроизводного **3b** с циклопентеноном **1** (схема 1) и колоночной хроматографии реакционной массы на силикагеле происходило деблокирование TMS-защитной группы и был выделен спирт **4a**, о чем свидетельствовало появление в его ИК-спектре полосы поглощения гидроксильной группы при 3400 см⁻¹ и отсутствие

полос при 850 и 1250 cm^{-1} , характерных для TMS -группы. Невысокий выход (48%) **4a** вероятно можно объяснить нестабильностью TMS-защитной группы в условиях обработки реакционной массы и хроматографического выделения (SiO_2). Действительно, использование в синтетической схеме более стабильного TBS-защищенного **2c** позволило повысить выход целевого **4c** до 71%.

Схема 1.



Интересно, что в этой реакции наряду с ожидаемым аддуктом **4** наблюдалось образование димера циклопентенона **5** (7-12%), спектральные характеристики которого полностью совпадали с ранее полученным [4]. Этот факт подтверждает выдвинутое ранее предположение [5] о возможности повышения основности Li-

ацетиленида за счет индуктивного -I-эффекта феноксигруппы, способствующего енолизации кетогруппы **1** и протеканию реакции 1,4-сопряженного присоединения к следующей молекуле циклопентенона **1**. В пользу данного предположения свидетельствуют и результаты опытов с ацетиленами, в которых вместо феноксигруппы присутствовал бутильный остаток; образования димера **5** в этих случаях не наблюдалось [6, 7].

Последующее окисление третичного спирта **4a** пиридиний хлорхроматом (PCC) в CH_2Cl_2 протекало гладко и сопровождалось аллиловой перегруппировкой, приводя к сопряженному енину **6a** с низким выходом (30%). Данная реакция больше известна как окисление по Баблеру (Babler oxidation). Предполагаемый механизм включает в себя образование эфира хромовой кислоты, который вследствие последующей [3,3]-сигматропной перегруппировки приводит к хромовому эфиру вторичного гидроксила, подвергающемуся типовому окислению с образованием еноновой структуры **6a**.

Стоит отметить, что предпочтительность TBS-защиты C_{15} -гидроксильной группы наблюдалась и в реакции окислительной перегруппировки **4c** при получении **6c** окислением по Джонсу, выход которого составил 67%.

В ходе первичного скрининга (табл. 1) синтезированный 13,14-дегидро-PGB₁ **6a** неожиданно проявил среднюю цитотоксичность в отношении ряда раковых клеток. Это является первым примером проявления цитотоксичности циклопентеноновыми PG В-типа, в литературе подобных претендентов обнаружено не было.

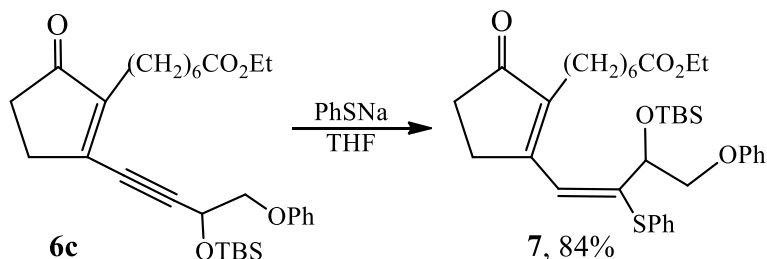
Согласно литературным данным, проявление цитотоксичности PG J и А- типов объясняется их способностью легкого связывания с нуклеиновыми SH- и NH_2 -аминокислотами путем сопряженного 1,4-присоединения по Михаэлю.

Таблица 1. Цитотоксическая активность полученного соединения **6a**

	IC50, мкМ
Hek293	23.77 ± 0.06
SH-SY5Y	16.30 ± 0.98
HepG2	12.02 ± 2.92
Jurkat	15.12 ± 0.37
MCF-7	18.12 ± 2.00
A549	13.48 ± 1.11

Наличие 2,3-дизамещения в цикlopентеноновом осто́ве в случае **6a** возможно блокирует 1,4-присоединение N- и S-нуклеофилов. Однако нами показана возможность присоединения PhSH к **6c** с высоким выходом (84%), приводящая к соединению **7**, представляющегося, согласно его спектральным данным, продукт сопряженного 1,6-присоединения тиола к **6c**. (схема 2).

Схема 2.



Аддукт сопряженного 1,4-присоединения тиола обнаружен не был. Объяснить это возможно также при рассмотрении данных ЯМР ¹³C, как известно хорошо коррелирующих с электронной плотностью в молекуле. Так, C₈ и C₁₂ атомы резонируют при 149.177 и 149.22 м.д. соответственно, а C₁₃ и C₁₄ при 81.04 и 101.40 м.д., что свидетельствует о большей чем в C₈-C₁₂ поляризации связи, что будет благоприятствовать нуклеофильному присоединению PhS⁻ аниона.

Очевидно, решающую роль для проявления цитотоксичных свойств **6a** сыграла именно эта возможность 1,6-сопряженного присоединения.

Таким образом, полученное соединение **6a** является первым примером проявления цитотоксичности в ряду циклопентеноновых PG B-типа. Синтезированный 13,14-дегидро-PGB аналог представляет самостоятельный интерес как потенциально биологически активные соединения.

Список использованных источников

1. Ivanova N.A., Kislitsina K.S., Miftakhov M.S. *Synthesis of PGB type misoprostol analog*. 2011. Vol. 47, No. 10, pp. 1474–1478.
2. Bokaldere R. P., Liepinya A. Y., Lozha E. V., Lolya D. O., Freimanis Y.F. *ChemInform Abstract: Totalsynthese der Prostaglandine. 4. Mitt. Synthese von 2-(6-Alkoxy-carbonylhexyl)-cyclopent-2-en-1-onen*. Chemischer Informationsdienst, Russian Journal of Organic Chemistry, 1981. Vol. 17, No. 11, pp. 2371-2376.
3. Толстиков Г.А, Мифтахов М.С., Иванова Н.А., Галин Ф.З. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 1857.
4. Иванова Н.А., Шавалеева Г.А., Мифтахов М.С. *Новые 13,14-дегидроаналоги простагландинов 11-дезоксиряда*, Журнал органической химии, 2020. Том 56, № 8, с. 1180-1086.
5. Ivanova N.A., Shavaleeva G.A., Miftakhov M.S. *Synthesis of 13,14-Dehydro-15-deoxy-16-hydroxy-16-methyl-17-phenoxyprostaglandin B₁ Ethyl Ester*. Russian Journal of Organic Chemistry, 2020. Vol. 56, No. 3, pp. 540–543.
6. Кориц В.П. // Диссертация канд. хим. наук. Рига. 1985.
7. Ivanova N.A., Shainurova A.M., Miftakhov M.S. *Prostanoids. Part LXIX. Synthesis of (±)-11,15-dideoxy-16-methyl-16-hydroxyprostaglandin E₁ ethyl ester*. Pharmaceutical Chemistry Journal, 1998. Vol. 32, No. 6, pp. 325–326.

© Утемисова А.К., Макаев З.Р., Миннибаева Э.М., 2024

Т.И. Фатхиев

студент УГНТУ, г.Уфа

Д.А. Черных

студент УГНТУ, г.Уфа

А.Р. Ханов

аспирант УГНТУ, г.Уфа

И.А. Мустафин

канд. техн. наук, г.Уфа

fatkhievti@gmail.com

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА

Аннотация: целью работы является определение технологический параметров процесса термокаталитического разложения углеводородного сырья, при которых наблюдается наибольший выход таких ценных продуктов, как углеродные волокна и водородсодержащий газ.

Ключевые слова: углеродные волокна, водородсодержащий газ, термокаталитическое разложение.

Углеродные волокна и нанотрубки являются одними из наиболее перспективных материалов для использования в качестве добавок в композиционные материалы. Они способствуют улучшению таких физико-химическим свойств, как стойкость к истиранию и УФ- излучению, повышение прочностных и теплоизоляционных характеристик [1].

Одним из наиболее способов получения углеродных волокон является термокаталитический крекинг углеводородного сырья, которое представлено жидкими индивидуальными углеводородами, их смесью, а также в газообразной форме. Продуктами такого процесса являются углеродные волокна, непревращенное сырье – дистиллят, водородсодержащий газ. Последний является достаточно ценным продуктом, так как может найти достаточно широкое применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [2].

В данной работе рассматривается термокаталитический крекинг н-пентана в присутствии катализатора, представленного металлоорганической солью. Исследования проводились на экспериментальной установке, состоящей из печи, в которой установлен лабораторный стеклянный реактор, насоса для подачи сырья с постоянным расходом, приемных колб для выделения дистиллята, газовых часов, при следующих параметрах процесса: температура от 450 до 600 °С, скорость подачи сырья – 50 мл/ч. В таблице 1 представлен материальный баланс процесса при различных температурах.

Таблица 1

Материальный баланс процесса

Температура	450	500	525	550	575	600
Сырье, г (%)	29,58 (100)	30,52 (100)	30,32 (100)	30,25 (100)	29,83 (100)	29,92 (100)
Получено, г (%)						
Углеродный материал	0,13 (0,44)	2,41 (7,90)	2,52 (8,31)	2,82 (9,32)	8,75 (8,75)	2,44 (8,16)
Дистиллят (непре- вращенное сырье)	21,96 (74,24)	1,88 (6,16)	1,79 (5,90)	1,68 (5,55)	3,56 (11,93)	6,52 (21,79)
Водородсо- держащий газ	7,49 (25,32)	26,23 (85,94)	26,01 (85,78)	25,75 (85,12)	23,66 (79,32)	20,96 (70,05)
Сумма	29,58 (100)	30,52 (100)	30,32 (100)	30,25 (100)	29,83 (100)	29,92 (100)

По полученным данным определено, что при 550 °С наблюдается наибольший выход углеродного волокна и достаточно высокий уровень выхода водородсодержащего газа.

Полученные образцы углеродных волокон были изучены на аппарате сканирующей электронной микроскопии с целью

изучения структуры. По снимкам, видно, что получены углеродные волокна диаметром около 50 нм, а длиной более 700 нм.

Получаемые углеродные материалы по рассмотренной технологии имеют достаточно низкую себестоимость благодаря использованию доступного сырья и достаточно простой установки.

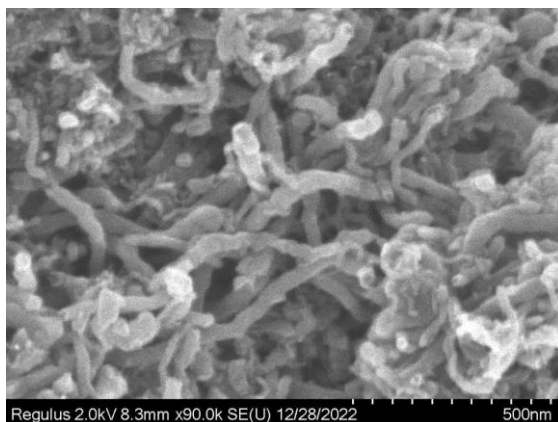


Рисунок 1. Снимок с аппарата СЭМ

Список использованных источников

1. Влияние углеродных нановолокон на структуру и свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения / И.А. Мансурова [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2011. – С. 121–122.

2. Усольцева Н.В., Якемеева М.В. // Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2013. Гл. 7. С. 228-280.

© Фатхиев Т.И., Черных Д.А., Ханов А.Р.,
Мустафин И.А., 2024

УДК 547.824:542.91:548.737

Э.Ф. Хаирова

студент УУНиТ, г.Уфа
elvirakhairova59@gmail.com

Э.М. Миннибаева

к.х.н., доцент УУНиТ, г.Уфа
minel1@rambler.ru

Thao Tran Thi Phoung

PhD, Institute of Chemistry – Vietnamese Academy of Science
and Technology, Hanoi, Vietnam, ntuelam2010@gmail.com

И.Е. Смирнова

к.х.н., с.н.с. научно-исследовательской группы
медицинской химии УФИХ УФИЦ РАН г. Уфа
si8081@yandex.ru

ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПТЕРОКАРПОЛА В ОТНОШЕНИИ ГРИППА А (H1N1)

Аннотация: целью данной работы является изучение противогриппозных свойств гетероциклических производных диптерокарпола.

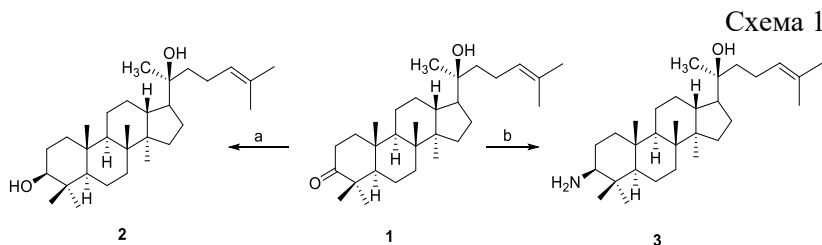
Ключевые слова: индолопроизводные, фуруилопроизводные, диптерокарпол, вирус гриппа А (H1N1).

На сегодняшний день грипп, ВИЧ, атипичная пневмония, MERS, COVID-19, Денге стали ведущими вирусными заболеваниями, угрожающими здоровью человека. Растительные метаболиты и их полусинтетические производные являются соединениями с многообещающим противовирусным потенциалом из-за их значительной фармацевтической ценности, широкого спектра применения в качестве противовирусных препаратов, низкой стоимости, высокой эффективности и низких побочных эффектов [1-4]. Следует отметить, что 33% от всех растительных метаболитов занимают тритерпеноиды, что делает их доступными возобновляемыми субстанциями [5].

На основе даммарановых тритерпеноидов, полученных модификацией гидроксильной или аминогруппы

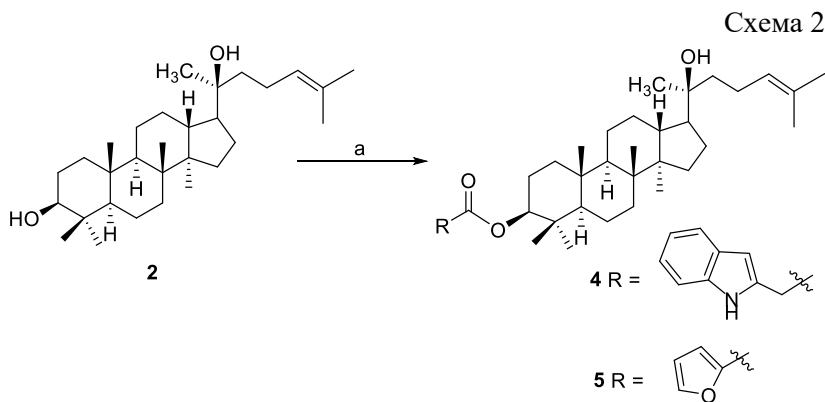
фармакофорными кислотами или альдегидами получены соединения с выраженными антидиабетическими свойствами. Амиды мороновой кислоты (IC_{50} 13.2 μ M) и их производные (IC_{50} 7.5 μ M) обладают потенциальной ингибиторной активностью в отношении РТР1В [6]. Введение азота в структуру тритерпеноида приводит к увеличению биологической активности синтезируемых производных [7].

Взаимодействием диптерокарпола **1** с боргидридом натрия в метаноле при комнатной температуре получен β -гидроксидиптерокарпол **2** с выходом 97%. Реакцией **1** с ацетатом аммония в присутствии цианоборгидрида натрия в метаноле при комнатной температуре было получено соединение **3** с выходом 86% после очистки колоночной хроматографией по схеме 1. В спектрах ЯМР соединения **2** и **3** наблюдалось отсутствие сигнала кето группы при δ 218.1 м.д. и присутствовал характеристичный сигнал в области δ 80.1 и 75.3 м.д., что подтверждает образование гидроксильной и аминогрупп.



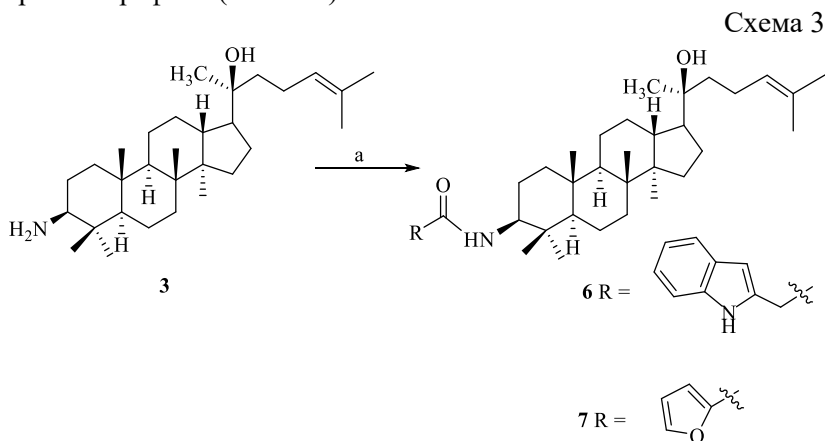
Реагенты и условия: (а) $NaBH_4$, метанол, 22°C. (б) CH_3COONH_4 , метанол, $NaBH_3(CN)$ 22°C.

Взаимодействием соединения **2** с индолилуксусной и 2-фурилхлоридом, получены моно производные **4**, **5**. Взаимодействие **2** с индолилуксусной кислотой проводили, используя карбодимидный метод, в среде хлористого метилена при 0°C в присутствии ДМАП, что привело к образованию эфира **4** с выходом 78%. 3-*O*-фурилолдиптерокарпол **5** с выходом 91% получали кипячением **2** с фурилхлоридом в среде пиридина.



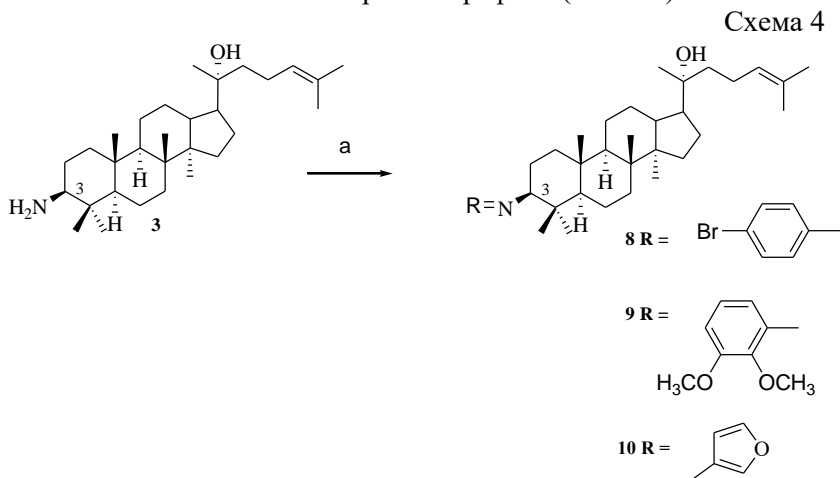
Реагенты и условия: а. *i* индолилуксусная кислота, ДЦЦ, ДМАП, CH_2Cl_2 , 0°C (для соединения **4**); *ii* фурурилхлорид, Ру, Δ (для соединения **5**).

Ацилирование 3β -амино-диптерокарпола **3** индолилуксусной и фурурилхлоридом в среде хлористого метилена в присутствии *N,N*-дициклогексикарбодиимида и Et_3N привело к образованию амидов **6**, **7** с выходом 91 и 86% после очистки колоночной хроматографией (Схема 3).



Реагенты и условия: (а) *i*. индолилуксусная кислота, фурурилхлорид, CH_2Cl_2 , Et_3N , ДЦЦ, 22°C .

Полученный 3β-аминодиптерокарпол **3** был использован в качестве исходного соединения в синтезе иминов. Взаимодействием соединения **3** с -бром, п-нитробензальдегидом и фураилдегидом в среде метанола в присутствии диметиламинопиридина получены имины **8-10** с выходом 85-94% после очистки колоночной хроматографией (схема 4).



Цитотоксичность и противогриппозные свойства производных **4-10** изучены в культуре клеток MDCK в отношении вируса гриппа А (H1N1). Все результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 Противовирусная активность соединений **4-10**
в отношении гриппа А H1N1

Соединение	CC ₅₀ , мкг/мл ^a	IC ₅₀ , мкг/мл ^b	SI ^c
4	23.1	>11	2
5	>300	4.5	67
6	100	20	5
7	250	25	10
8	100	50	2
9	12.4	>7.9	2
10	27.0	2.6	10

Осельтамивира

карбоксилат	>200	0.3±0.01	>667
Римантадин	62 ± 4	11 ± 2	6

где ^aCC₅₀ – 50% цитотоксическая концентрация; ^bIC₅₀ - 50% ингибирующая концентрация; ^cSI – Индекс селективности определяется как: SI CC₅₀/IC₅₀. Выделенные жирным шрифтом значения представляют наилучшие результаты (значение SI 10 или выше).

Таким образом, в результате исследования противовирусной активности выявлено соединение лидер 3-О-фууроилодиптерокарпол 5 в отношении штамма H1N1 с SI 67.

Список использованных источников

1. Mahmod I.I., Kwong H.C., Mohamed T., Mohamed I., Ismail I.S. (20S*,24S*)-25-Hydroxy-20,24-epoxy-Ahomo-4-oxadammaran-3-one (Chrysura) isolated from the leaves of Walsura chrysogyne // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep.- 2011.- V. 67.-P.3296.
2. Kim S.J., Kim A.K. Anti-breast cancer activity of Fine Black ginseng (Panax ginseng Meyer) and ginsenoside Rg5 // J. Ginseng Res.- 2015.-V. 39.-P. 125–134.
3. Shareef M., Ashraf M.A., Sarfraz M. Natural cures for breast cancer treatment // Saudi. Pharm. J.- 2016.-V.24.- P.233–240.
4. Ma LY., Yang X.W. Six new dammarane-type triterpenes from acidic hydrolysate of the stems-leaves of Panax ginseng and their inhibitory-activities against three human cancer cell lines // Phytochem. Lett.- 2015. - V.13.-P.406–412.
5. Cheng Y., Hua H.Q. Clinical research progress in anti-tumor effects of ginsenoside Rg3 // Yixue Zongshu- 2015.- V.21.-P. 2938–2940.
6. L.C. Romero, P. Paoli, G. Camici, V.F. Morales, M.Y. Rios, E.J.J. Ramírez, S.H. Figueroa, G.N. Vázquez, S.E. Soto Bioorg. Med. Chem. Lett., 26 (2016), pp. 2018-2022.
7. Esquivel, B.; Guerrero, F.; Toscano, R.A. Tri-nordammarane triterpenoids and neoclerodane diterpenoids from Salvia aspera (Labiatae) // Nat. Prod. Lett.-2002. –V.16.- P. 129–135.

© Хаирова Э.Ф., Миннибаева Э.М.,
Thao Tran Thi Phoung, Смирнова И.Е., 2024

А.С. Хорошавин
магистр УУНиТ, г. Уфа
khoroshavin01@bk.ru

Ю.А. Лебедев
к.ф-м.н., с.н.с. лаборатории физики твердого тела ИФМК
УФИЦ РАН, г.Уфа
lebedev@anrb.ru

А.А. Мухамедзянова
д.т.н., доцент, зав.кафедрой ТХиМ УУНиТ, г.Уфа
alf6058@yandex.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ К ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОМУ ПОЛИМЕРУ

Аннотация: В ходе эксперимента было установлено оптимальное время облучения линейно-поляризованным светом fotocувствительной полимерной пленки из поливинилциннамата, необходимое для создания стабильной однородной ориентации жидкого кристалла 4-н-пентил-4'-цианобифенила. Кроме того, было измерено значение энергии сцепления молекул жидкого кристалла к поливинилциннамату.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, поливинилциннамат, светоиндуцированная ориентация, энергия сцепления.

В данной работе изучалась ориентация жидких кристаллов (ЖК) с помощью fotocувствительного полимера – поливинилциннамата (ПВЦ). Метод фотоориентации, применяемый в исследовании, является бесконтактным, что исключает загрязнение и образование локальных электростатических полей, возникающих при использовании классического метода натирания.

Эксперименты проводились на планарных слоях нематического жидкого кристалла 5СВ, однородно выравненных с помощью фотоориентации ПВЦ линейно-поляризованным светом. В ячейках, облученных более 10 минут, наблюдалась однородная планарная ориентация ЖК (Рис.1).

В работе была применена техника перехода Фредерикса в магнитном поле для определения энергии сцепления молекул ЖК 5СВ с поверхностью поливинилциннамата (ПВЦ). Экспериментальная оценка энергии сцепления, проведенная в соответствии с методикой [1], показала значение $W=6.15 \cdot 10^{-6}$ Дж/м². Полученные результаты были сопоставлены с литературными данными.

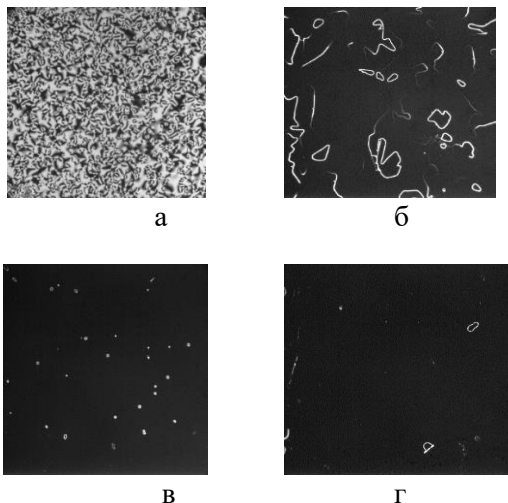


Рисунок 1. Микроскопические изображения слоев 5СВ в геометрии скрещенных поляризаторов: а) 1 мин. засветки ПВЦ, б) 7 мин., в) 15 мин., г) 30 мин.)

Список использованных источников

- 1) Yang K.H., Rosenblatt C. Determination of the anisotropic potential at the nematic liquid crystal-to-wall interface // Appl. Phys. Lett. 43(1), 1983

© Хорошавин А.С., Лебедев Ю.А.,
Мухамедзянова А.А., 2024

Н.А. Царук

студент 5 курса УУНиТ, г. Уфа

Э.Т. Ямансарова

доцент, канд. хим. наук УУНиТ, г. Уфа

anny_sl@mail.ru

О.Б. Зворыгина

доцент, канд. хим. наук УГНТУ, г. Уфа

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ

Аннотация: проведен сравнительный анализ сорбционных свойств материалов, полученных из отходов растениеводства по отношению к ионам меди (II), железа (III), марганца (II) и свинца (II). Выявлено, наибольшей перспективой обладает образец на основе ржаной соломы, прошедший кислотно-щелочную обработку. Он поглощает ~90-95% нежелательных примесей.

Ключевые слова: ржаная солома, шелуха гречихи, лузга подсолнечника, стебли подсолнечника, сорбция тяжелых металлов.

В рамках решения задач обеспечения экологической безопасности России перспективным направлением является разработка технологий утилизации отходов деревообработки и продуктов АПК. Такие продукты содержат комплекс полезных веществ, в том числе полисахариды, которые можно использовать как в индивидуальном виде, так и без дополнительного выделения в качестве эффективных сорбентов веществ различной природы.

Путем несложных модификаций можно изменять сорбционную способность полисахаридов в ту или иную сторону, получая материалы, имеющие сродство к неорганическим ионам или к органическим соединениям.

Целью работы являлся сравнительный анализ сорбционной способности целлюлозных материалов, полученных в разных

условиях, по отношению к катионам тяжелых металлов и обоснование целесообразности их получения.

Объектами исследования являлись пшеничная солома, шелуха гречихи, стебли и лузга подсолнечника. Все эти виды отходов относятся к целлюлозосодержащему сырью. Помимо целлюлозы они содержат значительную часть пентозанов, так же присутствует лигнин в разных соотношениях.

Таблица 1

Сорбционные свойства изученных материалов

Вид сырья	Вид обработки*	$\omega, \%$	E, % Cu ²⁺	E, % Mn ²⁺	E, % Fe ³⁺	E, % Pb ²⁺	Водопоглощение, %	Суммарный объем пор, %
Ржаная солома	1	68.5	95	95.0	96	93	-	-
	2	65.7	85	90.0	91	89	-	-
	3	98.7	77	78.0	78.0	74.0	450	6.0
Шелуха гречихи	1	-	91.4	91.0	85.3	73.5	264	3.5
	2	-	86.8	88.3	81.3	66.4	197	3.1
Лузга подсолнечника	1	-	93.5	91.5	90.8	73.5	320	3.8
	2	-	87.2	88.5	82.5	67.2	135	3.1
Стебли подсолнечника	1	50.0	91.0	91.0	89.0	78.0	272	3.4
	2	62.5	88.0	86.0	78.0	75.0	248	2.6
	3	98.9	68.0	65.0	58.0	38.0	194	1.0

* 1. 5% HCl, 2. 5% NaOH, 5% NaOH с замораживанием, 3. Промытая-параметр не определялся

Модификацию растительных отходов проводили обработкой разбавленными растворами гидроксида натрия последующим замораживанием или последовательной кислотнo-щелочной обработкой, а также использовали промывку измельченного сырья горячей водой. Такая модификация приводит к изменению содержания гемицеллюлоз, лигнина и пектиновых веществ. Помимо этого, щелочная обработка приводит к набуханию микрофибрилл целлюлозы, упорядочиванию аморфных областей

в них, увеличению поперечных и уменьшению продольных размеров целлюлозного волокна. Чаще всего это сопровождается увеличением числа активных адсорбционных центров.

Полученные образцы материалов из вторичного растительного сырья испытывали на способность поглощать ионы тяжелых металлов из водных растворов.

Сорбцию проводили в статических условиях, помещая навеску сорбента в раствор соли соответствующего тяжелого металла на 30 минут. Затем сорбент отфильтровывали, а в фильтрате определяли остаточную концентрацию иона металла, а эффективность сорбции рассчитывали по формуле:

$$E = (C_0 - C_{\text{ост}}) / C_0 * 100\%$$

где E – эффективность сорбции

C_0 – начальная концентрация ионов до контакта с материалом, мг/мл

$C_{\text{ост}}$ – концентрация после отделения материала от раствора, мг/мл

Водопоглощение и суммарный объем пор определяли по стандартным методикам.

Результаты испытаний сведены в таблицу

При сравнении результатов сорбционных свойств полученных модифицированных сорбентов из вторичного растительного сырья видно, что даже при минимальной обработке (промывка горячей дистиллированной водой) образцы проявляют сродство к ионам тяжелых металлов. Поглощение при этом составляет 50-75% в зависимости от источника сырья. Наибольшую сорбцию показывал образец на основе ржаной соломы, прошедший кислотно-щелочную обработку. Он поглощает ~90-95% нежелательных примесей. Мы считаем его самым перспективным и эффективным в этом ряду, но без учета экономической целесообразности. Сорбент получается путем обработки разбавленными растворами соляной кислоты и едкого натра. Данный сорбент имеет одни из самых высоких показателей сорбции тяжелых металлов, а также наименьшую длительность получения в лабораторных условиях.

© Царук Н.А., Ямансарова Э.Т., Зворыгина О.Б., 2024

С.Р. Шарафутдинова

студент УУНиТ, г.Уфа
snezhana20_01@mail.ru

Е.В. Третьякова

к.х.н., с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа
treyakovaelv@gmail.com

О.С. Куковинец

д.х.н., проф. кафедры ТХиМ ИХЗЧС УУНиТ, г.Уфа
ku47os@yandex.ru

Sulong Xiao

Professor, Peking University, Beijing, China

АЦИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИ-ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛ ДИГИДРОХИНОПИМАРАТА ХЛОРАНГИДРИДАМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

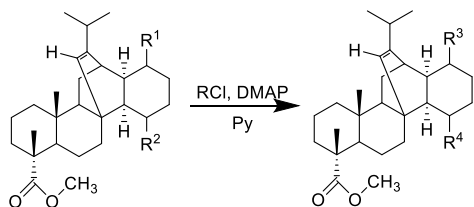
Аннотация: взаимодействием метиловых эфиров 1 β -гидрокси- и 1 β ,4 α -дигидрокси- 2,3-дигидрохинопимаровой кислоты с биологически активными хлорангидридами гетероциклических и ароматических карбоновых кислот с высокими выходами осуществлен синтез новых дитерпеновых ацильных производных.

Ключевые слова: абиетановые дитерпеноиды, дигидрохинопимаровая кислота, ацилирование, хлорангидриды карбоновых кислот.

Абиетановые дитерпеноиды, основные метаболиты сосновой живицы, привлекают внимание исследователей, занимающихся поиском новых биологически активных средств, что обусловлено их синтетическими возможностями и широким спектром биологической активности [1-3]. В этой связи, химическая модификация дитерпеновых молекул с последующим биоскринингом полученных соединений в настоящее время является актуальной для создания новых высокоэффективных агентов широкого спектра фармакологического действия.

Одним из наиболее распространенных методов модификации природных соединений является реакция ацилирования. Ранее было показано, что ацилирование гидроксильных производных метилового эфира дигидрохинопимаровой кислоты с введением в положение C1 и C4 дитерпенового остова фрагмента фурановой кислоты приводит к соединениям, обладающими активностью в отношении ацетилхолинэстеразы [4]. Целью настоящей работы являлось ацилирование гидроксильных производных метил дигидрохинопимарата хлорангидами биологически важных гетероциклических и ароматических карбоновых кислот.

В результате взаимодействия метиловых эфиров 1β-гидрокси- и 1β,4α-дигидрокси- 2,3-дигидрохинопимаровой кислоты **1,2** с хлорангидами тиофенкарбоновой, коричной, гидрокоричной и бензойной кислот осуществлен синтез серии новых ацилпроизводных абиетановых дитерпеноидов **3-10** (Схема 1).



1, 2

(1) R¹=OH, R²=O

(2) R¹=R²=OH

(3) R³=—O—C(=O)—C₄H₃S, R⁴=O

(4) R³=—O—C(=O)—CH=CH—C₆H₅, R⁴=O

(5) R³=—O—C(=O)—CH₂—C₆H₅, R⁴=O

(6) R³=—O—C(=O)—C₆H₄, R⁴=O

(7) R³=R⁴=—O—C(=O)—C₄H₃S

(8) R³=R⁴=—O—C(=O)—CH=CH—C₆H₅

(9) R³=R⁴=—O—C(=O)—CH₂—C₆H₅

(10) R³=R⁴=—O—C(=O)—C₆H₅

Схема 1

Процесс ацилирования проводили при кипячении в среде абсолютного пиридина в присутствии 4-диметиламинопиридина, выполняющего роль катализатора и акцептора выделяющегося хлористого водорода. Выход целевых продуктов 1–10 в зависимости от характера заместителей варьировался в пределах

85–93%. Строение полученных дитерпеновых производных подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список использованных источников

1. Tretyakova E.V., Salimova E.V., Odinkov V.N., Smirnova I.E. Synthesis and antiviral activity of maleopimaric and quinopimaric acids' derivatives //Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2015. – Т. 23. – №. 20. – С. 6543-6550.
2. Tretyakova E.V., Smirnova I.E., Kazakova O.B., Tolstikov G.A., Yavorskaya N.P., Golubeva I.S., Pugacheva R.B., Apryshko G.N., Poroikov V.V. Synthesis and anticancer activity of quinopimaric and maleopimaric acids' derivatives //Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2014. – Т. 22. – №. 22. – С. 6481-6489.
3. Tretyakova E.V., Ma X., Kazakova O.B., Shtro A.A., Petukhova G.D., Klabukov A.M., Dyatlov D.S., Smirnova A.A., Xu H., Xiao S. Synthesis and evaluation of diterpenic Mannich bases as antiviral agents against influenza A and SARS-CoV-2 //Phytochemistry Letters. – 2022. – Т. 51. – С. 91-96
4. Tretyakova E.V., Heise N. V., Csuk R., Kazakova O.B. Inhibitory properties of quinopimaric acid derivatives towards cholinesterases //Natural Product Research. – 2023. – С. 1-9.

© Шарафутдинова С.Р., Третьякова Е.В.,
Куковинец О.С., Sulong Xiao, 2024

Т.Т. Юмалин
аспирант УУНиТ, г.Уфа
timur-sibay@mail.ru
Р.Б. Салихов
проф., д.ф.-м.н. УУНиТ, г.Уфа
salikhovrb@yandex.ru

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНОВ

Аннотация: Полианилины представляют собой класс проводящих полимеров, которые привлекли значительный интерес в области органической электроники благодаря своим уникальным свойствам. В данной статье исследованы флуоресцентная спектроскопия и фотоэлектрические свойства тонких пленок и сополимеров на основе полианилина. Исследование направлено на понимание взаимосвязи между составом и строением полианилинов, их оптическими и электрическими свойствами. В статье обсуждаются результаты экспериментов по изучению фотолюминесцентных свойств сополимеров S1-S9 в растворе ДМСО и тонкопленочных фоторезисторов на основе полианилинов. Результаты показывают, что фотоэлектрические свойства тонких пленок зависят от условий их изготовления и морфологии поверхности. Растворимость полианилинов высока, что делает производство электронных компонентов совместимым с современными технологиями печати в органической электронике. В работе также указывается, что фотопроводимость полианилинов можно улучшить за счет включения дополнительных молекулярных групп в полимерную матрицу. В целом, это исследование проливает свет на потенциал полианилинов как многообещающих материалов для органической электроники и дает представление о том, как их свойства могут быть оптимизированы для конкретных приложений.

Анилин (Sigma-Aldrich) перед использованием в экспериментах перегоняли под давлением. Диметилсульфоксид

(ДМСО) и N-метилпирролидон (NMP) перед использованием подвергали дистилляции. Персульфат аммония ((NH₄)₂S₂O₈), соляную кислоту (HCl), фосфорный ангидрид (P₂O₅) и ортофосфорную кислоту (H₃PO₄) использовали без дополнительной очистки. 2-[2-Хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилин получен по описанному ранее методу и все его спектральные характеристики соответствуют представленным в литературе [1-2].

УФ-видимые спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu Spectrophotometer 2600 в растворе ДМСО при 298 К, в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм (ширина щели - 2,0 нм, скорость сканирования - быстрая), с использованием кварцевой трубки толщиной 1 см. Спектральный анализ флуоресценции проводили на спектрофлуорофотометре RF-5301 PC Shimadzu в растворе ДМСО при 298 К со следующей аппаратурой: блоком питания HY3005-2, мультиметром GW Instek GDM-6245 в качестве амперметра и источником УФ-излучения Hamamatsu LC8 с длина волны 365 нм.

S1-S9 были получены внутримолекулярной циклизацией сополимеров P1-P9, которую проводили по методике, описанной ранее. 1,0 г сополимеров П1-П9 в 10,0 г полифосфорной кислоты (ПФК) нагревали в течение 5–6 ч при 140–150 °С при перемешивании. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли воду. Полученный полимер выпадал в осадок. Затем отфильтровывали, промывали 1М водным раствором аммиака, водой, хлороформом и снова водой. Полученный черный порошок сушили до постоянного веса.

На рисунке 1а показаны спектры поглощения различных сополимеров, а на рисунке 2b – спектры полимеров после внутримолекулярной циклизации. Спектры сополимеров P1-P4 напоминают спектры ПАни в солевой форме эмеральдина: три полосы на 308, 435 и 633 нм. Сополимеры P5-P9 имеют две полосы на 289 и 534 нм, которые смещаются в сторону коротких волн при увеличении содержания 2-[2-хлоро-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина, указывая на уменьшение уровня сопряжения в цепи сополимера. Полимеры S1-S9 после циклизации имеют один максимум поглощения около 287 нм. На рисунке 2с,d

представлены спектры фотолюминесценции полимеров P1-P9 и S1-S9: при высоком содержании Ani наблюдается эмиссия на 345 нм, при увеличении содержания CPA спектры смещаются к 508 нм.

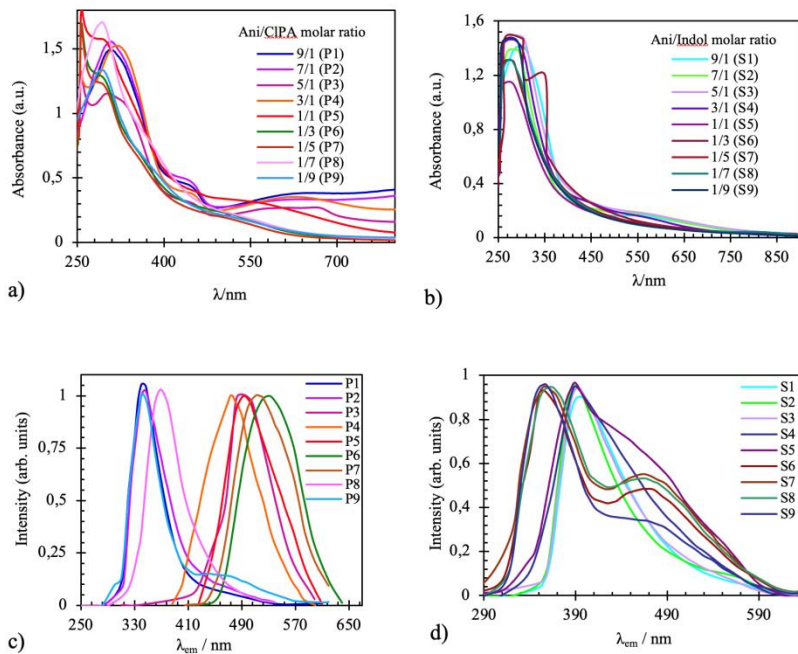


Рисунок 1. УФ-видимые спектры P1-P9 (а) и S1-S9 (б); Спектры флуоресценции P1-P9 (в) и S1-S9 (г) в ДМСО при 10⁻⁵ г/л.

После модификации эмиссионные пики полимеров расположены в двух областях, что связано с наличием двух разных экситонов в цепи полимера. Сополимеры с высоким содержанием замененных мономерных единиц проявляют максимумы эмиссии около 465 нм, также наблюдается сдвиг флуоресценции в коротковолновую область.

Для исследования фотоэлектрических свойств были выбраны образцы P5-P9 и S6-S9, так как другие полимеры не проявляли фотопроводимость. Фотоэлектрические свойства полианилинов, включая темновой и фототок, были изучены в контексте их

чувствительности к свету. Темновой ток — это электрический ток, протекающий через материал в отсутствии внешнего освещения, вызванный различными процессами, такими как тепловая генерация носителей заряда. Фототок возникает под воздействием внешнего освещения, когда фотоны света взаимодействуют с материалом, вызывая эмиссию электронов. Исследования показали, что фотопроводимость полианилинов связана с их способностью генерировать и транспортировать носители заряда при взаимодействии со светом. При освещении полианилин возбуждает электроны, создавая пары носителей заряда (электроны и дырки), что значительно изменяет его проводимость.

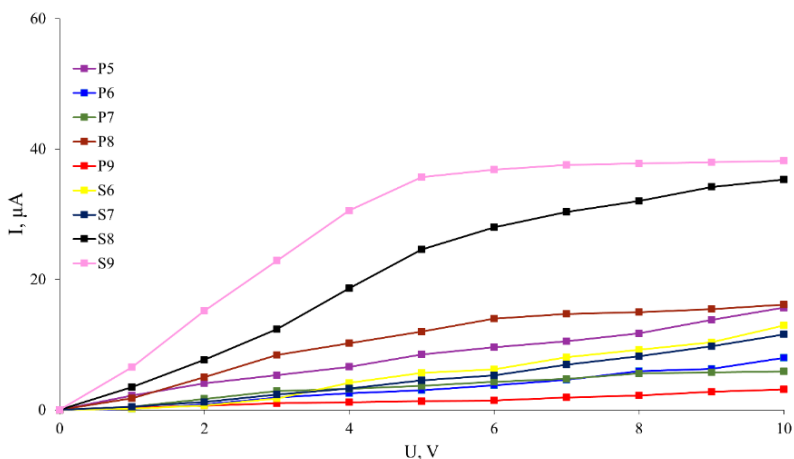


Рисунок 2. Вольтамперные характеристики образцов измерялись при мощности излучения $3,5 \text{ Вт/см}^2$ и расстоянии 10 миллиметров между источником света и полимером.

На рисунке 2 показано, что образец S9 демонстрирует наивысшую степень фотопроводимости, с насыщением при 5 В. Для других образцов наблюдается увеличение фототока до 35,000 раз при освещении с интенсивностью $3,5 \text{ Вт/см}^2$. Фотоэлектрическая чувствительность полианилинов зависит от их структуры и электронных характеристик, что позволяет тонко

настраивать их свойства для различных применений, таких как фотодетекторы и солнечные элементы [3-5]. Флуоресцентные спектры полимерной группы имеют максимумы в двух областях: 340-360 нм и 490-520 нм. Известно, что изменения в составе сополимеров приводят к смещениям флуоресцентных максимумов. Исследование фотолюминесцентных свойств сополимеров S1–S9 в растворах ДМСО показало значительные изменения по сравнению с нециклизованными образцами, особенно у образцов, богатых замещенными мономерами, с максимумами эмиссии около 465 нм, связанными с присутствием индольного фрагмента.

В изучении фотовольтаических свойств тонких пленок полианилинов была рассмотрена их зависимость от условий изготовления и морфологии поверхности. Наибольшие значения квантового выхода, достигавшие 0,037 и 0,046, наблюдались у полимеров S8 и S9, соответственно. Эти образцы также продемонстрировали впечатляющую фотопроводимость, превосходя темновую проводимость примерно в 35,000 раз, что подчеркивает влияние условий изготовления и морфологии поверхности на электрические характеристики тонких пленок.

В итоге изменения в флуоресцентных спектрах сополимеров указывают на изменения в составе, а исследование фотовольтаических свойств подчеркивает важность условий изготовления и морфологии поверхности для их производительности. Полимеры S8 и S9 продемонстрировали не только наивысший квантовый выход, но и исключительную фотопроводимость, что свидетельствует о значительном улучшении их электрических свойств и потенциале для применения в оптоэлектронике.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (код научной темы FZWU-2023-0002).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Salikhov, S.M., Mullagaliev, I.N., Salikhov, R.B., Abdrakhmanov, I.B., & Mustafin, A.G. (2020). Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants. *Polymer International*, Vol. 69(9), Pp. 804-812.
2. Mustafin, A.G., Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Salikhov, S.M., Sattarova, A.F., Mullagaliev, I.N., Abdrakhmanov, I.B., Synthesis and Physicochemical Properties of Poly (2-ethyl-3-methylindole), *Macromolecules*. 2020, 53 (18) 8050-8059.
3. Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Usmanova, G.S, Salikhov, R.B., Mustafin, A.G., Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly(aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl]aniline)s, *Polym. 2023, Int.* 72 (4) 440-450.
4. Salikhov, R.B., Mustafin, A.G., Mullagaliev, I.N., Salikhov, T.R., Andriianova, A.N., Latypova, L.R., & Sharafullin, I.F. Photoconductivity of Thin Films Obtained from a New Type of Polyindole. *Materials*, 2022, 15(1), 228.
5. Salikhov, R.B., Gaskarova, A.A., Salikhov, T.R., Ostaltsova, A.D., & Yumalin, T.T. (2023). Polyaniline Derivatives for Chemical Sensors of Ammonia Vapor. *Chemistry Proceedings*, 14(1), 15.

© Юмалин Т.Т., Салихов Р.Б., 2024

А.О. Юрьева
студент УУНиТ, г. Уфа
annayuryeva99@mail.ru

Г.Г. Гарифуллина
канд. хим. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа
Garifa@inbox.ru

Р.Н. Насретдинова
канд. хим. наук, доц. УУНиТ, г. Уфа
nasretdinovarn@mail.ru

ПЛОДЫ ОБЛЕПИХИ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Аннотация: целью данной работы является изучение влияния сока облепихи на скорость радикально-цепного окисления модельного субстрата этилбензола, установление связи между антиокислительной способностью сока и сортом облепихи.

Ключевые слова: сок облепихи, скорость окисления.

В качестве антиоксидантов в последние годы на замену синтетическим веществам всё чаще приходят вещества натурального происхождения, которые не наносят вред человеку и окружающей его среде. Особенно ярко выраженные антиокислительные свойства можно обнаружить в соках плодов различных ягод и фруктов. Это объясняется их богатым составом, в который входят витамины С, Е, флавоноиды, антоцианы и т.д.

Целью нашей работы является исследование антиокислительных свойств сока, выделенных из плодов облепихи, выращенных в Узбекистане на опытных плантациях Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова. Мы исследовали влияние сока шести сортов облепихи и сока облепихи, выращенной в Башкирии. Антиокислительная активность выжимки из плодов облепихи анализировалась с помощью модельного окисления этилбензола (ЭБ) в присутствии инициатора азодиизобутилонитрила (АИБН). Измерение скорости процесса окисления проводилось на сверхчувствительной манометрической дифференциальной установке. Экспериментально установлено, что реакция окисления этилбензола в присутствии сока облепихи протекает в кинетическом режиме и с сохранением цепей окисления. Реакции продолжения и обрыва цепей цепного процесса ведут перокс-радикалы этилбензола. Используя кинетические кривые

поглощения ЭБ, была вычислена скорость расщепления кислорода при реакции этилбензола с добавлением и в отсутствие сока облепихи. Установлено, что наличие сока облепихи снижает скорость поглощения кислорода. Этот эффект уменьшения скорости реакции окисления ЭБ прямо зависит от объемной доли сока и сорта используемой в реакции облепихи в окисляющемся этилбензоле. Эти два показателя снижают скорость окисления ЭБ в 3,8 раза. Антиокислительные свойства сока облепихи зависят также от места ее произрастания.

Таким образом, сок облепихи снижает скорость нежелательных процессов окисления, по этой причине может служить в качестве добавки в пищевые, фармацевтические и косметические продукты с целью удлинения срока годности продукта.

Список использованных источников

1. Гарифуллина Г.Г., Денисова С.Б., Хайруллина В.Р., Герчиков А.А. Выделение фенольных соединений корня солодки голой и оценка их антиоксидантной активности // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т.46, вып. 7. – С.102 - 106.

2. Хайруллина В.Р., Гарифуллина Г.Г., Денисова С.Б., Герчиков А.А., Хайруллина Р.Р. Количественное изучение антиоксидантной эффективности кверцетина, ликуразида и дигидрокверцетина на модельной реакции жидкофазного окисления изопропилового спирта. // Вестник Башкирского университета. – 2004. – № 1. – С.19-21.

3. Гумерова А.М., Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н. Антиокислительная активность сока плодов цитрусовых, выращенных в Уфимском лимонариуме. Материалы VIII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа, РИЦ. УУНиТ. 2023 г. С. 224

4. Garifullina¹ G.G., Nasretdinova¹ R.N., Gerchikov¹ A. Ya., Shaymordanova¹ G.M., Petrova² A.V., Mustafin¹, A.G. Antioxidant efficiency of triterpenoids in radical chain oxidation of organic compounds. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02516-7>

© Юрьева А.О., Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2024

УДК 547.917

М.Г. Ялалов

магистрант УУНиТ, г.Уфа

sinvmet@anrb.ru

Ю.А. Халилова

канд. хим. наук, с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН, г.Уфа

sinvmet@anrb.ru

Э.М. Миннибаева

канд. хим. наук, доц. УУНиТ, г.Уфа

sinvmet@anrb.ru

Л.Х. Файзуллина

докт. хим. наук, доц., в.н.с. УФИХ УФИЦ РАН, г.Уфа

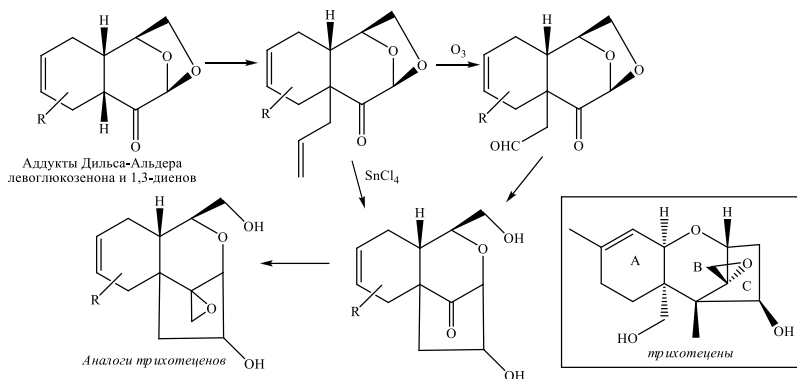
sinvmet@anrb.ru

ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ БРОМИСТОГО АЛЛИЛА К АДДУКТАМ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И 1,3-ДИЕНОВ

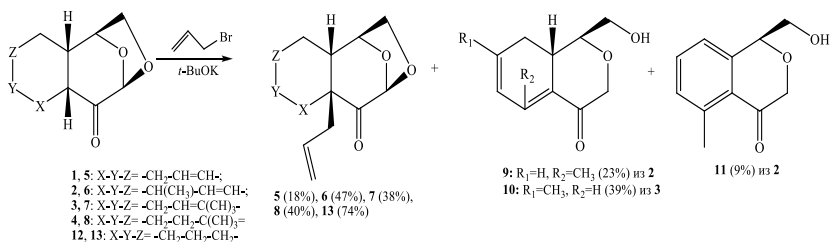
Аннотация: взаимодействием аддуктов Дильса-Альдера левоглюкозенона и 1,3-диенов с бромистым аллилом получены α -аллилпроизводные, которые перспективны в направлении синтеза аналогов трихотеценовых сесквитерпенов и оптически активных азафилонов.

Ключевые слова: левоглюкозенон, аддукты Дильса-Альдера, бромистый аллил, трихотецены, азафилоны, α -аллилпроизводные.

Аддукты Дильса-Альдера левоглюкозенона и 1,3-диенов представляют с собой трициклические структуры, содержащие пирановый цикл, аннелированный с циклогексеновым кольцом. Введение в α -положение к кетогруппе аллильного фрагмента в аддуктах, аналогично [1], привлекательно в направлении синтеза аналогов трихотеценовых сесквитерпенов [2], а также для изучения взаимосвязи структура-активность в полученном ряду соединений.



Взаимодействием аддуктов Дильса-Альдера левоглюкозенона и 1,3-диенов **1-4** с бромистым аллилом в ТНФ в присутствии *t*-BuOK нами осуществлены синтезы α -аллилпроизводных **5-8**. Обнаружено, что наличие метильной группы в циклогексеновом фрагменте в аддуктах Дильса-Альдера левоглюкозенона с пипериленом и изопреном **2** и **3** приводят к побочным продуктам восстановительного раскрытия 1,6-ангидромостика **9-11**.



В случае аддукта Дильса-Альдера левоглюкозенона с пипериленом наблюдалась ароматизация циклогексенового фрагмента.

Реакция изомеризованного по двойной связи аддукта Дильса-Альдера левоглюкозенона с изопреном **4** не приводила к побочным продуктам, выход α -аллилпроизводного **8** составил лишь 40%, тогда как взаимодействие его дигидропроизводного **12** с аллиломбромистым привела к желаемому продукту **13** с выходом 74%.

Полученные α -аллилпроизводные перспективны в направлении синтеза аналогов трихотеценовых сесквитерпенов. Побочные продукты восстановительного раскрытия 1,6-ангидромостика после оптимизации их методов получения привлекательны в синтезе оптически активных азафилонов.

Работа выполнена по теме №122031400259-1 госзадания.

Спектры ЯМР записаны на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием "Химия" и РЦКП «Агидель» Уфимского института химии РАН.

Список использованных источников

1. Faizullina, L. Kh., Khalilova, Yu. A., Karamysheva, L. Sh., Salikhov, Sh.M., Valeev, F.A. The synthetic potential of α,α -diallylcycrene // Mendeleev Communications. 2022. Vol. 32. Pp. 546–548.
2. McPhail, A. T., Sim, G.A. Fungal metabolites. Part VI. The structure of verrucarin A: X-ray analysis of verrucarin A *p*-iodobenzenesulphonate // J. Chem. Soc. C. 1966. Pp. 1394-1406.
3. Colvin, E. W., Raphael, R. A., Roberts, J. S. The total synthesis of (\pm)-trichodermin // J. Chem. Soc. 1971. Pp. 858-859.

© Ялалов М.Г., Халилова Ю.А.,
Миннибаева Э.М., Файзуллина Л.Х., 2024

Э. Ю. Ямансаров

зав.лаб. молекулярных гибридов БГМУ, г. Уфа

н.с., доцент УГНТУ, г. Уфа

eyuyamansarov@bashgmu.ru

О. Б. Казакова

проф., д.х.н. УФИХ УФИЦ РАН, г.Уфа

Е. К. Белоглазкина

проф., д.х.н. МГУ им. М.В. Ломоносова, г.Москва

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ КОВАЛЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЦИСТЕИНОМ

Аннотация: Предложены новые соединения на основе производных природных пентациклических тритерпеноидов для ковалентного взаимодействия с тиолами, в частности с цистеином в составе пептидов.

Ключевые слова: оксим, окисление гем-нитрогалогалкань, цистеин, конъюгация.

Abstract: New compounds based on derivatives of natural pentacyclic triterpenoids have been proposed for covalent interaction with thiols, in particular with cysteine in peptides.

Keywords: oxime, oxidation of heme-nitrohaloalkanes, cysteine, conjugation

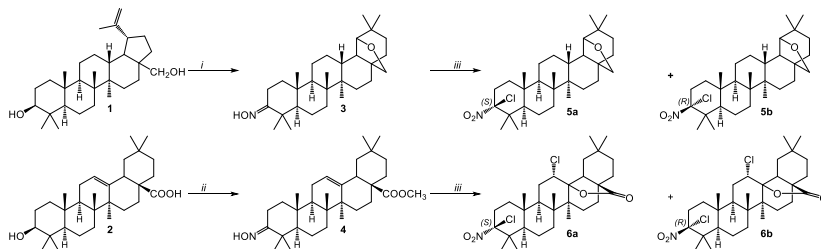
Развитие селективных методов химической модификации биополимеров и их структурных единиц позволило разработать новые виды перспективных материалов и лекарственных агентов с использованием методов биоконъюгации. При этом актуальной остается задача поиска новых реагентов и реакций с их участием, для ковалентного взаимодействовать с цистеином.

Кроме того, соединения, содержащие в своей структуре электрофильный центр, способный взаимодействовать с тиолами, считаются перспективными лекарственными агентами для терапии

заболеваний, развитие которых сопряжено с окислительным стрессом и воспалением. Например, в 2023 году был создан препарат Омавелоксолон на основе олеаноловой кислоты, содержащие в себе цианоеноновый цикл А [1]. Известно, что данный фрагмент является высокореакционноспособным акцептором Михаэля для тиосоединений со свободной SH-группой.

В развитие данной тематики нами предложены и синтезированы «активированные» галогеналканы в качестве соединений с электрофильным центром для взаимодействия тиолами - гем-нитрогалогенсоединения [2]. С использованием классических схем синтеза [3,4] были получены гем-нитрохлорпроизводные олеананового ряда **5** и **6** на основе аллобетулина **3** и метилового эфира олеаноловой кислоты **4** (схема 1).

Схема 1



Условия и реагенты: i. *n*-TsOH, CHCl₃, ~65°C, 10 ч; CrO₃, H₂SO_{4(к)}, ацетон, ~20°C, 21 ч; NH₂OH·HCl, Py, ~20°C, 21 ч; ii. CH₃I, K₂CO₃, ДМФА, ~20°C, 21 ч; CrO₃, H₂SO_{4(к)}, ацетон, ~20°C, 21 ч; NH₂OH·HCl, Py, ~20°C, 21 ч; iii. оксон, NaCl, CHCl₃/H₂O, ~20 °C, 16 ч.

В настоящее изучается реакционная способность полученных соединений в реакциях взаимодействия с тиолами с образованием

ковалентной связи, что позволит осуществлять биоконъюгацию с остатками цистеина в структуре пептидов и белков.

Список использованных источников

1. Lee A. Omaveloxolone: first approval / Lee A. // *Drugs*. – 2023. – V. 83 (8). – P. 725-729.
2. Chen F. Y. Highly stereoselective organocatalytic synthesis of pyrrolidinyl spirooxindoles containing halogenated contiguous quaternary carbon stereocenters / Fei-Yu Chen, Li Xiang, Gu Zhan, Hong Liu, Bin Kang, Shu-Cang Zhang, Cheng Peng, Bo Han // *Tetrahedron Letters*. – 2020. – V. 61 (17). – P. 151806–151812.
3. Yamansarov E. Y. Synthesis of triterpenoid-based ring-A azepanone and gem-3-nitro-3-chloro-derivatives by ozonolysis of 3-oximino-28-oxoallobetulin under normal and acidic solvolysis conditions / E. Yu. Yamansarov, O. B. Kazakova, N. I. Medvedeva, A. N. Lobov, K. Yu. Suponitsky // *Tetrahedron* – 2017. – V. 73 (30). – P. 4341–4337.
4. Terent'ev A. O. Chlorination of oximes with aqueous H₂O₂/HCl system: facile synthesis of gem-chloronitroso-and gem-chloronitroalkanes, gem-chloronitroso-and gem-chloronitrocycloalkanes / A. O. Terent'ev, I. B. Krylov, Y. N. Ogibin, G. I. Nikishin // *Synthesis*. – 2006. – P. 3819-3824.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Республики Башкортостан молодым учёным в 2023 году.

© Ямансаров Э.Ю., Казакова О.Б., Белоглазкина Е.К., 2024

Содержание

А.Д. Алибаева., З.Р. Макаев., Э.М. Миннибаева. ПОДХОДЫ К ПОЛНОМУ СИНТЕЗУ (\pm)-МЕТИЛЕНОЛАКТОЦИНА...	5
В.А. Алиева, Р.Х. Мударисова. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕКТИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ МАРГАНЦА (II).....	7
Ю.И. Бадретдинова. КИНЕТИКА И АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ОРОТОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ.....	11
Н.Ю.Бейлина, Э.М. Мусалимов, В.Д.Фоломеев, С.Н. Антонюк. ВЛИЯНИЕ КАВИТАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ.....	13
Ю.Г. Борисова, Ш.Ш. Джумаев В.А. Войнов, А.И. Мусин, Г.З. Раскильдина. ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	19
Т.В. Бурдикова, Г.Я. Павловец, А.А. Хубатхузин. МЕТОДЫ УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОЛОКОН И ТКАНЕЙ.....	22
Д.Р. Валиева, И.И. Исламов. НАПРАВЛЕННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ МАКРОДИОЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ БИС- МЕТИЛЕНРАЗДЕЛЕННЫЕ ЦИС,ЦИС-ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ.....	26
Д.Е. Ведин. ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК САМОКЛЕЯЩИХСЯ ПЛЁНОЧНЫХ ЭТИКЕТОК: ТГА, РФА, ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ.....	28

У.Р.Везиров, М.Ю.Доломатов. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ПУТЕМ РЕЦИКЛА ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОЙЛЕЙ.....	39
Г.Г.Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова. АКТИВАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ НА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЯХ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ»	41
Г.И. Гарифуллина, А.А. Гиззатуллина. ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ СТАЛИ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ К СУЛЬФИДНОМУ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ.....	43
О.Н. Гвоздева, А.С. Степушин, А.В. Шалин, П.А. Смирнов, А.С. Журбенко. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАСТИНЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХФАЗНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ..	49
А.Б. Глазырин. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СОСТАВЕ ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ.....	57
Д.А. Головнина, Е.В. Салимова, О.С. Куковинец, Л.В. Парфенова. СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ МАННИХА ФУЗИДАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ.....	60
Давлетханова А.Ф., Каримова Э.Р. ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ ПОСЕВНОЙ FAGOPYRUM ESCULENTUM MOENCH.....	64
Э.Р. Даминева, А.Б. Бакытова, А.Д. Низамутдинова, И.В. Дьяченко. ПРОИЗВОДСТВО МОТОРНЫХ ТОПЛИВ В ТРУДНОДОСТУПНЫХ РАЙОНАМ.....	67
Л.А. Дачаева, Р.Р. ГатауллинА.А. Мухамедзянова. СИНТЕЗ НОВЫХ БЕНЗКОНДЕНСИРОВАННЫХ АЗОТ-, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ.....	69

А.В. Дорощенко, Н.А. Козырев, Н.Л. Клячко, А.В. Лопухов. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗЫ С КАТИОННЫМИ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ	74
Г.Т. Зайнетдинова, Г.В. Гуртовая, Н.В. Ручина. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА.....	78
Г. Н. Зайтунова, В.А. Сорокина. 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛ-3-КАРБАЛЬДЕГИДА.....	88
С.И. Ибрагимова, В.А.Киселев, Л.А. Бадькова. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ПЕКТИН- АРАБИНОГАЛАКТАН: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА.....	90
Ившин С.С. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СТЕКЛОПЛАСТИКА В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ ФИЛАМЕНТА ИЗ АБС-ПЛАСТИКА.....	94
И.Ф. Исанбаев, А.В.Орлов, Н.Г. Комиссарова. СИНТЕЗ НИТРОНОВ НА ОСНОВЕ ЛУПАНОВЫХ С-3-ГИДРОКСИЛАМИНОВ.....	97
Э.Р. Исхакова, Л.С. Хасанова, Э.М. Миннибаева, В.А. Егоров, Ф.А.Гималова. НОВЫЕ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ.....	101
Р.Ф. Кабиров, И.П. Юминов, А.Т. Гильмутдинов. ИСТОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ НОВОЙ ПРИКЛАДНОЙ НАУКИ – ХИММОТОЛОГИИ.....	105

Э.Р. Каримова, Э.Т. Ямансарова, О.Б. Зворыгина. СОСТАВ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КВЕРЦЕТИНА С ПОЛИСАХАРИДАМИ..	114
Э.Р. Каримова, Р.Р.Губайдуллин. ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ С-6 ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРВОНА.....	117
В.А. Киселев, Р.Х. Мударисова. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА: ПЕКТИН-АРАБИНОГАЛАКТАН.....	121
Р.Ю. Ковалев, А.П.Никитин. ОБЗОР СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЯХ КУЗНЕЦКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА.....	125
Р.Ю.Ковалев, А.П.Никитин. РАЗДЕЛЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ НА ФРАКЦИИ.....	130
Н.А. Козырев, Н.Л. Клячко, А.В. Лопухов. БИОСОВМЕСТИМЫЕ КАТИОННЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ГЕНОВ В КЛЕТКИ.....	134
В.А.Кочеткова, В.К.Королев, А.С.Курносков. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА.....	138
А.Р.Латыпова. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОКСИМЕТИЛУРАЦИЛА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ.....	142
А.А. Масенков, Э.Т.Ямансарова, Н.А.Царук, О.Б.Зворыгина. ПОИСК СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ.....	144

Миндигулов И.Г., А.Б. Глазырин. ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЮМИНОФОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА...	147
С.Ф. Мирзаахмедов, Э.Т. Ямансарова, О.Б.Зворыгина РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	149
Мухамедьянов А.А., Каримова Э.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАЛЬНЫХ ШАРИКАХ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ.....	153
А.А. Мухамедьянов, Каримова Э.Р. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ОРУЖЕЙНЫХ МАСЕЛ.....	154
А.Д. Остальцова, Д.У. Фахрисламова, Р.Б.Салихов ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ: ИННОВАЦИИ В ЭЛЕКТРОННЫХ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ.....	158
А.А.Перминова, Г.Ф.Вафина. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛЛИЛ-МАЛЕОПИМАРИМИДА С ФРАГМЕНТАМИ 1,3,4-ТИАДИЗОЛА.....	165
А.В.Петрова, Р.Р.Гарипова. МОДИФИКАЦИЯ ПИПЕРАЗИН-АМИДА 2,3-ИНДОЛОБЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	170
Е.А.Положенцева, Ю.А.Лебедев. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИХ УСТОЙЧИВОЙ СМЕСИ С ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ 4-ЦИАНО-4'-ПЕНТИЛБИФЕНИЛОМ.....	172
А.А.Рогачев. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ.....	177

Е.А.Рязанова, Л.В. Парфенова. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ПОДГРУППЫ.....	178
А.Р.Сагидуллина, Р.Б.Салихов. ОРГАНИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЁНОК.....	182
Р.З.Сафиева. ОТ НАНОДИСПЕРСИЙ БИОПОЛИМЕРОВ И АСФАЛЬТЕНОВ К КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕ- РИАЛАМ.....	189
А.А. Смирнова, Л.М. Закирова, И.Е. Смирнова, Е.В. Третьякова. СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВ- НОСТЬ ДИТЕРПЕНОВЫХ БИС-1Н-ТЕТРАЗОЛОВ.....	192
В.А. Сорокина, И.П. Цыпышева. СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛЦИТИЗИНА С ТРИАЗОЛЬНЫМ И ПИРРОЛИДИНОВЫМ ФРАГМЕНТАМИ.....	194
А.А. Тимичев, А.В. Каплин, А.В. Горбовская, А.С. Ужель. НОВЫЕ СЕПАРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С АДСОБИРОВАННЫМ СЛОЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	196
А.К. Утемисова, З.Р. Макаев, Э.М. Миннибаева. ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 13,14-ДЕГИДРО-16-ФЕНОКСИ- РГВ1:СИНТЕЗ, СВОЙСТВА.....	200
Т.И. Фатхиев, Д.А. Черных, А.Р. Ханов, И.А. Мустафин ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА.....	205
Э.Ф. Хаирова, Э.М. Миннибаева, Thao Tran Thi Phoung, И.Е. Смирнова. ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПТЕРОКАРПОЛА В ОТНОШЕНИИ ГРИППА А (H1N1).....	208

А.С. Хорошавин, Ю.А. Лебедев, А.А. Мухамедзянова ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ К ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОМУ ПОЛИМЕРУ.....	213
Н.А. Царук, Э.Т. Ямансарова, О.Б. Зворыгина СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ.....	215
С.Р. Шарафутдинова, Е.В. Третьякова, О.С. Куковинец, Sulong Xiao. АЦИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИ- ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛ ДИГИДРОХИНОПИМАРАТА ХЛОРАНГИДРИДАМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.....	218
Т.Т. Юмалин, Р.Б. Салихов. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНОВ.....	221
А.О.Юрьева. ПЛОДЫ ОБЛЕПИХИ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА.....	227
М.Г. Ялалов, Ю.А. Халилова, Э.М. Миннибаева, Л.Х. Файзуллина. ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ БРОМИСТОГО АЛЛИЛА К АДДУКТАМ ДИЛЬСА- АЛЬДЕРА ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И 1,3-ДИЕНОВ.....	229
Э.Ю. Ямансаров, О.Б. Казакова, Е.К. Белоглазкина РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ КОВАЛЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЦИСТЕИНОМ.....	232

При подготовке электронного издания использовались следующие программные средства:

- Adobe Acrobat – текстовый редактор;
- Microsoft Word – текстовый редактор.

Все права защищены. Книга или любая ее часть не может быть скопирована, воспроизведена в электронной или механической форме, в виде фотокопии, записи в память ЭВМ, репродукции или каким-либо иным способом, а также использована в любой информационной системе без получения разрешения от издателя. Копирование, воспроизведение и иное использование книги или ее части без согласия издателя является незаконным и влечет уголовную, административную и гражданскую ответственность.

Научное издание

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*Материалы
XI Международной молодежной
научно-практической конференции
(г. Уфа, 18 – 19 июня 2024 г.)*

Электронное издание сетевого доступа

*За достоверность информации, изложенной в статьях,
ответственность несут авторы.*

Статьи публикуются в авторской редакции

Подписано к использованию 06.08.2024 г.
Гарнитура «Times New Roman». Объем 7,55 Мб.
Заказ 81.

*ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
450008, Башкортостан, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.*

Тел.: +7-908-35-05-007
e-mail: ric-bdu@yandex.ru