

Российская академия наук
Сибирское отделение Российской академии наук
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Российский Фонд фундаментальных исследований
Российское химическое общество
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Институт химии новых материалов НАН Беларуси
При участии Национальных академий наук стран СНГ

**XXVII Международная
научно-техническая конференция
«ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ,
РЕАГЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ
МАПОТОННАЖНОЙ ХИМИИ»**

РЕАКТИВ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ 2013



г. Иркутск
21-24 октября 2013 г.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ, РЕАГЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

*XXVII МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«РЕАКТИВ–2013»*

Иркутск, 21-25 октября 2013 г.

Иркутск
2013

Организаторы конференции:

Российская академия наук

Сибирское отделение Российской академии наук

**Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН**

**Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН**

Российское химическое общество

**Уфимский государственный нефтяной технический
университет**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси

При участии Национальных академий наук стран СНГ

Финансовая поддержка:

Российский Фонд фундаментальных исследований

ООО «МИЛЛАБ»

ООО «Соктрейд Лаб»

УДК 54-4:547
ББК 24
Х-46

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Б.А. Трофимов
А.В. Иванов
И.Б. Розенцвейг
М.Ю. Москалик

**XXVII International Conference
РЕАКТИВ-2013**

Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXVII Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2013». – Иркутск, 2013. – 104 с.

*Материалы помещены в сборник
без редакторской правки*

© Иркутский институт химии
имени А. Е. Фаворского СО РАН, 2013

ОРГКОМИТЕТЫ

Международный:

Витязь П.П. (Беларусь),
Жарский И.М. (Беларусь),
Зефилов Н.С. (Россия),
Кошечко В.Г. (Украина),
Красуцкий П.А. (США),
Ли Юн Сик (Юж.Корея),
Малыгин А.А. (Россия),
Нгуен Ван Туен (Вьетнам),
Орлович В.А. (Беларусь),
Трофимов Б.А. (Россия),
Походенко В.Н. (Украина),

Пармон В.Н. (Россия),
Чупахин О.Н. (Россия),
Русанов А.И. (Россия),
Солиман Н. Аль-Кховайтер
(Саудовская Аравия),
Тавадян Л.А. (Армения),
Фарзалиев В.М. (Азербайджан),
Фам Куок Лонг (Вьетнам),
Хаджиев С.Н. (Россия),
Шаммазов А.М. (Россия)
Чарушин В.Н. (Россия)

Организационный:

Сопредседатели: Трофимов Б.А., Пармон В.Н., Агабеков В.Е.
Заместители: Иванов А.В., Розенцвейг И.Б.
Секретари: Альперт М.Л., Москалик М.Ю.

Комарова Т.Н., Бородин Т.Н., Ушакова И.В., Мусалов М.В.,
Мусалова М.В., Латыпова Ф.Н. (Уфа), Михайловский Ю.К.
(Минск), Старцева Л.Я. (Новосибирск),

Программный:

Председатель: Трофимов Б.А.
Заместитель: Розенцвейг И.Б.

**ТЕЗИСЫ
ПЛЕНАРНЫХ
ДОКЛАДОВ**

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО СО РАН

Б.А. Трофимов, В.К. Станкевич

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1. E-mail: val_stankevich@irioch.irk.ru*

Разработка новых лекарственных средств - одно из главных направлений фундаментальных и прикладных исследований института. В институте разработаны и выпускались различными промышленными предприятиями (в том числе, Усольским химфармкомбинатом) следующие лекарственные препараты:

Мивал (силимин) - эффективный стимулятор биосинтеза белка и нуклеиновых кислот.

Трекрезан (иркутин) - адаптоген и иммуномодулятор.

Феракрил - кровоостанавливающий препарат.

В настоящее время производятся:

Ацизол (разработан институтом совместно с ЗАО "Ацизол-фарма", г. Москва) - антидот угарного газа. Применяется при тяжелых отравлениях продуктами горения в очагах природных и техногенных пожаров. Включен в Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов.

Аनावидин (совместно с ЗАО "СПК-ИРИОХ", г. Иркутск) - антисептик и дезинфектант нового поколения, по комплексным показателям превосходящий лучшие зарубежные антисептики.

Дигидрокверцетин - высокоэффективный природный антиоксидант, получаемый из древесины лиственницы. На его основе создан и успешно реализуется широко рекламируемый капилляропротектор - капиллар.

Перхлозон (совместно с Санкт-Петербургским НИИ фтизиопульмонологии и ОАО "Фармасинтез", г. Иркутск) - противотуберкулезный препарат нового поколения.

В высокой степени готовности находятся:

Кобазол - активный стимулятор кроветворения, обладающий антибактериальными свойствами.

Агсулар - препарат для профилактики и лечения атеросклероза. Агсулар обладает высокой антикоагулянтной и гиполипидемической активностью и не уступает по эффективности импортным препаратам "Vessel Due F® (сулодексид) и Зокор® (симвастатин).

Институт занимает лидирующее положение в области создания лекарственных нанобиокомпозитов. Эти работы проводятся совместно со специалистами-медиками, в том числе с Научным центром реконструктивной и восстановительной хирургии СО РАМН и Иркутским государственным медицинским университетом. Полученные нанобиокомпозиты могут применяться как ненаркотические анестетики, средства для восполнения дефицита железа в организме, перспективные субстанции магнитоуправляемых лекарственных средств, а также антисептиков и цитостатиков.

ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИМИКРОБНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМ ЖИДКОСТЯМ

В.М. Фарзалиев, П.Ш. Мамедова, Н.Р. Бабаев, З.Г. Солтанова, С.К. Султанова

Институт химии присадок имени акад.А.М.Кулиева НАН Азербайджана,
Беюкшорское шоссе квартал 2062, E-mail: aki05@mail.ru, vagiffarzaliyev@rambler.ru

Нефтепродукты, в том числе топлива, смазочные масла и смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) в процессе их хранения, транспортировки и эксплуатации могут поражаться микроорганизмами, в результате чего подвергаются разрушению. Микроорганизмы, непосредственно потребляя компоненты нефтепродуктов в качестве единственного источника энергии, или воздействуя на них продуктами своего метаболизма, изменяют их состав, что приводит к ухудшению эксплуатационных и санитарно-гигиенических свойств этих продуктов.

Целью работы было создание биоцидных присадок, обеспечивающих длительную защиту смазочных масел и СОЖ от микробиологического поражения.

В работе описаны результаты исследований по разработке методов направленного синтеза некоторых аминотетрациклических производных моноаллилового эфира бутандиола-1,3. Состав и структура синтезированных соединений подтверждены методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Антимикробные свойства синтезированных соединений исследовались в составе смазочных масел (М-8, М-10) и СОЖ (ЭГТ, Азерол-3 и Азерол-5) в концентрациях 0,25-1 % (масс).

Эффективность исследуемых соединений была определена методом зональной диффузии по ГОСТ 9.085-78 и ГОСТ 9.052-88. Для испытаний использовали широко распространенные в нефтепродуктах, и являющиеся их агрессивными разрушителями чистые культуры микроорганизмов: бактерии – *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*; грибы - *Aspergillus niger*, *Penicillium chryseogenum*, *Cladosporium resionae*, дрожжеподобные микроорганизмы - *Candida tropicalis*. В качестве питательной среды для бактерий использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов и дрожжей – сусло-агар (СА). Эффективность антимикробного действия оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов вокруг лунки с присадкой и без нее. Показано, что пиперидилметилловый и морфолилметилловый эфиры моноаллилового эфира бутандиола-1,3 в концентрациях (0,25-0,125%) в масле М-10 обладают эффективными бактерицидными (3,9-3,5 см) и фунгицидными (3,5-2,5 см) свойствами. В составе СОЖ Азерол-5 они проявили более эффективные бактерицидные (3,2-2,6 см) свойства по сравнению с фунгицидными (1,3-1,2 см).

Для определения срока действия противомикробных препаратов непосредственно в свежеприготовленную эмульсию СОЖ вводили биоцид в оптимальных концентрациях. Срок бактерицидного действия исследуемых препаратов определяли в соответствии с оценкой их противомикробной активности на протяжении определенного отрезка времени (суток) от начала испытания до момента появления в эмульсии микроорганизмов в количестве $1 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^7$ кл/мл. Контрольной пробой служила эмульсия СОЖ без бактерицида. На основании экспериментальных данных выявлено, что исследуемые биоциды в концентрациях 0,125-0,5% проявляют защитные свойства от микробиологического поражения эмульсии СОЖ Азерол – 5 в течении 120 дней. При этом основные физико-химические свойства СОЖ не изменяются.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

В.Е. Агабеков, А.Ю. Сидоренко

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, ул. Скорины 36, Минск, Республика Беларусь, e-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Терпеновые углеводороды, входящие в состав скипидара, являются исходным сырьем в синтезе душистых и биологически активных веществ. Катализаторами превращения терпенов могут выступать материалы, обладающие кислотными свойствами [1].

Исследована изомеризация скипидара, α -пинена и 3-карена на кислотномодифицированных белорусских природных алюмосиликатах – глине, содержащей иллит и каолинит (Al-Si РБ), а также глауконите. Al-Si РБ активировали раствором HCl (25, 50, 100, 175 и 250 мл/г, концентрация 10% и 50 мл/г 1, 5, 10, 15 и 20%) при 50 °С. Глауконит модифицировали 50 мл/г 10% HCl, температура процесса 30, 50, 70 и 90°С. После обработки катализаторы сушили (105 °С) и прокаливали (125 °С).

За 6 ч реакции при 130 °С конверсия α -пинена на исходном катализаторе (0,5 мас.%) составляет 2,7%, а после модифицирования 50 и 250 мл/г 10% HCl возрастает до 89,4 и 62,3% соответственно. На глине, обработанной 1,0, 10,0 и 20,0% HCl степень превращения α -пинена составляет 18,0, 89,4 и 26,5% соответственно (рис. 1). Основными продуктами изомеризации α -пинена на Al-Si РБ являются камфен и дипентен. После обработки глины HCl селективность реакции по камфену увеличивается с 55 до 60%, а по дипентену снижается с 29 до 24 %. Наибольшей активностью обладает алюмосиликат, обработанный 50 мл/г 10% HCl. Это обусловлено максимальным количеством кислотных центров (к.ц.) на его поверхности. Показано, что на к.ц. слабой и средней силы происходит преимущественное образование камфена, а на сильных – дипентена. Изомеризация α -пинена протекает как реакция первого порядка с энергией активации 115 кДж/моль.

При изомеризации скипидара на исходном глауконите (140 °С, 1,0 мас.% катализатора) превращается только α -пинен. Его конверсия за 3 ч в условиях реакции достигает 7,6 %, количество камфена и дипентена в изомеризате – 2,3 и 6,4 мас. % соответственно. После модифицирования глауконита 50 мл/г 10% HCl при 30, 50 и 90 °С превращается 65,0, 85,0 и 99,3 % α -пинена соответственно. На активированном глауконите превращается также 3-карен, максимальная конверсия которого (41,2%) достигается на катализаторе, модифицированном при 90 °С. Наибольшее количество камфена и дипентена (17,6 и 16,0 мас.%) в реакционной смеси наблюдается при использовании глауконита, обработанного при 50 °С.

Превращение 3-карена изучали на глауконите, обработанном 50 мл/г 10% HCl при 90 °С. В присутствии 1,0 мас.% катализатора за 6 ч реакции при 140 °С количество основных продуктов реакции составляет (мас. %): *n*-цимол (36,4), фенхены (20,3), 2-карен (10,4), α -терпинен (9,7), терпинолен (2,3), дипентен (2,1).

Показана возможность применения кислотномодифицированных природных алюмосиликатов в качестве катализаторов изомеризации терпеновых углеводородов, входящих в состав скипидара.

Литература

1. Agabekov V.E., Sen'kov G.M., Sidorenko A.Yu., Nguyen Dinh Tuyen, Vu Anh Tuan //Catalysis in Industry, 2011. Vol. 3. No. 4. P. 319–330

ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ИЗОКСАЗОЛЫ И ИЗОТИАЗОЛЫ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

В.И. Поткин^{a)}, Г.Г. Левковская^{b)}, А.Я. Никитин^{c)}, Н.А. Бумагин^{d)}, В.А. Кульчицкий^{e)}

^{a)} *Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, д.13, Минск, 220072, Республика Беларусь, e-mail: potkin@ifoch.bas-net.by*

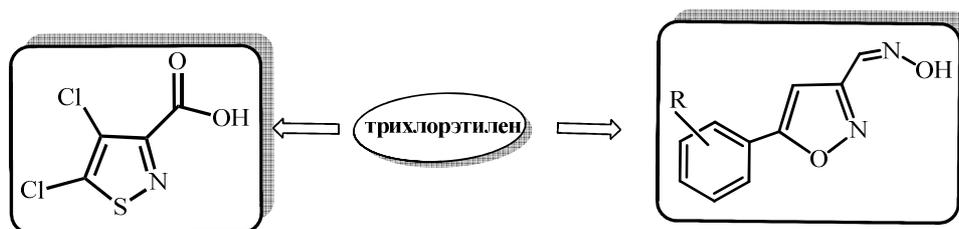
^{b)} *Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия*

^{c)} *Иркутский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора, ул. Трилиссера, д.78, Иркутск, 664047, Россия*

^{d)} *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991, Россия*

^{e)} *Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, Минск, 220072, Республика Беларусь*

Разработаны препаративные методы синтеза изоксазолов и изотиазолов с реакционноспособными заместителями путем последовательных превращений промышленного трихлорэтилена.



Установлено, что полученные 1,2-азолы обладают высоким синтетическим потенциалом. Синтезирован широкий ряд соединений различных классов: эфиров, амидов, нитрилов, кетонов, амидразонов, амидоксимов, азометинов, аминов, спиртов, смешанных полиазольных соединений, содержащих остатки разных азолов в одной молекуле, полизамещенных карбамидов, конъюгатов с природными молекулами. Среди полученных веществ выявлены представители с высокой биологической активностью. Особый интерес представляет установленная способность некоторых производных изоксазолов и изотиазолов усиливать действие известных пестицидов и медицинских субстанций, что позволяет снизить их эффективные дозы и нормы расхода.

Получены комплексы палладия(II) с замещенными изоксазолами и изотиазолами, проявившие высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания в водной и водно-спиртовой средах. Разработаны методы нанесения металлокомплексов на различные носители, что позволило получить многократные катализаторы. Установлена возможность использования новых катализаторов в синтезе практически важных продуктов, в частности, субстанции противовоспалительного нестероидного препарата Дифлунизал.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (гранты X12CO-012, X12P-024), СО РАН (проект СО РАН №21) и РФФИ (грант 12-08-90025-Бел_а)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

С.В. Сысолятин

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1
e-mail: dir@ipcet.ru*

В мировой экономике осуществляется переход к шестому технологическому укладу, который требует широкого развития малотоннажной химии. Рост конкуренции на рынке малотоннажной химии, в первую очередь с КНР, имеет, как следствие, необходимость создания универсальных производственных участков, обладающих более низкими издержками на реконструкцию и монтаж и более высокими на эксплуатацию по сравнению с узкоспециализированными. Для достижения технологического лидерства России, в первую очередь по критическим технологиям, в государстве имеется ряд ФЦП, где для решения задач значительная роль отводится химическим институтам РАН.

В ИПХЭТ СО РАН проводятся исследования по разработке технологий получения высокоэнергетических веществ и композиций на их основе, лекарственных субстанций (перспективных дженериков и инновационных препаратов), наноматериалов, выделению природных соединений, а также разработке оборудования для малотоннажной химии.

В докладе рассмотрены методы синтеза ряда органических веществ, освоенных на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН и предприятиях смежниках.

МАЛОТОННАЖНОЕ ПРОИЗВОДСТВО *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

С.Ф. Василевский, А.А. Степанов

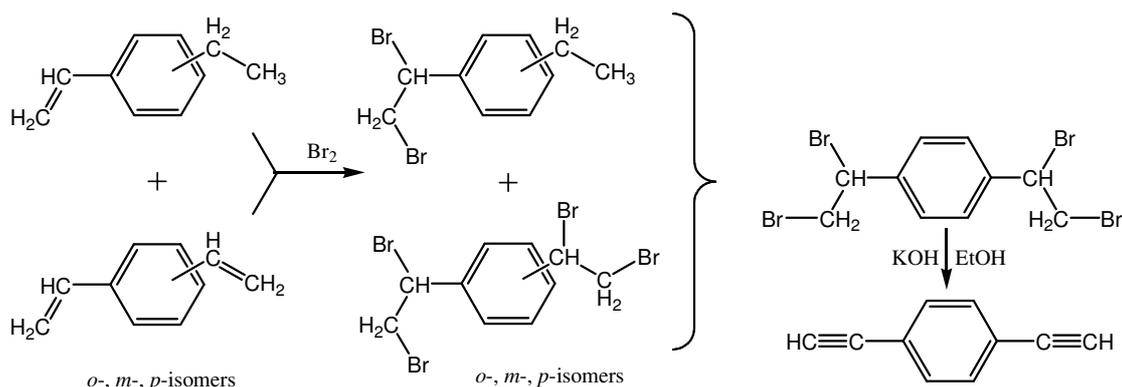
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, д.3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru

Внимание химиков к синтезу диэтиниларенов было отмечено еще в середине 60-х годов прошлого столетия, в связи с их применением в качестве исходных материалов для получения органических полупроводников.

В силу высокой реакционной способности эти соединения не утратили свое значение и в настоящее время. На их основе получены серии оснований Манниха для фармакологических исследований, а собственно *n*-диэтинилбензол является необходимым компонентом твердого ракетного топлива.

Малотоннажное производство *n*-диэтинилбензола было реализовано на Ангарском заводе химреактивов [1].

Схема получения целевого продукта включает bromирование промышленно доступной смеси дивинилбензола с последующим дегидробромированием спиртовым раствором гидроксида калия.



Технический дивинилбензол содержал смесь *o*-, *m*- и *n*-изомеров, а в качестве примесей изомерные *o*-, *m*- и *n*-этилстиролы, что приводило к смеси трех дибромидов (из этилстиролов) и трех тетрабромидов. Однако наиболее симметричный тетрабромид из *n*-дивинилбензола обладал наименьшей растворимостью и выпадал в осадок, а в маточник уходили оставшиеся побочные ди- и тетрабромиды.

Реакцию осуществляли в 630 л аппарате, загружая в него 60 кг тетрабромидов, 160 л бензола, и 1-1.5 л этилового спирта. Порошкообразный KOH (140 кг) подавали с помощью шнека. Вследствие летучести *n*-диэтинилбензола, он отгоняется вместе с бензолом, поэтому выход на первой стадии не превышал 71%. Однако, если этот бензол использовать вновь, выход конечного продукта достигал 95%.

Таким образом, предложен технологически простой метод синтеза *n*-диэтинилбензола - продукта многоцелевого применения.

Литература

1. И.Л.Котляревский, С.Ф.Василевский. Промышленное производство *n*-диэтинилбензола. *Хим. промышленность*. №6, 1978, 13-14.

ВОСТРЕБОВАННЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ПРОДУКТЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

З.П. Пай, В.Н. Пармон

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
630090 г. Новосибирск, Просп. Ак. Лаврентьева, 5; Тел./Факс: 8(383)326 95 67;
E-mail: zpai@catalysis.ru

Традиционные методы получения промышленно востребованных органических соединений, таких как эпоксиды, моно- и дикарбоновые кислоты, ускорители вулканизации резин и т.п. являются малорентабельными и, как правило, экологически несбалансированными производствами. Учитывая, что область использования таких соединений достаточно широка, разработка новых подходов к синтезу таких соединений, является актуальной.

Одним из перспективных методов для этих целей является метод межфазного катализа, позволяющий осуществлять прямое окисление пероксидом водорода различных органических субстратов в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксокомплексов металлов в сочетании с катализаторами межфазного переноса [1-2]. Пероксид водорода в виде водного раствора ($\leq 30\%$) являются практически идеальным окислителем.

Синтезированные катализаторы $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – четвертичный аммониевый катион показали высокую активность в реакциях окисления пероксидом водорода различных органических субстратов: циклоолефинов, спиртов, бициклических кетонов, ненасыщенных жирных кислот, терпенов, кумаринов. При этом достигаются выходы соответствующих продуктов, которые могут представлять интерес для коммерческих целей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-03-00173-а и программы ОХНМ РАН, проект № 5.7.3.

Литература:

- [1]. а) Z.P. Pai et al., *Russ. Chem. Bull.*, Vol. 54, № 9, 2005, P. 1794; б) Z.P. Pai et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*: Vol. 332, №. 1-2, 2010, P. 122. в) D.I. Kochubey, P.V. Berdnikova, Z.P. Pai et al // *J. Mol. Catal. A: Chem.*: 366 (2013) 341.
[2]. Noyori R. et al., *Chem. Commun.* **2003**, №16. P. 1977.

БИО-РЕФАЙНИНГ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Е.Н. Медведева, Ю.А. Малков

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1. E-mail: babkin@irioch.irk.ru*

Комплексная схема технологии безотходной переработки биомассы лиственницы и разработанные технологические процессы производства основных инновационных продуктов из древесины - результат почти 20-летней работы коллектива авторов. Реализация предлагаемого комплексного проекта позволит отечественному лесопромышленному комплексу сделать принципиально новый шаг в использовании лесных ресурсов Сибири и Дальнего Востока, где сосредоточено более 97 % естественных запасов лиственницы.

Основной приоритет данного исследования - создание непосредственно в регионе произрастания сырья предприятий комплексной глубокой переработки древесины по принципу био-рефайнинга (biorefinery) с производством наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью. К таким продуктам относятся экстрактивные вещества древесины лиственницы, производство которых доведено авторами до промышленного уровня. Разработаны способы выделения основных компонентов экстрактивных веществ - дигидрокверцетина (ДКВ) и арабиногалактана (АГ), созданы технологические схемы их промышленного производства. Предложены методы анализа компонентов биомассы лиственницы, удовлетворяющие всем современным требованиям сертификации лекарственных веществ. В лечебной практике уже показано, что биологически активные препараты из лиственницы имеют важнейшее значение для профилактики и лечения социальных болезней, таких как грипп, ОРВИ, инфаркт, инсульт, сахарный диабет, злокачественные новообразования, как с целью терапии этих заболеваний, так и для профилактики возникающих при них осложнений.

Примером может служить успешное исследование протективной активности флавоноида ДКВ и полисахарида АГ при экспериментальной гриппозной инфекции, вызванной вирусами различных типов: А(Н1N1), А(Н5N2) и В. В области неврологии для лечения ранних форм сосудистых заболеваний головного мозга целесообразно широко использовать препарат диквертин, созданный на основе ДКВ по уникальной технологии. Диквертин, обладая антиагрегантным, гипополипидемическим, вазоактивным и ноотропным действием, оказывает существенное влияние на механизмы развития церебральной и в целом системной ишемии. Перспективно использование диквертина при ишемической болезни сердца, фибрилляции желудочков сердца, варикозном расширении вен, сахарном диабете.

Пищевые волокна на сегодняшний день являются одними из самых востребованных и наиболее широко применяемых пищевых ингредиентов благодаря их многофункциональности. Они способны оказывать благоприятное воздействие, как на отдельные системы организма человека, так и на весь организм в целом. В России АГ, производимый из древесины лиственницы, полностью может удовлетворить рынок этих препаратов, так необходимых для повышения качества жизни населения.

Высокомолекулярная природа, водорастворимость, мембранотропные свойства, способность к рецепторному промежуточному эндоцитозу АГ вызвали интерес к нему, как к носителю фармакологических молекул для получения биологически активных препаратов пролонгированного действия. Разрабатываются способы получения водорастворимых комплексов малорастворимых и токсичных медицинских препаратов, присоединенных к полимерной матрице-носителю, в качестве которой используется АГ. Биодоступность (растворимость) лекарственных препаратов в составе таких клатратов повышается, а лечебная доза может быть снижена при сохранении адекватного уровня активности немодифицированного препарата.

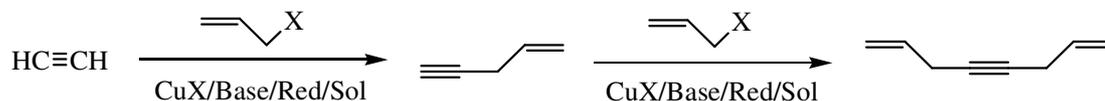
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОДУКТЫ НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В.А. Потапов, М.В. Мусалов, М.В. Мусалова, В.А. Панов, С.А. Живетьева, С.В. Амосова

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: v.a.potapov@mail.ru

Одним из ключевых видов химического сырья является ацетилен, который можно получать из угля, запасы которого в России очень велики. Предполагают, что после истощения запасов нефти ацетилен станет одним из основных углеводородов, на которых будут базироваться многие промышленные химические процессы.

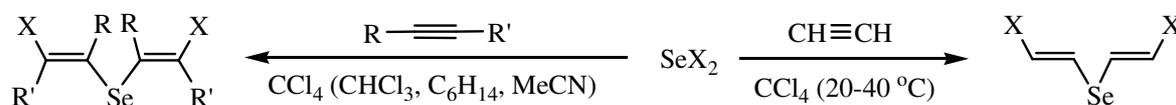
Нами разработаны способы получения пент-1-ен-4-ина (аллилацетилена) с выходом до 80% и окта-1,7-диен-4-ина (диаллилацетилена) с выходом до 72% реакцией кросс-сочетания ацетилена с аллилгалогенидами при атмосферном давлении в присутствии галогенидов меди, основания и восстановителя при температуре 20-70 °С.



X = I, Br, Cl; Base: K₂CO₃, DBU, DABCO, KOH, NaOH, LiOH; Red: Na₂SO₃, Na₂S₂O₅; Sol: DMSO, DMF

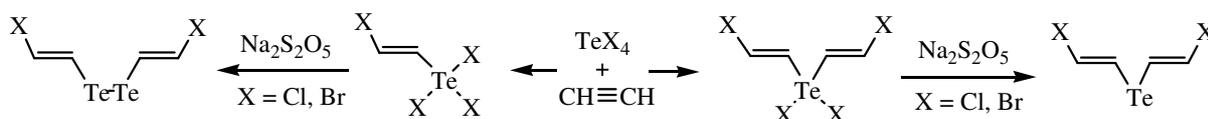
Аллил- и диаллилацетилены отсутствуют в каталогах реактивов ведущих зарубежных фирм, однако являются очень перспективными продуктами для малотоннажной химии и органического синтеза. Использование этих соединений до настоящего времени сдерживалось из-за отсутствия удобных способов их получения. Однако разработанные методы их синтеза, которые технологичны и используют дешевые катализаторы (галогениды меди), делают эти продукты вполне доступными. В реакцию вступают также замещенные ацетилены (пропаргиловые спирты – продукты реакции Фаворского, гексин-1, фенилацетилен, органилпропаргиловые эфиры, *para*-диэтинилбензол и др.), давая соответствующие аллилацетилены с выходами 80-98%.

Введены в органический синтез новые электрофильные реагенты – дигалогениды селена. На основе их реакций с ацетиленом и его производными разработаны регио- и стереоселективные методы синтеза ранее неизвестных бис(2-галогенвинил)селенидов.



X = Cl, Br; R, R' = H, Alk, Ph, CH₂OPh, CH₂X, SiMe₃, CH₂SiMe₃

Впервые осуществлены реакции ацетилена с TeCl₄ и TeBr₄, на основе которых разработаны стереоселективные методы синтеза новых 2-галогенвинилтелланов и 2-галогенвинилтеллуридов. Реакции являются первыми примерами стереоселективного *анти*-присоединения тетрагалогенидов теллура к ацетиленовым углеводородам.



Полученные соединения являются новыми полупродуктами для органического синтеза, перспективными реагентами для микро- и нанoeлектроники.

МНОГОЦЕЛЕВЫЕ БИОПОЛИМЕРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: sukhov@irioch.irk.ru*

В докладе обсуждается подход к самоорганизации нанобиоструктур, обладающих востребованным комплексом уникальных физико-химических и биологических свойств.

Этот подход к направленному синтезу наноконпозитов многоцелевого назначения основан на специфической адсорбции оригинальных природных полимеров и их синтетических производных на поверхности растущих из раствора наноядер неорганических, а также органических материалов. Полученные таким образом агрегативно высокоустойчивые нанобиоконпозиты представляют собой инкапсулированные в биополимерный экран наноразмерные ядра (металлы, другие химические элементы и их соединения, а также органические нанокристаллы) и проявляют уникальный синергизм свойств как биополимеров (водорастворимость, биосовместимость, оптическая активность, мембранотропность по отношению к биоклетке, иммуномодулирующие, гепатопротекторные и пролонгированные биологически активные свойства и др.), так и размерные эффекты инкапсулированных в эти биополимеры наночастиц. Свойства получаемых новых наноконпозитов при этом можно закономерно комбинировать в широких пределах, получая высоковостребованные материалы с необычным комплексом заданных физико-химических и биологических свойств.

Обсуждаются конкретные свойства и перспективные области применения новых нанобиоконпозитов.

Работа выполнена при частичном финансировании Президентской Программой РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1550.2012.3); РФФИ (грант 12-03-90433-Укр_а); Сибирским отделением РАН (партнерский интергационный проект СО РАН, УрО РАН и ДВО РАН № 1, междисциплинарные интеграционные проекты СО РАН №№ 85, 134, интеграционный проект СО РАН и Монгольской академии наук № 4).

Основные результаты работы получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Трофимов, Б.А. и др. *ДАН*. **2003**, Т. 393, № 5, 634-635.
2. Александрова, Г.П. и др. *Физич. мезомеханика*. **2004**, Т. 7, 139-142.
3. Александрова, Г.П. и др. *Патент РФ № 2260500*, **2005**.
4. Грищенко, Л.А. и др. *ЖОХ*. **2006**, Т. 76, № 7, 1159-1165.
5. Сухов, Б.Г. и др. *ЖСХ*. **2007**, Т. 48, № 5, 979-984.
6. Александрова, Г.П. и др. *Нанотехника*. **2008**, 15, 11-14.
7. Феоктистова, Л.П. и др. *Нанотехника*. **2009**, 20, 31-32.
8. Лесничая, М.В. и др. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2010**, Т. 59, № 12, 2266-2271.
9. Shurygina, I.A. et al. *Nanomedicine: NBM*. **2011**, V. 7, No 6, 827-833.
10. Gasilova, E.R. et al. *Macromol. Symp.* **2012**, 317-318, 1-6.
11. Gasilova, E.R. et al. *J. Phys. Chem. B*. **2013**, 7, 2134-2141.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНА

Л.Н. Паршина, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: parshina@irioch.irk.ru*

Постоянный интерес к химии виниловых эфиров обусловлен, с одной стороны, огромным синтетическим потенциалом этих соединений, позволяющим получать на их основе новые лекарственные препараты, аналоги природных соединений, уникальные полимеры, строительные блоки для создания веществ и материалов с заданными свойствами, а с другой – сохраняющейся ориентацией на ацетилен как универсальный исходный продукт для направленного органического синтеза.

Систематические исследования в области химии ацетилена, проводимые в ИрИХ СО РАН, показали, что система гидроксид щелочного металла – неполярный апротонный растворитель (ДМСО, ГМФТ, ТГФ) способна на много порядков повысить реакционную способность нуклеофильных реагентов при одновременном увеличении концентрации ацетилена в растворе, что позволяет принципиально активировать нуклеофильное присоединение спиртов к ацетилену.

На основании этих исследований нами разработаны новые высокоэффективные технологии получения простых виниловых эфиров алканолов, аллилового спирта, диолов, полиолов, этаноламинов и углеводов, позволяющие проводить винилирование при пониженном или атмосферном давлении ацетилена и температуре порядка 80-120°C. Таким образом, многие технологические ограничения снимаются, аппаратура упрощается, повышается безопасность процессов, значительно улучшается чистота продуктов.

Обсуждаются:

1. Синтез виниловых эфиров низших спиртов и метил-2-пропенилового эфира [1,2].
2. Синтез аллилвинилового и винил-1-пропенилового эфиров [1,2].
3. Винилирование фурфуриловых спиртов [3].
4. Исчерпывающее винилирование диолов [1,2].
5. Получение полных виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов [2].
6. Особенности винилирования глицерина [1].
7. Селективный синтез тетравинилового эфира пентаэритрита [1].
8. Винилирование производных глюкозы [4].
9. Особенности винилирования целлюлозы [5].

Литература

1. а) Trofimov B.A. *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 1121; б) Трофимов Б.А., Гусарова Н.К. *Успехи химии.* **2007**. 76. 550.
2. Трофимов Б.А., Паршина Л.Н., Опарина Л.А. *Наука производству.* **2003**. № 6. 2.
3. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2009**. 45. 134.
4. Trofimov B.A., Parshina L.N., Oparina L.A., Tantsyrev A.P., Khil'ko M.Ya., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Henkelmann J. *Tetrahedron.* **2007**. 63. 11661.
5. Trofimov B.A., Oparina L.A., Parshina L.N., Khil'ko M.Ya., Tantsyrev A.P., Aleksandrova G.P. *Cellulose.* **2013**. 20. 1201.

ГИБКИЕ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

В.А. Островский

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: VA_Ostrovskii@mail.ru*

Малотоннажные химические продукты являются наиболее привлекательными и перспективными объектами рынка современных высоких технологий. Вместе с тем организация производств малотоннажной химии в современных российских условиях является сложной проблемой, учитывая непрерывную и быструю обновляемость ассортимента, высокие требования к качеству и конкурентоспособности наукоемких химических продуктов.

В докладе обобщен опыт организации гибкого производства малотоннажных химических продуктов из ряда азолов (ГПС «АЗОЛЫ»), а также активных фармацевтических ингредиентов в условиях приближенных к нормам GMP.

Литература

- [1] *Островский В.А.* Гибкая производственная система «АЗОЛЫ», Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), **2013**, т.21(47), в печати.
- [2] *Островский В.А., Гетьман М.А., Малин А.А., Щербинин М.Б., Островский Ю.В., Чистякова Т.Б.*, Опыт создания гибкого автоматизированного производства субстанций фармацевтических препаратов в соответствии с нормами GMP, Химическая промышленность, **2003**, т. 80, №1, с.4-18.
- [3] *Островский В.А.* Гибкие производства малотоннажных химических продуктов //Соросовский образовательный журнал, **2000**, т.6. №12. С.56-63.
- [4] *Островский В.А.* Возможно ли в России современное производство активных фармацевтических ингредиентов (АФИ)? Тез. докл. X-ой Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - **2004**». Волгоград 7-10 сентября 2004, т.1.с.184. Волгоград РПК «Политехник». **2004**.
- [5] Guidance for Industry Q7A Good Manufacturing Practice Guidance for Active Pharmaceutical Ingredients. U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration ICH,**2001**.
- [6] ГОСТ Р. 52249-2009 Правила производства и контроля качества лекарственных средств.

НОВЫЕ ГЕРБИЦИДЫ, ФУНГИЦИДЫ И РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Ю.Ю. Моржерин, Т.В. Глухарева, Т.А. Калинина, П.Е. Прохорова

*Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, e-mail: yu.yu.morzherin@ustu.ru*

Потери урожая от болезней растений во всем мире имеют тенденцию к увеличению по многим культурам. С каждым годом проявляется все больший интерес к экологически чистым технологиям и биологически обоснованным методам борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. На сегодняшний день – это селективные новые гербициды. По данным министерства сельского хозяйства РФ гербициды избирательного действия в 2012 году применяли 86% хозяйств. По оценке издания «Защита растений» «если бы в России применялись аналогичные технологии при выращивании пшеницы как в Бразилии, урожайность выросла до аналогичных показателей Бразилии, а потребление гербицидов при этом должно вырасти в 5-6 раз». Главные проблемы в области производства собственных препаратов химической защиты растений – это создание новых экологически чистых технологий. Основные современные гербициды, такие как 2,4-Д, МЦПА, дикамба, содержат в своей структуре атом хлора. При производстве этих гербицидов на стадии хлорирования применяют газообразный хлор, что является основным препятствием внедрения на Уральских предприятиях, которые ранее производили гербициды.

Нами была предложена технология введения атома хлора в структуру исходных веществ без использования газообразного хлора, а также разработана экологически чистая технология производства хлорсодержащих гербицидов 2,4-Д и МЦПА.

Предложены простые методы синтеза недоступных ранее 1,2,3-тиадиазолов и 1,2,3-триазолов, среди которых обнаружены вещества, обладающие фунгицидной активностью на уровне используемых в настоящее время в сельском хозяйстве препаратов. На основе проведенного количественного анализа структура – фунгицидная активность для синтезированных гетероциклов составлены уравнения QSAR для следующих штаммов грибов: *Fusarium oxysporum cucumerinum* – корневая гниль огурцов, *Gibberella zeae* – фузариоз колоса пшеницы. В результате установлено, что у 1,2,3-тиадиазолов за фунгицидную активность отвечают топологические дескрипторы, в то время как у 1,2,3-триазолов основную роль играют электронные дескрипторы.

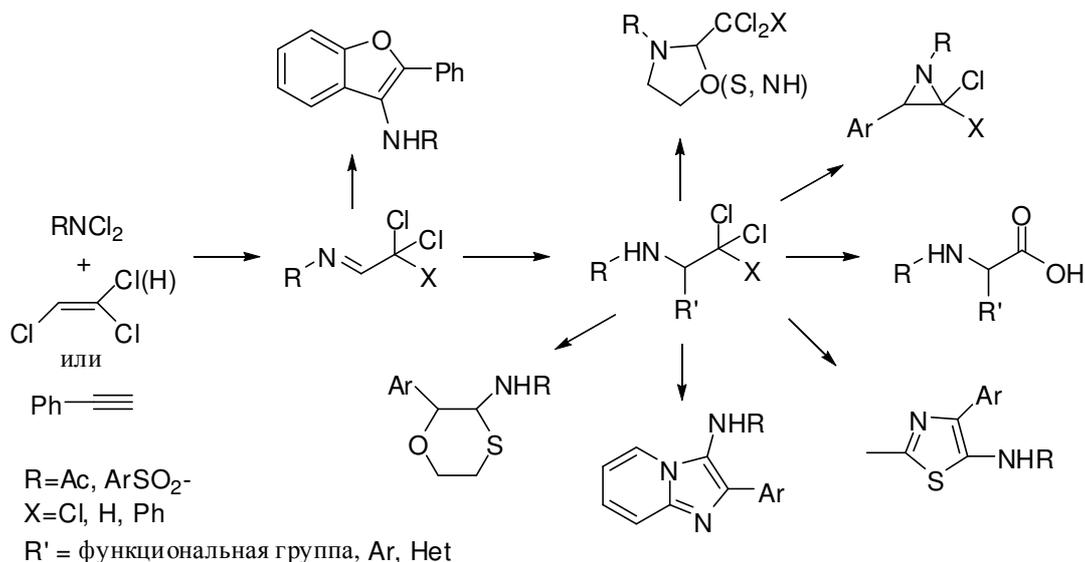
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00137а.

ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СУЛЬФОАМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

И.Б. Розенцвейг, Г.Г. Левковская, А.Н. Мирскова

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

Создано и развивается новое научное направление в области химии азотсодержащих галогенорганических соединений, включающее синтез *N*-сульфонилиминов полихлор(бром)альдегидов на основе радикальных реакций *N,N*-дихлорамидов с промышленно доступными полигалогенэтенами и фенилацетиленом, их дальнейшие превращения в разнообразные функционализированные производные сульфоамидов ациклического и циклического строения: амидины, енамиды, *N*-защищенные аминокетоны, имиды, аминокислоты, тиазолы, азиридины, производные имидазола, бензофурана, имидазопиридина.



В докладе освещены новые наиболее значимые аспекты синтеза, строения, реакционной способности и практического использования *N*-сульфонилиминов полихлор(бром)альдегидов и их производных – функционализированных галогенсодержащих *N*-(полигалогеналкил)амидов и *N*-(полигалогеналкил)сульфоамидов.

**ТЕЗИСЫ
УСТНЫХ
ДОКЛАДОВ**

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ

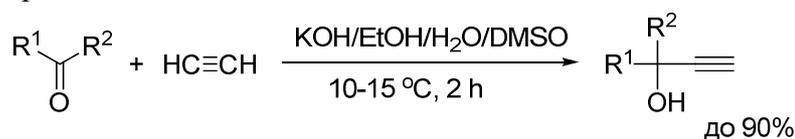
Е.Ю. Шмидт, И.А. Бидусенко, Н.И. Процук, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

Пропаргиловые спирты – продукты этинилирования карбонильных соединений по Фаворскому – ценные интермедиаты тонкого и промышленного органического синтеза. На их основе разработаны методы получения ацетиленовых эфиров, ненасыщенных кетонов, гетероциклических соединений. Их используют в синтезе изопреноидов (включая промышленное производство изопрена), каротиноидов, витаминов А и Е, душистых композиций, противоклещевых агентов, гербицидов, ингибиторов коррозии, неионогенных поверхностно-активных веществ.

Если кетоны алифатического ряда этинилируются ацетиленом, как правило, количественно, то более склонные к енолизации алкиларил(гетарил)кетоны вступают в эту реакцию с затруднениями и выходы продуктов их этинилирования обычно незначительны. Для повышения эффективности реакции применяют повышенное давление ацетилена, большие количества безводных щелочей и большие объемы абсолютного диэтилового эфира, что снижает безопасность процесса и существенно усложняет его аппаратное оформление. В ряде случаев применяют более сложные модификации реакции Фаворского, например, используют в качестве этинилирующих агентов реактивы Йоича (алкинилмагнийгалогениды) или ацетилениды щелочных металлов.

Разработан высокоэффективный селективный и безопасный метод этинилирования алкиларил(гетарил)кетонов ацетиленом при атмосферном давлении в суперосновной системе KOH/EtOH/H₂O/DMSO, обеспечивающий высокие выходы третичных ацетиленовых спиртов.



R¹ = Ar, Het, R² = Alk

Мольное соотношение компонентов реакционной смеси (кетон:KOH:EtOH:H₂O) составляет 1 : 1 : 0.5 : 0.5. В этих условиях формируется равновесная гомогенная каталитическая система, при этом меняется не только концентрация основания в растворе (за счет полного растворения KOH в реакционной среде), но и его природа: в силу слабой сольватации анионов в DMSO, в том числе ацетиленид-аниона, резко возрастает их активность.

Важными препаративными преимуществами нового метода являются использование ацетилена при атмосферном давлении, замена диэтилового эфира на пожаро-взрывобезопасный и нетоксичный диметилсульфоксид и существенное уменьшение количества KOH, что делает его привлекательным не только для научно-исследовательских лабораторий, но и для малотоннажной химии.

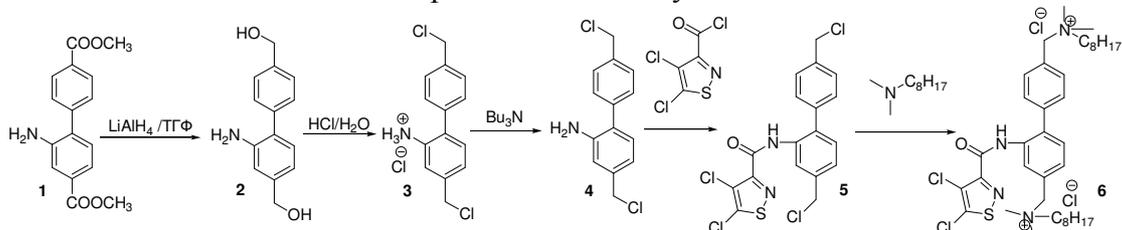
НОВЫЙ ФУНГИЦИД С НИЗКОЙ ФИТОТОКСИЧНОСТЬЮ

Д.А. Василевский^{a)}, Н.А. Галиновский^{a)}, Л.А. Головченко^{a)}, В.И. Поткин^{b)},
В.К. Ольховик^{a)}

^{a)} Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины д. 36, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, e-mail: dvas@ichnm.basnet.by.

^{b)} Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072, Республика Беларусь.

В последние годы описаны и запатентованы несколько групп биологически активных бифенисодержащих соединений, обладающих высокой противомикробной, гербицидной и фунгицидной активностью [1]. С целью поиска новых биологически активных веществ сочетающих высокую фунгицидную активность и низкую фитотоксичность, были предложены четвертичные аммонийные соли бифенила, содержащие карбамидный фрагмент 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (**6**) [2]. Синтез целевого соединения проводили по следующей схеме:



Амин (**1**) был получен исходя из диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты [3]. На первой стадии, было проведено исчерпывающее восстановление исходного соединения (**1**) до 4,4'-бисгидроксиметильного производного (**2**) литийалюминийгидридом в среде ТГФ. Выход целевого аминспирта (**2**) составил 86.8%. Кипячение соединения (**2**) в 20%-ной соляной кислоте даёт 4,4'-бис(хлорметил)[1,1'-бифенил]-2-амин гидрохлорид (**3**). Чтобы избежать побочных реакций, амин (**4**) генерировался *in situ* действием на гидрохлорид (**3**) трибутиламина в присутствии хлорангидрида 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты. В момент образования, свободное основание (**4**) тут же вступает в реакцию с ангидридом давая амид (**5**). Последний легко реагирует с диметилоктиламином в среде ацетонитрила с образованием двойной четвертичной аммонийной соли (**6**) с выходом 94.7%. В результате исследования соединения (**6**) как протравителя семенного материала (тест-объекты: рожь озимая, кресс-салат) установлено, что 0.1% раствор оказывает фунгицидное действие на возбудителей плесневения и гниения семян с эффективностью 100%, то есть происходит полное подавление развития плесневых грибов на проростках. В тоже время, всхожесть семян по отношению к контрольному образцу уменьшается незначительно, что свидетельствует о низкой фитотоксичности полученного соединения.

Литература

1. WO 2002056688 A1
2. Кабердин Р.В., Поткин В.И. *Усп. хим.* **2002**, 71,764-786.
3. Ольховик В.К., Пап А.А., Василевский Д.А., Галиновский Н.А., Терешко С.Н. *ЖОрХ.* **2008**, 44, 1185-1192.

СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КАК ОБЪЕКТ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В РОССИИ

А.Ф. Гоготов^{а)}, До Тьем Тай^{б)}, Л.В. Каницкая^{б)}, В.К. Станкевич^{а)}

^{а)} *Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: afg11@irioch.irk.ru*

^{б)} *Petrovietnam University (PVU), Petroleum Institute Tower, 173 Trung Kinh Street, Cau Giay, Hanoi, Vietnam, e-mail: taidc@pvu.edu.vn*

^{в)} *Байкальский государственный университет экономики и права, ул.Ленина, д.11, Иркутск, 664015, Россия, e-mail: kanlv@mail.ru*

Ингибирование нежелательной полимеризации в современных нефтехимических производствах является необходимой технологической процедурой. Необходимость ингибирования обуславливается рядом причин:

- ✓ Потеря выхода целевого продукта;
- ✓ Образование полимера;
- ✓ Полимерные отложения на поверхностях оборудования и трубопроводов;
- ✓ Ухудшение управляемости процессом;
- ✓ Повышенное закоксовывание катализаторов.

Потребности в ингибиторах согласно технологического регламента стандартной установки ЭП-300 составляет ~127 тонн/год. С развалом СССР производство ингибиторов в России практически прекращено и на рынке ингибиторов в России господствуют иностранные фирмы-производители, например, "Nalco Exxon Corp."

Нами предлагаются одностадийные процессы синтеза эффективных ингибиторов полимеризации фенольного ряда в трех направлениях:

- 1) синтез представителей нового поколения пространственно затрудненных фенолов (ПЗФ) - фенолов с объемными заместителями - терпенил- и адамантилфенолов;
- 2) химическая модификация техногенных (коксохимических) фенольных смесей;
- 3) синтез эффективных ингибирующих систем.

Экспериментально на технологических жидкостях ОАО "Ангарский завод полимеров" показана высокая эффективность ПЗФ ряда изоборнил- и адамантил-крезолов и пирокатехинов, превышающая ингибирующую активность стандартных ингибиторов фенольного ряда - ионола и третбутилпирокатехина. Указанные производные синтезированы в институте химии КомиНЦ УрО РАН и институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)

Впервые установлено, что техногенные фенольные смеси - побочные продукты коксохимического производства - могут в одну стадию без энергоемкого фракционирования переработаны в высокоэффективные ингибиторы полимеризационных процессов путем фенолформальдегидной либо окислительной конденсации.

Впервые разработана технология получения высокоэффективных ингибирующих систем путем мягкой термической обработки фенолов (или их смесей) в присутствии растворителя и технического сульфатного скипида. Эта технология позволяет использовать не пригодные для использования в данном качестве незамещенные фенолы, как эффективные ингибиторы, сопоставимые по свойствам с лучшими фенольными ингибиторами.

Все предлагаемые ингибиторы и способы их получения защищены патентами РФ.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА РЕАКТИВОВ И МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В РОССИИ

Е.Е. Гринберг, Е.А. Рябенко

*ФГУП «ИРЕА», ул. Богородский вал, д.3, Москва, Богородский вал,
3107076, Россия, e-mail: ireon@mail.ru*

Рассмотрены вопросы состояния разработок современных химических реактивов и продукции малотоннажной химии. Представлены данные по динамике изменения ассортимента продукции данного вида по численности и объему производства.

Исследованы причины снижения эффективности производств реактивов и высококачественных веществ в Российской Федерации и связанное этим падение производств. Определены связи, существующие между общим состоянием и развитием производств крупнотоннажной химии как источником сырья и потребляющих отраслей, оказывающие наиболее существенное влияние на разработки химических реактивов в стране.

На основании тенденций мирового потребления химических реактивов и высококачественных веществ классифицированы основные группы этих соединений, требующие первоочередного развития и разработки.

Показана необходимость новых подходов к стандартизации и сертификации продукции малотоннажной химии в соответствии с требованиями рынка и возможностями средств аналитического контроля разработок и предприятиями-производителями продукции.

Проведен анализ перспектив развития направления по восстановлению номенклатуры реактивов, определяющих развитие смежных отраслей науки и промышленности, а также выполнение работ по созданию наукоемких технологий. Предложены направления для новых организационных форм сотрудничества между научно-исследовательскими, учебными и промышленными организациями, обеспечивающие оперативные сроки освоения производств реактивов.

Намечены пути преодоления кризиса в области воссоздания промышленности химических реактивов в России на основе отечественного сырья в соответствии с современными требованиями инновационных технологий.

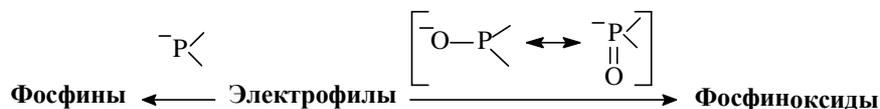
НОВЫЙ БЕСХЛОРИНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФИНОВ И ФОСФИНОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Н.К. Гусарова, С.Ф. Малышева, Б.А. Трофимов

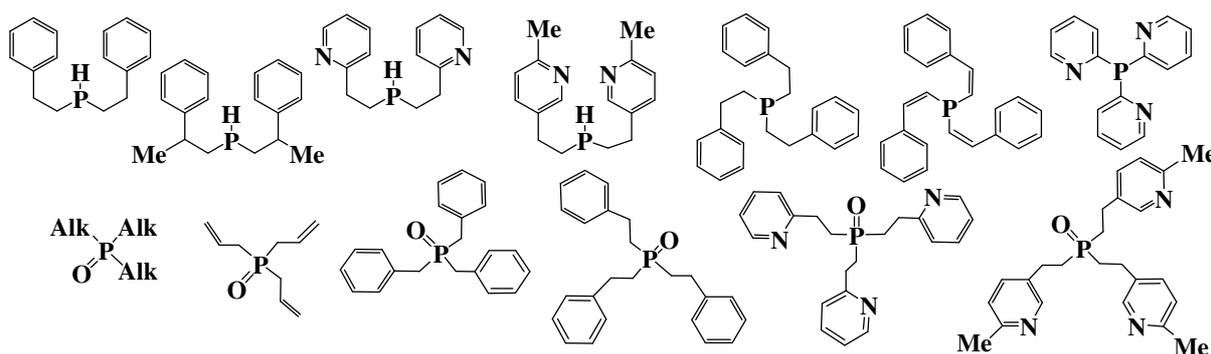
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: boris_trofimov@iriokh.irk.ru

Традиционные способы получения фосфорорганических соединений базируются на агрессивных и токсичных галогенидах фосфора, и их реализация всегда сопровождается образованием большого количества трудноутилизуемых кислых и ядовитых отходов. Поэтому в настоящее время все большее внимание уделяется бесхлорным методам синтеза фосфорорганических соединений непосредственно из элементарного фосфора в качестве альтернативного фосфорилирующего реагента, минуя стадии его галогенирования.

Нами разработан оригинальный, эффективный, технологичный, бесхлорный метод синтеза органических фосфинов и фосфиноксидов на основе новой прямой реакции элементарного фосфора с электрофильными реагентами в гетерогенных высокоосновных средах типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА) или в условиях межфазного катализа [1]. Под действием активированного гидроксид-иона связи P–P как белого, так и красного фосфора легко расщепляются, и образующиеся фосфид- и фосфинит-анионы реагируют с подходящим (комплементарным по симметрии и заселенности НВМО) электрофилом. В качестве электрофилов успешно использованы доступные алкил-, бензил-, аллил- и пиридилгалогениды, стиролы, винилпиридины, фенилацетилен.



В результате были синтезированы и стали доступными следующие базовые фосфины и фосфиноксиды:



В ходе многоплановых исследований свойств синтезированных соединений созданы металлокомплексные катализаторы нового поколения, эффективные флотореагенты цветных металлов, селективные экстрагенты благородных металлов, новые экологически безопасные антипирены, специальные растворители и комплексообразователи для получения полупроводниковых наноматериалов, а также реакционноспособные строительные блоки для элементорганического синтеза [2].

1. Trofimov B.A., Gusarova N.K. // Mendeleev Commun. 2009, N 19. P. 295–302.

2. Gusarova N.K., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. // Pure Appl. Chem. 2012, V. 84, N 3. P. 439-459.

ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИИ АГСУЛАР® ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ

Я.А. Костыро, В.К. Станкевич, Б.А. Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: yanakos@irioch.irk.ru*

В Иркутском институте химии СО РАН на основе арабиногалактана – полисахарида лиственницы сибирской получена оригинальная фармакологически активная субстанция Агсулар®, обладающая гипополипидемической и антикоагулянтной активностями.

Ранее разработанный и запатентованный способ получения субстанции Агсулар® [1] оказался малоприменимым для использования его в промышленных масштабах, в том числе и в условиях малотоннажного производства.

Так, в процессе химической модификации (сульфатирования) арабиногалактана используется высокотоксичный растворитель 2 класса опасности (ДМФА), его предельно допустимое содержание в лекарственных средствах нормируется показателями предельного содержания 880 ppm или допустимой суточной дозы 8,8 мг/день [2]. Применение ДМФА в технологическом процессе обуславливает более жесткие требования к качеству фармацевтической субстанции по показателю “остаточные органические растворители”, требует его количественного определения методом ГЖХ в особых условиях, что весьма трудно выполнимо.

Для очистки субстанции Агсулар® от низкомолекулярных примесей используется такая трудоемкая и малопродуктивная технологическая операция, как диализ в течение 5-7 дней. В результате процесс получения субстанции Агсулар® является длительным, что приводит к снижению выхода конечного продукта, изменению его внешнего вида и элементного состава вследствие возможной деструкции и деградации макромолекулы биополимера.

Кроме того, существенным технологическим недостатком вышеназванного способа является использование большого количества этанола для выделения конечного продукта.

Поэтому целью нашего исследования явилась оптимизация способа получения субстанции Агсулар®.

Для этого из процесса синтеза фармацевтической субстанции был полностью исключен растворитель 2 класса токсичности, что позволило снизить токсическую нагрузку. Замена метода диализа на более производительный метод очистки биополимера от низкомолекулярных примесей – ультрафильтрацию позволила получить более высокие выходы конечного продукта (не менее 99%), соответствующего требованиям нормативной документации. Для выделения субстанции Агсулар® были апробированы высокотехнологичные процессы сублимационной и распылительной сушки, что позволило повысить эффективность и рентабельность процесса сульфатирования, а в дальнейшем будет способствовать масштабированию процесса получения субстанции Агсулар® фармацевтической чистоты.

Литература

1. Патент 2319707 Россия, 2008.
2. ОФС 42-0004-00 Остаточные органические растворители. – М., 2001.

ХИМИЯ 3-АЛКЕНИЛПИРАЗОЛОВ. НАСТОЯЩЕЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

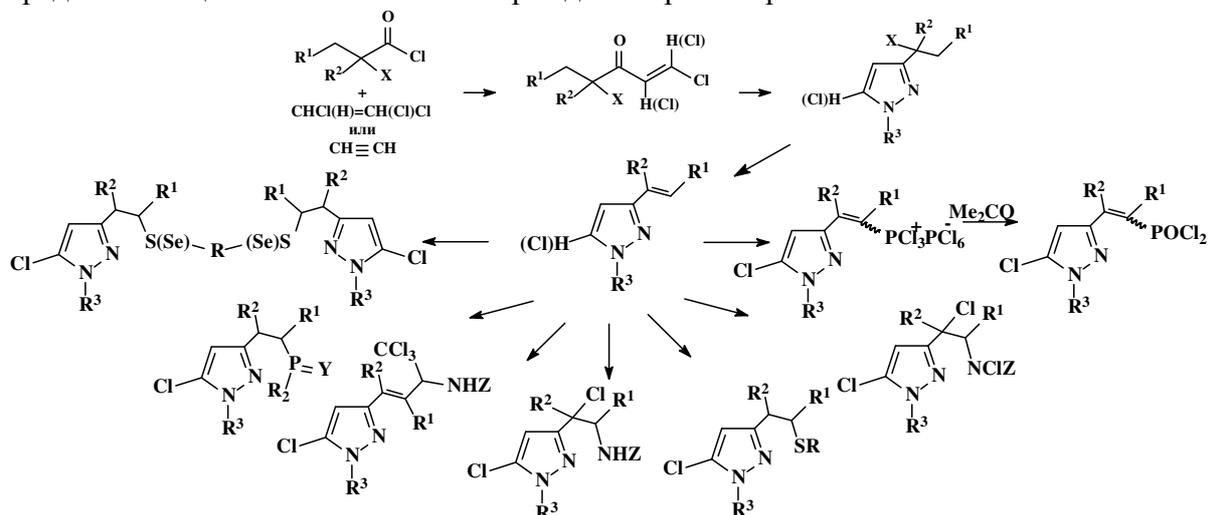
Г.Г. Левковская, Е.В. Рудякова, Д.О. Самульцев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; e-mail: ggl@irioch.irk.ru

Современное состояние науки в области дизайна новых производных пиразола – биологически активных и технически ценных веществ, определяется созданием новых многопрофильных синтетических заготовок [1]. Особенно актуальным, важным в этом направлении является химия алкенилпиразолов, перспективных для синтеза разнообразных представителей ряда пиразола, в том числе полиядерных и аннелированных продуктов за счет функционализации якорной ненасыщенной боковой цепи, и получения новой фундаментальной информации о свойствах замещенных азольных систем. В ряду алкенилпиразолов 3-алкенилпиразолы наименее изучены, что обусловлено отсутствием удобных методов их получения, а 3-алкенил-5-хлорпиразолы ранее не были известны.

В докладе освещены новые наиболее значимые аспекты синтеза, строения, реакционной способности и практического использования 3-алкенилпиразолов и 3-алкенил-5-хлорпиразолов. Проведен сравнительный анализ установленных параметров от аналогичных для 1-, 4- и 5-алкенилпиразолов.

В результате проведенных исследований получена новая фундаментально значимая информация о методах синтеза и химических свойствах неизвестных ранее 5-хлор-3-алкенилпиразолов и труднодоступных редких 3-алкенилпиразолов, на основе которых открыт подход к созданию азот-, сера-, селен-, фосфорсодержащих пиразолов, представляющих значительный интерес для теории и практики.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00461_а).

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Fustero S., Sanchez-Rosello M., Barrio P., Simon-Fuentes A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6984–7034.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОНЬЮГАТЫ ПИРОКСИКАМА С ПОЛИСАХАРИДАМИ

А.С.Медведева^{а)}, Л.П. Сафронова^{а)}, Б.Г. Сухов^{а)}, Т.В.Ганенко^{а)},
Т.П.Шахтшнейдер^{б)}, С.А.Мызь^{б)}, В.В.Болдырев^{б)}, Т.М.Коньшина^{в)}

- ^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: amedved@irioch.irk.ru
- ^{б)} Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18,
Новосибирск, 630128
- ^{в)} Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава России, ул.
Полевая, 2, г. Пермь 614990

Пироксикам - (4-гдрокси-2-метил-3-[N-(2-пиридинил)-карбоксамид]-2H-1,2-бензотиазина-1,1-диоксид) является высокоэффективным средством для лечения заболеваний опорно-двигательного аппарата, отличающимся от других нестероидных противовоспалительных, жаропонижающих и болеутоляющих средств эффективностью применения в малых дозах (суточная доза 20 мг), пролонгированным действием, хорошей переносимостью. Препарат имеет хорошие характеристики проницаемости через мембраны, однако низкая растворимость в воде (0.003% при рН 5, 37°C) обуславливает медленное растворение в желудочно-кишечном тракте и может способствовать появлению раздражающего действия на желудочно-кишечный тракт. В настоящее время расширяется использование пироксикама для замены опиоидных анальгетиков в послеоперационный период, а также в химиотерапии рака.

На основе отечественного пироксикама (оригинальная промышленная технология синтеза которого разработана в ИрИХ СО РАН) получены новые высокоэффективные иммобилизованные формы пироксикама с биополимерами, обладающие повышенной биодоступностью и сниженным побочным действием.

Иммобилизация пироксикама на хитозан механохимическим методом и получение биоконъюгата пироксикам/арабиногалактан позволяют значительно повысить их растворимость в воде по сравнению с исходным пироксикамом (в 2 500 и 65 000 раз соответственно). Фармакологическими исследованиями показано, что биоконъюгат пироксикам/арабиногалактан и механокомпозит пироксикам/хитозан обладают высокой противовоспалительной активностью, сравнимой с пироксикамом, и хорошей всасываемостью в желудочно-кишечном тракте при пероральном введении. Более того, механокомпозит пироксикам/хитозан характеризуется обезболивающим эффектом, примерно в 1.5 раза превосходящим действие пироксикама. Фармакологическое изучение новых наноструктурированных модификаций отечественного пироксикама с повышенной растворимостью в воде продолжается.

В настоящее время изучается влияние молекулярной массы хитозана на эффективность противовоспалительного, обезболивающего действия, а также на гастротоксичность на примере нового водорастворимого механокомпозита пироксикам/низкомолекулярный хитозан.

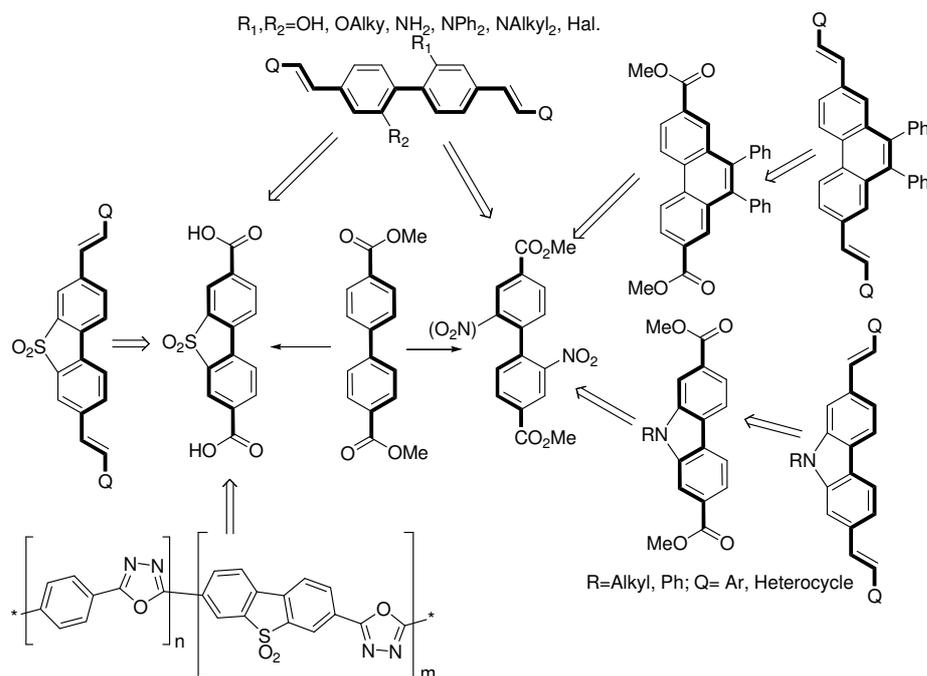
Работа поддержана грантами программы РАН «Фундаментальные науки – медицине» (Проекты 21.23; 5.ФНМ-03).

СИНТЕЗ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИФЕНИЛ-4,4'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

В.К. ОЛЬХОВИК, Г.В. КАЛЕЧИЦ

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф.Скорины, 36, Минск, 220141, Беларусь, e-mail: slavol@ichnm.basnet.by

Бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота (БДК) и ее эфиры обладают большим синтетическим потенциалом. Наличие карбоксильных групп в положениях 4, 4' позволяет легко осуществлять дальнейшую функционализацию молекулы и получать бифенильные производные, содержащие химически активные функции, проводить наращивание боковых цепей и синтезировать линейные поли- π -сопряженные системы, в том числе, содержащие гетероциклический фрагмент. Кроме того, согласованное влияние двух *n*-карбметоксильных групп и второго бензольного кольца в молекуле БДК однозначно определяет региохимию электрофильного замещения, и позволяет получать различные 2- и 2,2'-замещенные производные бифенила с высоким выходом. Последние представляют как самостоятельный интерес, так и в качестве интермедиатов синтеза гетероциклических соединений – производных дибензотиофена, карбазола и фенантрена.



Исходя из диметилового эфира бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты были разработаны эффективные методы синтеза труднодоступных 4,4'-ди-, 2,4,4'-три- и 2,2',4,4'-тетра-замещенных бифенилов, 3,7-дизамещенных- и 1,3,7-тризамещенных дибензотиофенов, 2,7-дизамещенных карбазолов и фенантронов, обладающих протяженной системой сопряженных π -связей – потенциальных электроактивных материалов, электролюминофоров, органических полупроводников, биологически активных соединений.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Zn^{2+} и Cu^{2+} С (+)-ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ

Е.В. Столповская, Н.Н. Трофимова, В.А. Бабкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН), Иркутск, Россия, e-mail: stel@irioch.irk.ru

В лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН в рамках разработки технологии комплексной безотходной переработки биомассы лиственницы сибирской и Гмелина проводятся систематические исследования биологически активных соединений из данного вида возобновляемого природного сырья. В настоящее время на основе экстрактивных веществ биомассы лиственницы синтезируются новые соединения и исследуются их свойства [1,2]. Основной компонент флавоноидной фракции древесины лиственницы *trans*-2R3R-2,3-дигидро-2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-4H-1-бензопиран-4-он ($C_{15}H_{12}O_7$, М 304) ((+)-ДКВ) в реакциях с биогенными металлами Zn^{2+} и Cu^{2+} образует комплексные соединения, обладающие выраженной антиоксидантной активностью [3].

Результаты оценки фармакологической активности синтезированных соединений демонстрируют перспективность их использования в медицине. Для разработки технологии получения фармацевтических субстанций для производства и изготовления лекарственных препаратов важной задачей является оптимизация параметров реакции комплексообразования ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} с (+)-ДКВ.

В докладе представлены результаты определения оптимальных условий реакции: концентраций исходных реагентов, их молярного соотношения, продолжительности реакции, рН среды на образование комплексных соединений цинка и меди (II) с (+)-ДКВ в водной среде. Полученные результаты позволяют оптимизировать выходы продуктов, определить их физико-химические характеристики, разработать методы стандартизации соединений.

Установление оптимальных методов изготовления продукции (разработка оптимальной химической схемы), условий, обеспечивающих воспроизводимость технологических процессов в лабораторных условиях со стабильными выходами лягут в основу лабораторного регламента и, в целом, необходимы для разработки технологии получения фармацевтических субстанций [4] на основе комплексных соединений (+)-ДКВ с ионами цинка и меди (II).

Литература

1. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Сообщение 1. Синтез и установление строения комплексов и солей дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием в водных растворах // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 51-62.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск. - 2011. - 232с.
3. Заявка патент РФ № 2013121728/20(031886), дата подачи 08.05.2013 г.
4. ОСТ 64-02-003-2002. Стандарт отрасли. Продукция медицинской промышленности. Технологические регламенты производства. - 20. Лабораторный регламент.

КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Е.Н. Оборина, Н.Н. Власова, М.Г. Воронков

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: summer2006.06@mail.ru*

Гидролитическая поликонденсация и сополиконденсация карбофункциональных кремнийорганических мономеров общего строения $YRSiX_3$ или $Y(RSiX_3)_2$ (Y = ионогенная или комплексообразующая группировка; $X = Cl, OR', OCOR', NR'_2$; R = двухвалентный углеводородный радикал, $R' = Me, Et$) является простейшим методом получения карбофункциональных кремнийорганических полимеров сшитой трехмерной структуры - полиорганилсилесквиоксанов, потенциальных сорбентов, ионитов и комплекситов. Создание таких практически ценных кремнийорганических соединений - одно из приоритетных направлений исследований института.

В рамках этого направления разработаны пути синтеза новых типов карбофункциональных кремнийорганических мономеров - 1-N-(3-триэтоксисилилпропил)-2-N-[3-аминопропил(диэтокси)силлил]бигуанидина, соли - [N-(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбомато-N-(3-триэтоксисилилпропил)амина, бис-1,3-N,N'-(3-триэтоксисилилпропил)иминогуанидина и бис-N,N'-(3-триэтоксисилилпропил)тиурамдисульфида.

Гидролитической поликонденсацией вышеуказанных кремнийорганических мономеров получены полиорганилсилесквиоксаны, содержащие следующие карбофункциональные группировки - бигуанидиновую $-NHC(=NH)NHC(=NH)NH_2-$, дитиокарбаматную $-NHC(=S)S^-\cdot NH_3^+$, иминогуанидиновую $-NHC(=NH)NHNH-$, тиурамдисульфидную $-NHC(=S)SSC(=S)NH-$.

Синтезированные полиорганилсилесквиоксаны являются эффективными ионообменными и комплексообразующими сорбентами благородных - Ag(I), Au(III), Rh(III), Pd(II), Pt(IV), тяжелых - Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) и токсичных - As(V), Hg(II) металлов.

Новые карбофункциональные кремнийорганические мономеры и полиорганилсилесквиоксаны обладают, кроме того, металлохромными свойствами.. Они претерпевают изменение в окраске при взаимодействии с исследованными металлами и, таким образом, являются тест-системами нового поколения – порошковыми в случае сорбентов и индикаторных материалов (в частности бумаги) в случае мономеров, легко химически прививающихся к любым носителям.

Полученные кремнийорганические тест-системы открывают предельно простой путь к созданию на их основе новых химических тест-методов. Тест-методы широко используются в аналитической практике, экологической, промышленной, клинической и криминалистической сферах, обеспечивая экспрессность, простоту и дешевизну качественного, полуколичественного и количественного определения отдельных компонентов, в том числе и особо опасных для здоровья человека, в различных объектах природного и искусственного происхождения.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЛИ ДИАЗОНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ: СТРУКТУРА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

М.Е. Трусова, П.С. Постников

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, д.30, Томск, 634050, Россия, trusova@tpu.ru

Ароматические соли диазония, являются незаменимыми строительными блоками в органическом синтезе. Они являются промежуточными соединениями в получении ряда биологически активных веществ [1], лекарственных препаратов [2].

В литературе известно большое разнообразие ароматических солей диазония используемые в органическом синтезе: ArN_2^+Cl [3], $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4$ [4], $\text{ArN}_2^+\text{OOCCH}_3$ [5], $\text{ArN}_2^+\text{OOCF}_3$ [5], $\text{ArN}_2^+\text{N}(\text{SO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ [6]. Общий недостаток у всех перечисленных соединений – они мало стабильны при хранении в нормальных условиях, взрывонебезопасны и многие из них не растворимы в водной среде.

Нашей научной группой разработаны общие методы получения ароматических солей диазония органических сульфокислот ArN_2^+X , где $\text{X}=\text{OTs}$, $\text{OSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{OSO}_4\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Все соли диазония были охарактеризованы с использованием ЯМР- ИК-спектроскопии, для некоторых солей проводился X-ray анализ и ВЭЖХ/МС. Все соли обладают диазониевым характером, арилдиазоний тозилаты прекрасно растворимы в водной среде и многих органических растворителях. Отличительной особенностью арилдиазоний додецилбензол сульфанатов и арилдиазоний додециосульфатов, является их способность растворяться во всех неполярных растворителях, данные соли обладают липофильным характером. Общее для всех солей, является то что, они термически стабильны, стабильны при хранении в нормальных условиях, взрывобезопасны.

Изучена реакционная способность выше указанных ароматических солей диазония в важнейших органических превращениях, таких как галогенирование, восстановление, образование новых С-С-связи (реакция Неск, Suzuki и т.д.).

Уникальная способность арилдиазоний тозилатов растворяться в водной среде дает возможность создания гибридных нано- и макроматериалов без использования дополнительных химических и физических воздействий.

Благодаря липофильному характеру арилдиазоний додецилбензол сульфанатов и арилдиазоний додециосульфатов, обнаружилось нехарактерное ранее для ароматических солей диазония свойства, восстанавливаться в среде углеводородов.

Таким образом, уникальные свойства используемых соли диазония открывают новые возможности в химии ароматических солей диазония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ_мол_а № 12-03-31594.

Литература

1. Nicolaou, K. C. et.al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 19 2717-2719
2. Nicolaou, K. C. et.al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3421-3422,
3. Baik, W., et.al. *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 3, 213-219;
4. Maya F., et.al. *Tetrah.* **2004**, 60, 1, 81-92;
5. Colas Ch., et.al. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 6, 1357-1366;
6. Barbero M., et.al. *Synthesis.* **1998**, 10, 1171-1175

ДИВИНИЛСУЛЬФИД – МНОГОПЛАНОВЫЙ ПОЛУПРОДУКТ СОВРЕМЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

С.В. Амосова, Б.А. Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия; e-mail: amosova@irioch.irk.ru*

Ацетилен – альтернатива нефти и газа в химической промышленности. Прямое плазмохимическое превращение угля, промышленных и бытовых отходов в ацетилен повышает его роль как универсального химического полупродукта.

Дивинилсульфид отсутствует в каталогах реактивов ведущих зарубежных фирм. Все попытки синтезировать его на основе реакции ацетилена и сероводорода были безуспешны (Чичибабин, Реппе), другие пути не эффективны – низкие выходы при дегидрохлорировании иприта, бис(1-хлорэтил)сульфида (Брандсма, Аренс) или дегидратации тиодигликоля (Доумани).

В суперосновной системе ДМСО/КОН впервые были осуществлены целые семейства новых реакций ацетилена и его замещенных с доступными сернистыми соединениями: сероводородом, сульфидами щелочных металлов, элементарной серой, сероуглеродом, разнообразными тионовыми соединениями, солями тиокислот. В итоге была разработана серия эффективных и в технологическом отношении легко осуществимых способов получения дивинилсульфида (более 10 авторских свидетельств и зарубежных патентов) – высоко эффективного сшивающего агента, бифункционального мономера с огромным потенциалом в органическом синтезе.

Разработан патентно-чистый способ получения дивинилсульфида на основе ацетилена и сероводорода или сульфида натрия в среде ДМСО при атмосферном или избыточном (0.5 – 1.5 ати) давлении ацетилена с высоким выходом (более 90%) и чистотой 99% (Трофимов, Амосова), который апробирован на 500-литровом реакторе.



Дивинилсульфид впервые применен нами в качестве сшивающего агента (2%) в синтезе ионитов, что придает им уникальные свойства. С использованием дивинилсульфида получены эффективные сорбенты нового поколения меди, золота, серебра, никеля, кобальта, молибдена, ртути, платины, палладия, рутения, родия, новые иониты для очистки ферментов и антибиотиков, водоподготовки, очистки промстоков от ртути, реагентов для обезвоживания и обессоливания нефти (около 20 авторских свидетельств и зарубежных патентов). Слабокислотный макросетчатый катионит на основе метилакрилата и дивинилсульфида с 1996 года используется в клинической практике в России для гемо- и энтеросорбции при лечении различных форм токсикоза (авторское свидетельство). Он имеет высокую сорбционную емкость по фосфорорганическим соединениям, барбитуратам, транквилизаторам, аминоксину, а также применяется при лечении гнойно-септических заболеваний.

Дивинилсульфид – многоплановый реагент в современной органической химии в синтезе различных как ациклических, так и гетероциклических серосодержащих соединений за счет реакций радикального и электрофильного присоединения. Дивинилсульфоксид, способ получения которого основан на дивинилсульфиде, активен в реакциях нуклеофильного присоединения. На широких рядах соединений показано, что дивинилсульфид является высоко эффективным синтоном винилтиогруппы.

**ТЕЗИСЫ
СТЕНДОВЫХ
ДОКЛАДОВ**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОРЕАКЦИОННОГО 2-МЕТИЛ-N-(2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛИДЕН)БЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДА

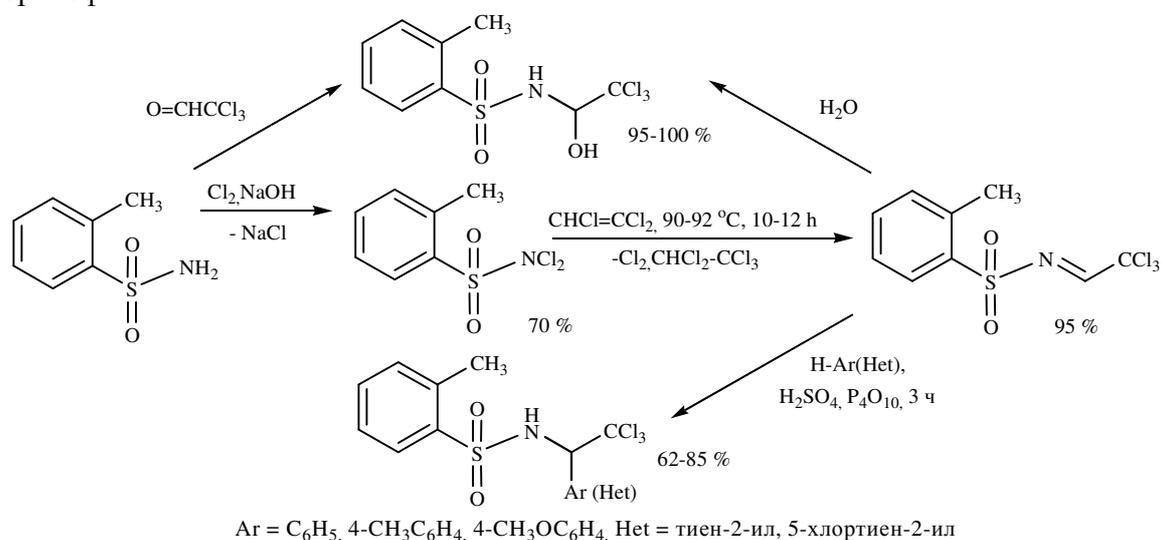
Ю.А. Айзина^{а)}, И.Б. Розенцвейг^{а)}, В.И. Поткин^{б)}, Г.Г. Левковская^{а)}

^{а)} Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; e-mail: ggl@irioch.irk.ru

^{б)} Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, e-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Производные сульфонамидов находят широкое применение в качестве лекарственных средств антидиабетического, диуретического, анальгетического, противовоспалительного, противоопухолевого и др. действия [1], а также широко используются как гербициды, инсектициды, фунгициды [2]. В то же время химия доступного 2-толилсульфонамида мало изучена, а химические свойства его производного – N,N-дихлор-2-метилбензолсульфонамида не исследовались.

Нами установлено, что взаимодействие N,N-дихлор-2-метилбензолсульфонамида с трихлорэтиленом приводит к образованию нового представителя высокоэлектрофильных сульфоилиминов полигалогенальдегидов – 2-метил-N-(2,2,2-трихлорэтилиден)бензолсульфонамиду, высокая реакционная способность которого продемонстрирована в процессах присоединения воды, спиртов, амидов и C-трихлорсульфонамидоэтилирования бензола, толуола, анизола, тиофена и 2-хлортиофена.



Изучены реакции N,N-дихлор-2-метилбензолсульфонамида с другими полигалогенэтенами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской Академии наук (грант № 21) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X12CO-012).

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Изд. 16. М.: Новая волна. 2010. 1216 с.
2. Мельников Н.Н. Пестициды химия, технология и применение. 1987, 710 с.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АНТИИНФЕКЦИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА

Г.П. Александрова, М. В. Лесничая, Л.А. Грищенко, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: alexa@irioch.irk.ru*

Разработаны теоретические основы для организации производства многофункциональных водорастворимых наноконпозитов, содержащих наноразмерные частицы серебра, стабилизированные биополимерными матрицами арабиногалактана, галактоманнана и каррагинана. Галактозосодержащие матрицы полимеров увеличивают биосовместимость наночастиц и служат средством транспортной доставки фармакофорных группировок к органам человека и животных. В связи с развитием явления антибиотико-резистентности микробов, вновь наблюдается усиление интереса к препаратам серебра.

Введение нанодисперсных частиц серебра в биологически совместимые матрицы полисахаридов обуславливает их высокую потенциальную антимикробную биологическую активность. Водорастворимые нанобиоконпозиты с обширным интервалом варьирования содержания серебра имеют расширенный спектр применения. Практически значимыми для использования в фармацевтической практике могут быть конпозиты, содержащие 4-12 % наноразмерного металла.

Токсикологические исследования показали, что полученные серебросодержащие нанобиоконпозиты являются практически нетоксичными (IV класс опасности). На примере высокоагрессивных резистентных штаммов госпитальной инфекции установлено, что субстанции могут быть перспективными универсальными антимикробными препаратами. Кроме того, продукты являются высокоэффективными иммуномодуляторами, в частности, при сочетанной иммунизации против такой особо опасной инфекции, как чума.

Разработан пакет технической документации для организации производства: определены нормативные требования к исходному сырью и целевым продуктам, созданы технические условия и лабораторные регламенты на получение нанобиоконпозитов, на базе которых наработаны стандартизованные опытные партии нанобиоконпозитов для испытаний биологической активности и оптических свойств. В ходе изучения оптических свойств новых серебросодержащих нанобиоконпозитов зафиксирован плазмонный резонанс гиперполяризуемых наночастиц металлического серебра, что свидетельствует о перспективности использования этих материалов в качестве новых нелинейно-оптических сред, в том числе, водорастворимых.

Анализ маркетинговых данных для многофункциональных серебросодержащих нанобиоконпозитов с антимикробными свойствами выявил, что они являются перспективными для дальнейшего продвижения на рынок в качестве БАД, альтернативных антиинфекционных препаратов, а также нелинейно-оптических материалов.

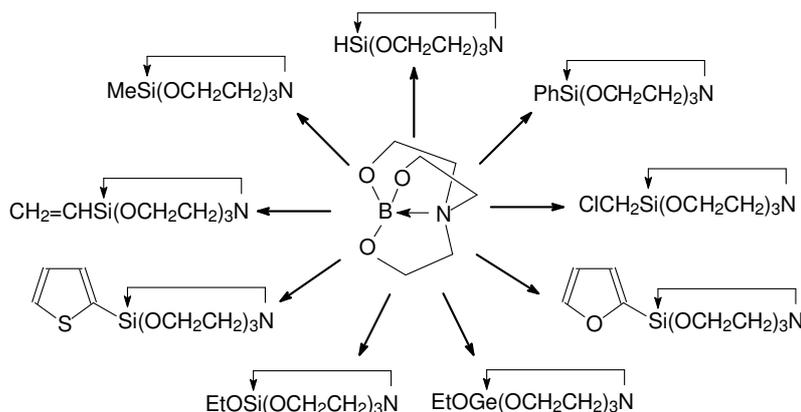
Работа выполнена при поддержке междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН № 85, 134.

БОРАТРАН КАК ПРЕКУРСОР СИЛАТРАНОВ

Ю.И. Болгова, Е.А. Гребнева, Е.Н. Тимофеева, О.М. Трофимова, М.Г. Воронков

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

2,8,9-Триокса-5-аза-1-борабицикло[3.3.3]ундекан (боратран) и его производные $B(OCHRCH_2)_3N$ ($R = H$, алкил) нашли широкое применение в качестве полезных и ценных материалов в синтетической химии не только в лабораторной практике, но и в промышленности. Они используются в качестве исходных реагентов для синтеза с высокими выходами различных силатранов и герматранов, труднодоступных другими методами [1].



Классические методы синтеза боратрана и его производных, несмотря на свою эффективность, не лишены недостатков с экологической и экономической точек зрения. Нами разработан эффективный и экономичный способ получения боратрана из борной кислоты и трис(2-гидроксиэтил)амин в водной среде не требующий использования органических растворителей и отвечающий принципам "зеленой химии", и основанный на полном превращении исходных реагентов (выход $B(OCH_2CH_2)_3N$ составляет 100%).

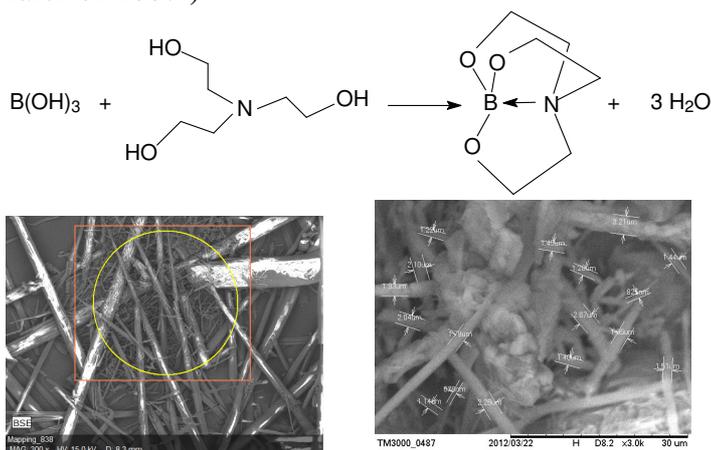


Рис. Электронно-микроскопические снимки боратрана.

Литература

1. Voronkov, M. G., Baryshok, V. P. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, 199-249 и ссылки там; Gevorgyan, V., Borisova, L., Vyater, A., Ryabova, V., Lukevics, E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 149-155; Гребнева, Е. А., Албанов, А. И., Трофимова, О. М., Воронков, М. Г. *ЖОХ.* **2011**, 81, 149-150.

ФЕНИЛТРИФТОРСИЛАН КАК ОРИГИНАЛЬНЫЙ И ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ В ОРГАНИЧЕСКОМ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

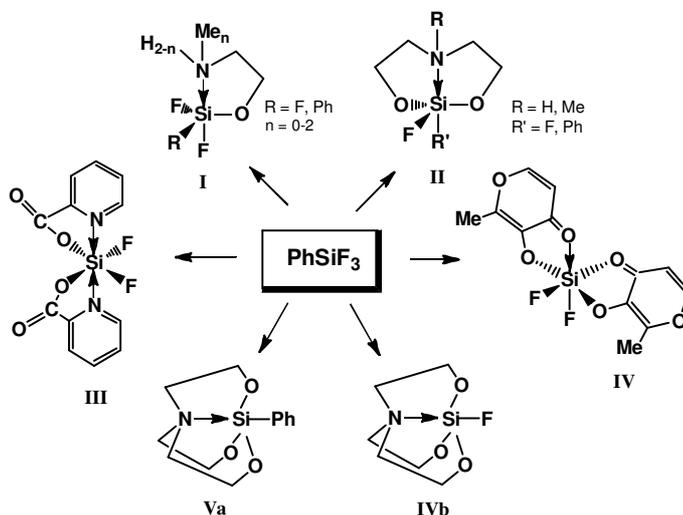
Е.А. Гребнева, О.М. Трофимова, М.Г. Воронков

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

Специфическая реакционная способность связи C-Si в фенилтрифторсилане по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам, повышенная склонность к комплексообразованию и избирательность разрыва связи Si-F представляют огромный синтетический и теоретический интерес. Благодаря этому PhSiF₃ оказался оригинальным и эффективным реагентом в органическом и элементоорганическом синтезе [1].

Нами открыт новый оригинальный метод синтеза внутрикомплексных соединений гипервалентного кремния на основе реакции расщепления связи C-Si или F-Si в фенилтрифторсилане различными нуклеофильными реагентами. В частности, взаимодействием PhSiF₃ с 2-гидроксиэтиламином, бис(2-гидроксиэтил)амином, их *N*-метил- и *O*-триметилсилильными производными получены новые внутрикомплексные Si-фторсодержащие соединения пентакоординированного кремния с координационной связью N→Si – трифторгипосилатраны (I) и дифторквасилатраны (II).

Реакция фенилтрифторсилана с 3-гидрокси-2-метил-пиран-4-оном или пиридин-2-карбоновой кислотой приводит к спироциклическим внутрикомплексным соединениям, содержащим гексакоординированный атом кремния и координационную связь N→Si (III) или O→Si (IV).



Реакцией PhSiF₃ с трис(2-гидроксиэтил)амином получен 1-фенилсилатран (Va) и 1-фторсилатран (Vb). Взаимодействие PhSiF₃ с кремнийорганическими производными трис(2-гидроксиэтил)амин – силатранами XSi(OCH₂CH₂)₃N приводит исключительно к 1-фторсилатрану (Vb).

Литература

1. Korlyukov, A. A., Lyssenko, K. A., Antipin, M. Yu., Grebneva, E. A., Albanov, A. I., Trofimova, O. M., Zel'bst, E. A., Voronkov, M. G. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 607-615; Воронков, М. Г., Трофимова, О. М., Гребнева, Е. А., Чернов, Н. Ф., Абзаева, К. А. *ЖОХ*. **2011**, 81, 1941-1962.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

А.И. Емельянов, А.С. Поздняков, Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова, Г.Ф. Прозорова

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: emelyanov@iriioch.irk.ru*

Создание новых многофункциональных полимерных материалов с комплексом ценных свойств является перспективным и актуальным направлением исследований, что обусловлено возрастающей потребностью современного развития инновационных технологий. Одним из наиболее перспективных классов полимерных соединений являются полимеры, содержащие в своем составе азотсодержащие гетероциклические фрагменты, которые обуславливают многообразие практически значимых свойств, таких как высокая лиофильность, способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая и термическая стойкость, биосовместимость. Полимерам подобного типа уделяется особое внимание при разработке биологически активных и высокотехнологичных материалов.

Нами синтезированы новые термостойкие сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с акрилонитрилом (АН) и исследованы их физико-химические свойства.

Радикальную сополимеризацию ВТ с АН проводили под действием инициатора - динитрила азобисизомаасляной кислоты (ДАК) в соответствии с представленной схемой реакции:



В результате сополимеризации получены сополимеры в виде порошков белого цвета, растворимые в диполярных органических растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА), а также кислотах (азотной, муравьиной) независимо от состава сополимера.

Состав и химическую структуру полученных сополимеров устанавливали методами элементного анализа, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Исследовано влияние условий реакции сополимеризации (соотношения сомономеров в исходной реакционной смеси, растворителя, продолжительности и температуры) на выход, состав и характеристическую вязкость сополимеров. Рассчитанные константы относительной активности сомономеров ($r_{\text{ВТ}} = 0.66 \pm 0.012$, $r_{\text{АН}} = 0.61 \pm 0.06$) указывают на склонность мономерных звеньев к чередованию и близкое соответствие состава исходной смеси мономеров с составом сополимеров. Установлена азеотропность сополимеризации бинарной системы. Анализ полученных данных показал, что система мономеров имеет точку азеотропа ~ 50 мол. % 1-винил-1,2,4-триазола.

Полученные сополимеры имеют развитую поверхностную структуру, проявляют высокую термическую устойчивость до 300°C и обладают электропроводностью 10^{-7} См/см.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31466).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРА-ДИУРЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АНАЛОГОВ АРБУТИНА

А.А. Иванов¹, П.С. Постников¹, И.В. Смирнов², Т.О. Мурашко², А.О. Немцев²

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, д.30, Томск, 634050, Россия, e-mail: Lexxdelphi@mail.ru*

²*ГОУ ВПО Алтайский государственный медицинский университет Минздравсоцразвития России, пр. Ленина, д.40, Барнаул, 656038, Россия.*

Диуретики – группа лекарственных средств, используемая в медицине для выведения из организма солей и воды. На сегодняшний день диуретики являются одной из самых широко применяемых групп лекарственных средств при лечении как острых состояний (гипертонический криз, отёк легких и мозга) так и целого ряда хронических заболеваний, в частности гипертонической болезни, сердечной недостаточности, нефротического синдрома, цирроза печени и других. Многие диуретические средства входят в состав комплексных препаратов для лечения различных сочетанных заболеваний.

С одной стороны современные диуретики имеют широкий спектр терапевтических эффектов, с другой, к сожалению, не менее широкий набор побочных реакций. До сих пор частыми осложнениями диуретической терапии остаются гипокалиемия, гиперурикемия, обратимое ухудшение слуха и другие.

Наиболее перспективными для дальнейшего изучения являются фенолгликозиды, в больших количествах обнаруживаемые в лекарственном растительном сырье, обладающим диуретическим эффектом. Тем не менее, комплексных данных о зависимостях структура гликозида – диуретическая активность, механизмов действия данного вида веществ в литературе найдено не было. Поэтому изучение диуретического эффекта ряда фенольных гликозидов является актуальным.

Известно, что природный фенолгликозид арбутин обладает мягким диуретическим эффектом и содержится в больших количествах в лекарственных растениях. Однако продукты гидролиза арбутина токсичны, поэтому перед нами была поставлена задача синтеза и проверки диуретической активности некоторых аналогов арбутина.

ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АРИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНА И ФЕНОЛОВ В СИСТЕМЕ КОН/ДМСО

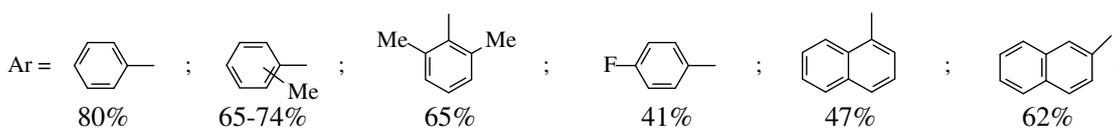
Л.А.Опарина, Н.А.Колыванов, О.В.Высоцкая, Н.К. Гусарова, Б.А.Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: kolyvanov@irioch.irk.ru*

Реакция нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену получила широкое распространение как метод синтеза простых виниловых эфиров. Синтез арилвиниловых эфиров в классическом варианте Фаворского-Шостаковского требует жестких условий (температура 180-220°C, рабочее давление 20-50 атм), выход арилвиниловых эфиров 40-80% [1].

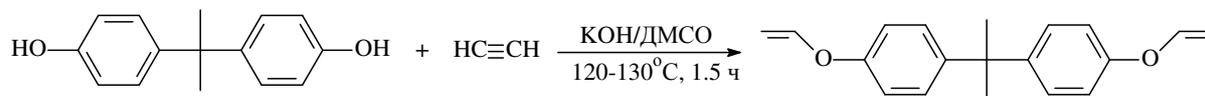
Нами разработан новый удобный технологичный вариант синтеза арилвиниловых эфиров из ацетилен и фенолов в системе КОН/ДМСО, широко и успешно используемой для стимулирования анионных превращений ацетилен [2].

Установлено, что фенолы с электронодонорными и -акцепторными заместителями и нафтолы успешно присоединяются к ацетилену в системе КОН/ДМСО при 120-130°C (3 ч, рабочее давление 15-16 атм.), образуя арилвиниловые эфиры с препаративным выходом до 80%.



Снижение температуры реакции более чем на 50° и рабочего давления ацетилен (за счет хорошей растворимости его в ДМСО) до 15-16 атм. делают процесс технологичным и выгодно отличают его от известных методов прямого винилирования фенолов.

В аналогичных условиях (КОН/ДМСО, 130°C, 1.5 ч) дифенилолпропан взаимодействует с ацетиленом, образуя неизвестный ранее дивиниловый эфир, выход 63%.



Полученные результаты открывают новые возможности для развития синтетической химии арилвиниловых эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ (НШ-1550.2012.3).

Литература

1. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР. 1952. 280 с.
2. Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы / в сб. Современные проблемы органической химии. СПб.: ВВМ, 2004. – Вып. 14. С. 131-175.

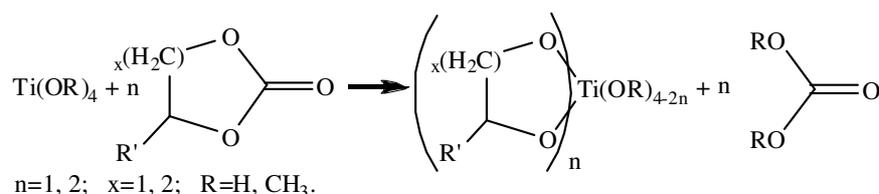
НОВЫЙ БЕЗФОСГЕННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ

В.А. Кузнецов, А.В. Пестов, Ю.Г. Ятлук

*Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского УрО РАН, ул. С.Ковалевской
22 / Академическая 20, Екатеринбург, 620990, Россия, e-mail: kuznetsov@ios.uran.ru*

Диалкилкарбонаты используются в промышленности как органические растворители, добавки к топливам, смазочные материалы в холодильных установках и теплоносители. Традиционный метод их синтеза заключается во взаимодействии спиртов с фосгеном, что является опасным в связи с высокой ядовитостью реагента. Активно разрабатываются безфосгенные методы синтеза органических карбонатов. Они включают в себя окислительное карбонилирование спиртов [1], взаимодействие спирта с мочевиной [2], оксиранов с диоксидом углерода [3], неорганических карбонатов с алкилгалогенидами [3] или спиртами [4]. Возможны взаимные превращения алкилкарбонатов.

Нами предложен новый безфосгенный метод получения диалкилкарбонатов путём взаимодействия алкиленкарбонатов с алкоксидами титана.



Преимуществом такого метода является получение одновременно двух полезных продуктов – карбоната и производного алкилтитаната (диалкилокси(диолато)титаната или бис(диолато)титаната), которое может использоваться самостоятельно, например, для отверждения эпоксидных смол или в качестве прекурсора для синтеза наноразмерной двуокиси титана.

Реакцию изучали для ряда алкилтитанатов и алкиленкарбонатов с различным соотношением реагентов. Продукты реакции идентифицировали на основании данных ГЖХ, масс-спектрометрии, рефрактометрического и элементного анализа. Предложенная реакция позволяет в одну стадию получать диалкилкарбонаты с выходом до 96% и чистотой до 100% (по ГЖХ).

Данная реакция так же изучена с использованием в качестве карбонилирующего агента промышленных отходов поликарбоната на основе бисфенола-А. В этом случае выход диалкилкарбоната достигает 92% при чистоте 100% (по ГЖХ), кислотный гидролиз кубового остатка позволяет регенерировать до 55% бисфенола А и получать наноразмерный диоксид титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-96085 p_урал_a.

Литература

1. Kondo. K., Sonoda. N., Tsutsumi S. Tetrahedron Lett. 1971, 51, 4885.
2. Wang H., Lu B., Wang X., Zhang J., Cai Q. Fuel Processing Tech. 2009, 90, 1198.
3. Shaikh A.-A. G., Sivaram S. Chem. Rev. 1996, 96, 951.
4. Chu F., Dueno E. E., Jung K. W. Tetrahedron. 1999, 40, 1847.

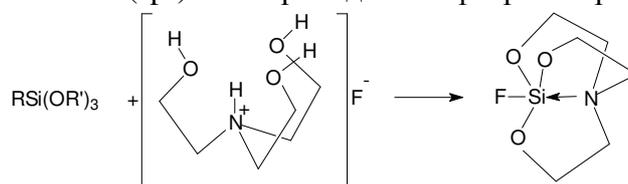
РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБИЛ(ТРИХЛОР)- И ГИДРОКАРБИЛ(ТРИАЛКОКСИ)СИЛАНОВ С ГАЛОГЕНПРОТАТРАНАМИ

Г.А. Кузнецова, Е.Н. Тимофеева, М.Г. Воронков

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: omtrof@irioch.irk.ru*

Ранее предложен метод синтеза 1-фторсилатрана взаимодействием фторпротатрана с тетраэтоксисиланом. Механизм этой реакции был предсказан квантово-химическим методом [1]. Нами изучено взаимодействие гидрокарбилтрихлор- и гидрокарбилтриалкоксисиланов с галогенпротатранами.

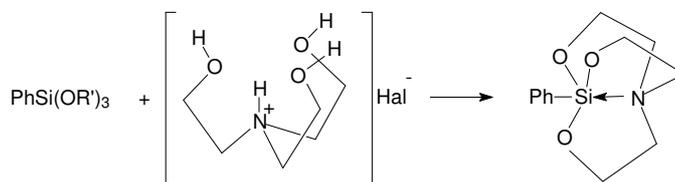
Мы показали, что реакция фенил- и винилтриалкоксисиланов с фторпротатраном протекает с разрывом связи $C(sp^2)-Si$ и приводит к 1-фторсилатрану с выходом до 91%.



R = Ph, Vin; R' = Me, Et

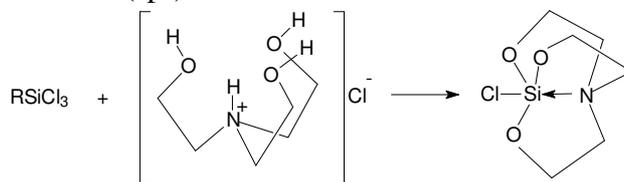
Метилтриметоксисилан реагирует с 1-фторпротатраном с образованием 1-метилсилатрана. В этом случае связь $C(sp^3)-Si$ не разрывается.

Взаимодействие фенил(триалкокси)силанов с хлор- и бромпротатранами приводит к 1-фенилсилатрану:



Hal = Cl, Br; R' = Me, Et

Особый интерес представляет необычное образование 1-хлорсилатрана при взаимодействии хлорпротатрана с органилтрихлор- или тетрахлорсиланами, содержащими π -электронную систему, связанную с атомом кремния (Vin, Ph). Процесс протекает с разрывом связи $C(sp^2)-Si$ выделяющимся HCl.



R = Cl, Vin, Ph

Ранее этим методом были получены C-замещенные 1-хлорсилатраны реакцией C-замещенных трис(2-гидроксиалкил)аминов или их гидрохлоридов с органилтрихлорсиланами [2].

Литература

1. Воронков, М. Г., Кочина, Т. А., Вражнов, Д. В., Литвинов, М.Ю. *ЖОХ*. **2008**, 78, 1924-1925; Шагун, В. А., Воронков, М. Г., Вражнов, Д. В., Кочина, Т. А. *ЖОХ*. **2011**, 81, 1452-1455.
2. Воронков, М. Г., Барышок, В. П. *А.с.* **1979**, 684037, *Б.И.* **1979**, № 33.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

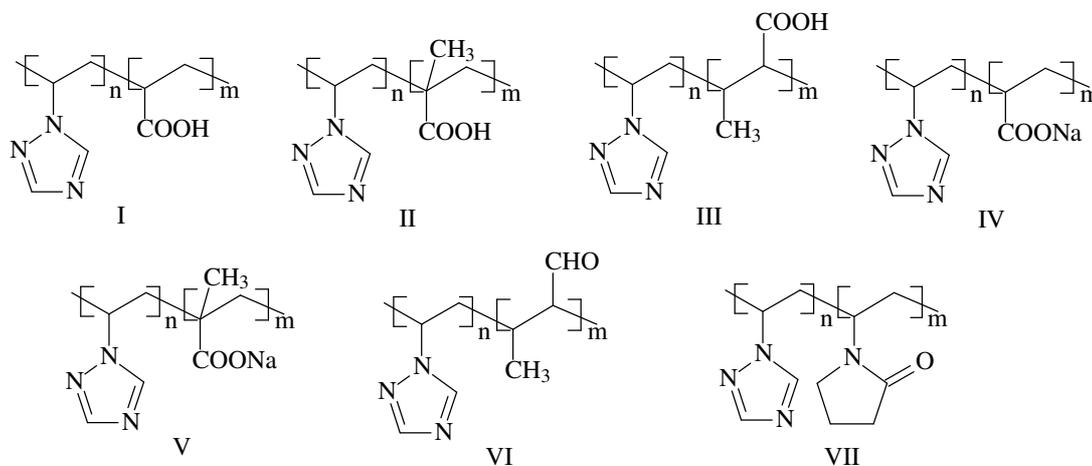
Г.Ф.Прозорова, Н.П.Кузнецова, Т.Г.Ермакова, А.С.Поздняков,
А.И.Емельянов, И.В.Мазяр

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: kuz261951@yandex.ru*

Пятичленные азотсодержащие циклические структуры широко распространены в природе, проявляют важную роль в биологических процессах, входят в состав фунгицидов, пестицидов, ингибиторов коррозии, термостойких полимеров, лекарственных препаратов, используются при разделении белковых смесей и разработке современных высокотехнологичных материалов [1-3].

Уникальные свойства 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) открывают широкие возможности синтеза перспективных доступных многофункциональных полимерных материалов с комплексом разнообразных практически ценных свойств, в том числе нетоксичных и водорастворимых.

Методом радикальной сополимеризации ВТ с доступными сомономерами: акриловой, метакриловой и кротоновой кислотами, Na-солями акриловой и метакриловой кислот, а также кротоновым альдегидом и N-винилпирролидоном нами синтезированы новые сополимеры (I-VII, соответственно) и исследованы их физико-химические свойства.



Реакцию проводили в массе сомономеров и различных растворителях (ДМСО, ДМАА, ДМФА), в присутствии инициатора – динитрила азобисизомаляной кислоты, при температуре 60-80°C и разном соотношении исходных мономеров. Состав и структуру сополимеров устанавливали методами элементного анализа, ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Соплимеры представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, ДМАА и воде (III-VII), обладают высокой термической стойкостью (до 280-320°C). Рассчитаны константы относительной активности сомономеров, оптимизированы условия реакции.

Полученные сополимеры являются перспективными для разработки эффективных сорбентов, флокулянтов, катализаторов, мембран, нанокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01046).

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

М.А. Кулагина^{a)}, П.А. Симонов^{a, b)}, А.В. Романенко^{b)}

^{a)} Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, д.2, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: kulagina_ma92@mail.ru

^{b)} Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, д.5, Новосибирск, 630090, Россия

Янтарная кислота (ЯК) применяется в химической промышленности в качестве полупродукта при производстве полимеров; как биологически активная добавка, обладающая целым спектром лекарственных свойств, а также как заменитель лимонной кислоты в пищевой отрасли. Ее потребление в мире превышает 25 тыс. тонн/год, однако в России отсутствуют предприятия по ее производству. Основным подходом к получению ЯК в мире является каталитическое гидрирование малеиновой кислоты (МК) в воде в мягких условиях [1]. Целью данной работы является изучение влияния состава нанесенного палладиевого катализатора с содержанием металла 0,5% масс. на кинетические параметры процесса.

Образцы катализаторов готовили адсорбцией гидроксокомплексов Pd²⁺ на порошковые носители с величиной площади удельной поверхности < 16 м²/г. Фазовый состав носителей был установлен по результатам РФА. Дисперсность нанесенного металла определяли на основании данных хемосорбции СО и ПЭМ. Активность полученных образцов в реакции гидрирования МК определяли волнометрически в статических условия (30-50°C, P_{H₂}=1 атм, водный раствор, C_{МК}=0.2 – 0.8 моль/л).

Носитель	d _s , нм	УКА, с ⁻¹
Сибунит 159k	2,7	8,6
Сажа Т-900	3,4	7,2
Al ₂ O ₃	2,0	4,5
Кизельгур FW-70	7,7	3,1
TiO ₂ (анатаз)	1,7	2,8
CeO ₂	1,7	2,6
ZrO ₂	2,2	1,2
Ta ₂ O ₅	2,6	0,6
Nb ₂ O ₅	3,1	2,8
WO ₃	4,0	2,8

Было установлено, что ряд кинетических параметров напрямую зависит от природы носителя. Во-первых, значительно изменяется удельная каталитическая активность (УКА) нанесенного палладия. Во-вторых, наблюдается смена порядка реакции по реагентам и катализатору, а также изменение величины наблюдаемой энергии активации в зависимости от материала носителя. В-третьих, скорость реакции закономерно падает при увеличении рН раствора.

Одним из факторов, объясняющих падение активности катализатора, может являться возрастающее с увеличением заряда поляризующее действие катиона носителя, изменяющее электронное состояние палладия. Другой причиной, удовлетворительно объясняющей все перечисленные феномены, является затрудненный массоперенос вблизи зерна катализатора. Строение двойного электрического слоя, обусловленное поверхностным зарядом носителя и металла, уникально для каждого образца, а значит механизм подвода реагентов будет зависеть как от давления водорода, так и рН_{ИЭТ} носителя и рН раствора.

Литература

1. Маркетинговое исследование конъюнктуры рынка янтарной и лимонной кислоты // Агентство Промышленной Информации, 2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00689.

РЕАКЦИЯ MATSUDA-НЕСК В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

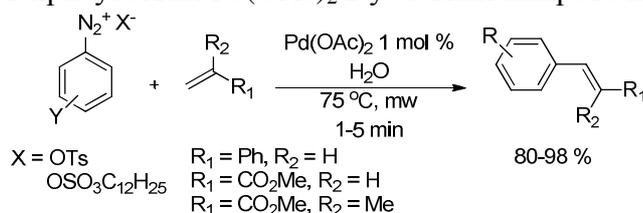
К.В. Кутонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, д.30, Томск, 634050, Россия, e-mail: kseniakutonova@tpu.ru

В 1977 году Т. Matsuda впервые использовал диазониевые соли как альтернативу традиционным электрофилам (арилгалогенидам и трифлатам) в палладий-катализируемых реакциях арилирования олефинов [1]. Данные субстраты являются более активными [2], их использование не требует добавок оснований и стабилизации катализатора лигандами, является более экономичным и экологичным.

Вследствие низкой стабильности водных растворов диазониевых солей, а в случае тетрафторборатов диазония – очень малой растворимости в воде, данные реакции проводят в органических и, реже, водно-органических средах [3]. Известно лишь несколько примеров проведения данных превращений в чистой воде. Среди них арилирование акриловой кислоты, метилакрилата и стирола с использованием арендиазоний силикасульфатов [4], а также арилирование широкого ряда олефинов арендиазоний тетрафторборатами, катализируемое стабилизированными Triton X-100 наночастицами палладия [5]. Совсем недавно был описан метод с использованием тетрафторборатов диазония при комнатной температуре в отсутствие добавок [6]. Известно, что арендиазоний тетрафторбораты нерастворимы в воде, в связи с чем время реакции достигает 16 часов, а вследствие их малой термической стабильности повышение температуры приводило к уменьшению выходов целевых продуктов.

Мы показали, что ранее полученные нами арендиазоний тозилаты [7] и арендиазоний додецилсульфаты являются эффективными реагентами для арилирования ряда олефинов в воде в присутствии Pd(OAc)₂ в условиях микроволновой активации.



Достаточно высокая стабильность данных солей не только в индивидуальном виде, но и в водных растворах позволяет существенно интенсифицировать процесс повышением температуры и микроволновым воздействием, при этом нами не обнаружено никаких побочных продуктов, а выходы целевых веществ близки к количественным.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31594 мол_а

Литература

1. Kikukawa, K.; Matsuda, T. Chem. Lett. 1977, 6, 159;
2. Sengupta, S.; Sadhukhan, S. K. Tetrahedron Lett. 1998, 39, 715;
3. Roglands, A.; Quintana A.P.; Moreno-Manas, M. Chem. Rev. 2006, 106, 4622;
4. Zarei, A. et al. Tetrahedron Lett. 2011, 52, 4554;
5. Gaikwad, D.S.; Pore, D.M. Synlett 2012, 23, 2631;
6. Salabert, J. et al. Tetrahedron 2013, 69, 2655;
7. Filimonov, V.D. et al. Org. Lett. 2008, 10, 3961.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ С-С СВЯЗЕЙ В ОТСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М.А. Морозова, Н.В. Крахалева

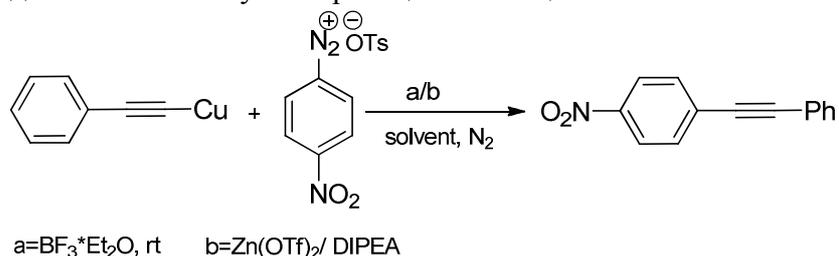
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия, e-mail: morozovama@tpu.ru

Как известно из литературы [1,2] на данный момент существует много методов получения терминальных ацетиленов и так же известны способы их получения из солей диазония. Но основная проблема заключается в дороговизне всех этих методов, так как в них используется палладиевые катализаторы.

Целью данной работы, является исследование реакции образования новых С-С-связей в отсутствии палладиевых катализаторов на примере реакции арилирования терминальных ацетиленов.

Научной группой Филимонова В.Д. [3] был синтезирован новый тип ароматических солей диазония – арилдиазоний тозилаты (АДТ). Авторы указывают на их высокую стабильность, данный тип солей взрывобезопасен и показывает высокую реакционную способность во многих превращениях. В связи с этим нами были выбраны АДТ, так как в реакциях образования новых С-С связей соли диазония показали себя более реакционноспособными по сравнению с соответствующими арилгалогенидами благодаря лучшей уходящей способности диазо-группы.

В ходе исследования были изучены реакции по общей схеме:



В данной работе показано, что эфират бора проявляет низкую селективность в процессах образования новых С-С-связей при взаимодействии ароматических солей диазония с фенилацетиленом меди. А также доказано, что трифлат цинка, проявляет селективность в процессе взаимодействия ароматических солей диазония и фенилацетилена, с образованием продукта окисления дифенилацетиленов с соответствующими заместителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол_а № 12-03-31594.

Литература

1. Liang, B., Huang, M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70(15), 6097-6100
2. Rahman, Md.T., Fukuyama, T. *Chem Commun.* **2006**, 23(11), 2236-2238
3. Filimonov, V.D., Trusova, M.E. *Org. Lett.* **2008**, 10(18), 3961-3964

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СЕЛЕН- И ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНОВ

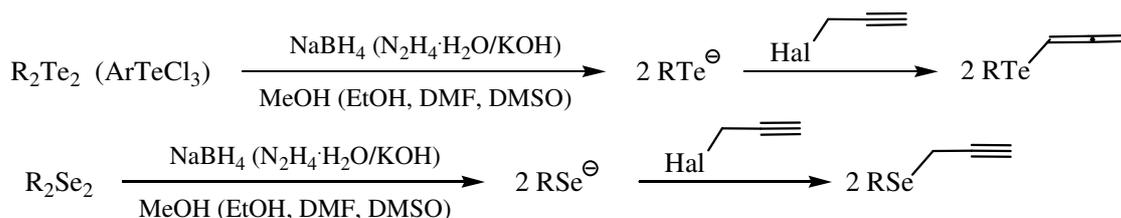
М.В. Мусалов^{а)}, М.В. Мусалова^{а)}, В.А. Панов^{а)}, С.А. Живетьева^{а)}, И.В. Шкурченко^{б)},
С.В. Амосова^{а)}, В.А. Потапов^{а)}

^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: musalov_maxim@irioch.irk.ru

^{б)} Восточно-Сибирская государственная академия образования,
ул. Нижняя Набережная, 6, Иркутск, 664011, Россия

На основе элементарных халькогенов и органических дихалькогенидов, синтезированных из элементарных халькогенов, разработан комплекс эффективных технологичных способов получения новых или ранее труднодоступных ненасыщенных селен- и теллуторганических соединений.

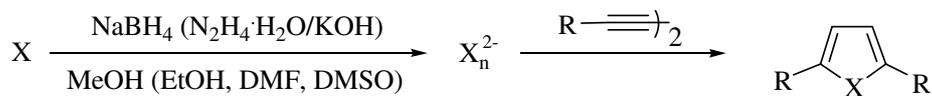
Разработан эффективный способ получения аллинилорганителлуридов с выходом до 95% из диорганилдителлуридов и пропаргилгалогенидов. В аналогичных условиях взаимодействие диорганилдиселенидов с пропаргилгалогенидами селективно приводит к образованию пропаргилорганиселенидов с выходом до 98%, при этом образования аллинилорганиселенидов не наблюдается.



R = Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, CH₂Ph, Ph, MeC₆H₄, MeOC₆H₄

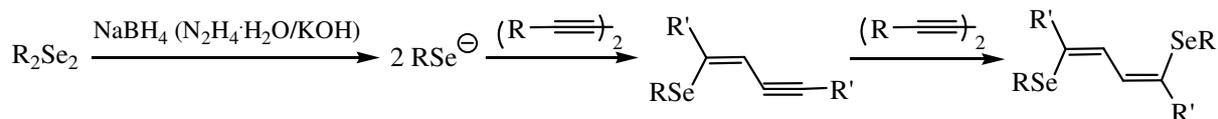
Селективное образование аллинилорганителлуридов указывает на то, что в этом случае идет 1,3-нуклеофильное замещение, а не обычное 1,1-нуклеофильное замещение, которое имеет место в синтезе пропаргилорганиселенидов.

На основе элементарных халькогенов и диацетиленов разработаны эффективные способы получения селенофена, теллурофена и их 2,5-замещенных производных.



X = Se, Te; n = 1, 2; R = H, Ph, CH₂OH, CH(Ph)OH, CH(Alk)OH

На базе реакции присоединения к диацетиленам органилселенолат-анионов, генерируемых восстановлением диорганилдиселенидов, разработаны эффективные способы получения Z-1-органилселанил-1,3-бутенинов и Z,Z-1,4-бис(органилселанил)бутадиенов с выходом до 96%.



R = Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, CH₂Ph, Ph; R' = H, Ph, CH₂OH, CH(Ph)OH, CH(Alk)OH

Полученные вещества являются перспективными полупродуктами для синтеза новых биологически активных селен- и теллуторганических соединений и реагентов для микроэлектроники.

N-[ХЛОР(ДИОРГАНИЛ)СИЛИЛ]АНИЛИНЫ – СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

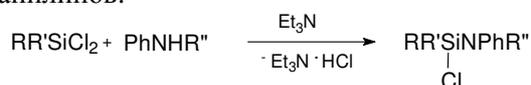
А. Ю. Никонов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail:leshacerber@mail.ru*

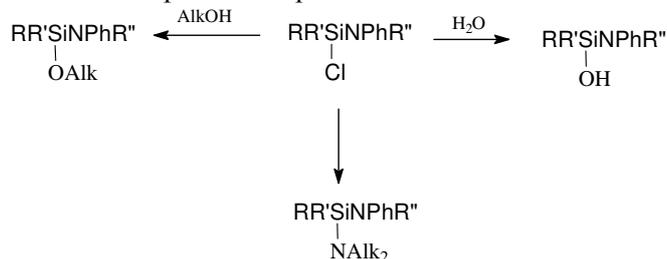
N-Силиламины широко применяют как в современном органическом и, элементоорганическом синтезе, так и в химии материалов:

- в качестве силилирующих реагентов
- для защиты азотсодержащих функциональных групп
- для активации кремнием реакций с участием N-нуклеофилов
- в реакциях α - или β -элиминирования с образованием соединений с Si-O или Si-Cl связями
- для химического осаждения из паров (CVD) нитрида и оксинитрида кремния
- для получения на их основе новых материалов, в том числе металлсодержащих наноматериалов и мембран

В литературе имеются сведения о строении и химических свойствах нескольких тысяч N-силилированных аминов, однако данные о синтезе и свойствах полифункциональных амино(хлор)силанов ряда $RR'SiR(NArR'')Cl$ чрезвычайно скудны либо отсутствуют. Мы полагаем, что эти соединения значительно расширят границы применения соединений со связями N-Si. Поэтому целью данной работы является разработка методов синтеза и изучение свойств полифункциональных амино(хлор)силанов $RR'SiR(NArR'')Cl$ ($R, R' = Alk, Ar, Vinyl, Cl(CH_2)_n$ ($n = 1,3$); $R'' = H, Alk, Ar$). К настоящему моменту нами изучено взаимодействие анилина и N-метиланилина с диорганилдихлорсиланами и найдены условия синтеза N-[хлор(диорганил)силил]анилинов:



Строение синтезированных соединений доказано методом мультитядерной спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N . Эти соединения являются удобными синтонами для синтеза полифункциональных силанов и силанолов – универсальных строительных блоков для получения Si-содержащих полимеров и материалов.



СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И АЦЕТИЛЕНА В СИСТЕМЕ КОН–Н₂O–ДМСО

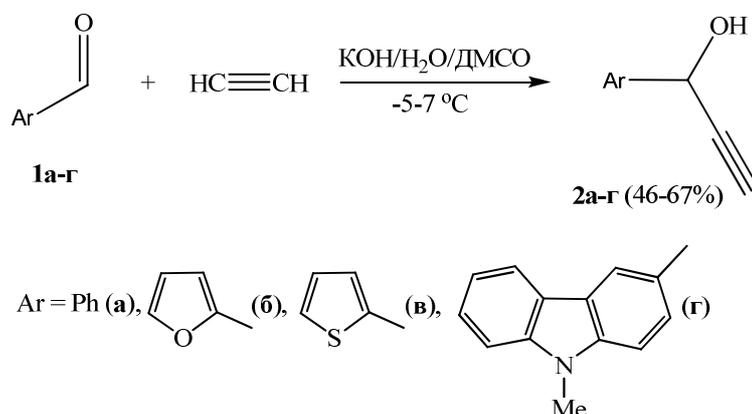
Д.Н. Томилин, О.В. Петрова, Л.Н. Собенина, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: tomlin@irioc.irk.ru

Вторичные ацетиленовые спирты являются универсальными и важными строительными блоками для синтеза ряда органических соединений. На их основе получают ненасыщенные, в том числе и ацетиленовые, кетоны и гетероциклы, они используются в фотографических композициях и в качестве сшивающих агентов. Благодаря разработке эффективных методов синтеза энантиомерно чистых вторичных пропаргиловых спиртов интерес к этому классу ацетиленовых соединений в последние годы еще более вырос.

В настоящее время методы получения вторичных пропаргиловых спиртов основаны на присоединении ацетиленид-аниона к карбонильной группе альдегидов, что предполагает предварительное получение ацетиленидов металлов из терминальных ацетиленов и металлоорганических реагентов, таких как реактивы Гриньяра, бутиллитий, или амидов металлов. Такие реакции, как правило, многостадийны, реагенты чувствительны к воздуху и влаге.

В ходе систематического изучения этинилирования ароматических и гетероароматических альдегидов ацетиленом в суперосновных средах нами найдены условия, позволяющие получать вторичные пропаргиловые спирты в каталитической системе КОН–Н₂O–ДМСО (10% воды по отношению к объему ДМСО).



Этинилирование бензальдегида **1a** в этой системе ($-5\div-7^\circ\text{C}$) приводит к фенолпропаргиловому спирту **2a** с выходом 67% (при полной конверсии бензальдегида). Эти условия приемлемы для синтеза вторичных пропаргиловых спиртов **2б-г** из гетероароматических альдегидов **1б-г**.

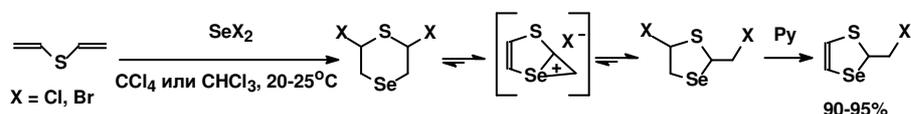
Очевидные технологические преимущества, доступность каталитической системы и безопасность такого метода синтеза вторичных пропаргиловых спиртов делают его привлекательным для реализации в малотоннажной химии и для получения укрупненных партий этих продуктов в лабораторных условиях на стендовых установках.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ 2-ГАЛОГЕНМЕТИЛ-1,3-ТИАСЕЛЕНОЛОВ – ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА К ДИВИНИЛСУЛЬФИДУ

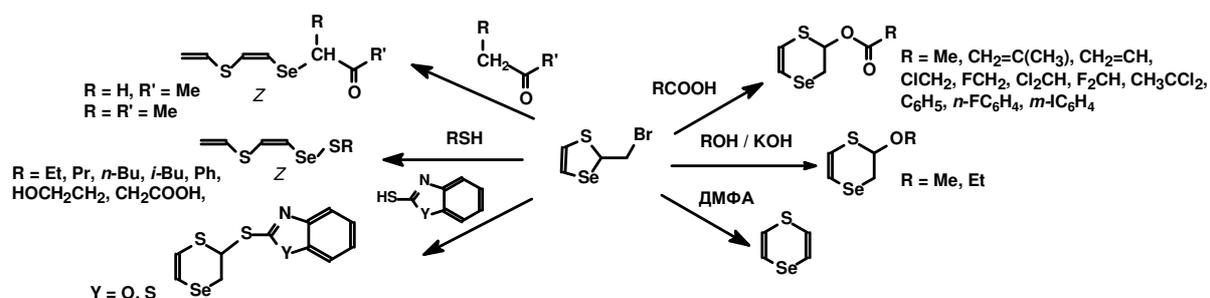
М.В. Пензик, А.С. Филиппов, Ю.И. Рыкунова, В.А. Потапов, С.В. Амосова

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: amosova@irioc.irk.ru

Систематически изучаются реакции новых реагентов - дихлорида и дибромидида селена с непредельными соединениями. Разработаны одnoreакторные способы получения 2-галогенметил-1,3-тиаселенолов на основе реакций дигалогенидов селена, полученных *in situ*, с дивинилсульфидом с выходами близкими к количественным. Реакции идут через образование неизвестных ранее 2,6-дигалоген-1,4-тиаселенолов, претерпевающих самопроизвольную перегруппировку в 5-галоген-2-галогенметил-1,3-тиаселеноланы, которые легко дегидрогалогенируются. Найдены условия, позволяющие количественно останавливать реакции на любой стадии [1-4].



Показано, что реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с различными нуклеофилами в зависимости от условий приводят к селективному образованию разнообразных непредельных селеноорганических соединений линейного и циклического строения с высокими выходами. Реакции с кетонами и тиолами [5] приводят к линейным продуктам Z-конфигурации. Реакции с карбоновыми кислотами [6], спиртами [7], а также азотистыми гетероциклическими тиолами сопровождаются перегруппировками с расширением цикла и образованием ранее неизвестных 2-замещенным 2,3-дигидро-1,4-тиаселенинов [5,6]. Найдены условия получения 1,4-тиаселенина.



Таким образом, легко доступный 2-бромметил-1,3-тиаселенол является уникальным синтоном Z-2-(винилтио)этиленселеногруппы и многоплановым полупродуктом для синтеза новых сераселеноорганических соединений, в том числе гетероциклических.

1. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 306.
2. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И., Потапов В.А. *Журн. общ. химии.* **2009**, 79, 164.
3. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3369.
4. Potapov V.A., Shagun V.A., Penzik M.V., Amosova S.V. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1603.
5. Rusakov Y.Y., Krivdin L.B., Penzik M.V., Potapov V.A., Amosova S.V. *Mag. Res Chem.* **2012**, 50, 653.
6. Амосова С.В., Пензик М.В., Потапов В.А., Албанов А.И. *ЖОрХ.* **2012**, 48, 1519.
7. Амосова С.В., Пензик М.В., Потапов В.А., Албанов А.И. *Изв. АН. Сер. хим.* **2011**, 750.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00400-а) и Программы президиума РАН, проект 8.16

N-ВИНИЛ-2-ФЕНИЛПИРРОЛЫ: УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СИНТЕЗ ИЗ ОКСИМОВ И АЦЕТИЛЕНА

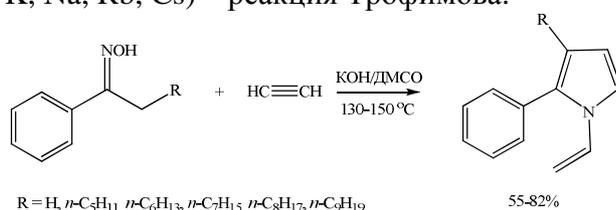
А.И. Михалева, О.В. Петрова, Л.Н. Собенина

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: ol_petr@irioch.irk.ru*

N-винилпирролы – универсальные реакционноспособные носители пиррольного фрагмента, пригодные для различных целей органического синтеза и полимеризации. На их основе получены уникальные полимеры – электропроводящие материалы и органические металлы для преобразования солнечной энергии и записи информации, сорбенты благородных металлов, биологически активные вещества и средства защиты растений, модификаторы полимеров и полимерные азокрасители. Поли(N-виниларилпирролы) являются высокоэффективной основой нанослоев с улучшенным переносом энергии, что сейчас начинает использоваться в дизайне электролюминесцентных устройств.

Присутствие алкильных радикалов различной длины, особенно длинноцепочечных, в положении 3 1-винил-2-фенилпирролов даёт возможность контролировать диэдрические углы между плоскостями винильной группы, бензольного и пиррольного колец и тем самым изменять степень сопряжения, а, стало быть, нано-, микро- и макрохарактеристики оптоэлектронных материалов на их основе. Поэтому разработка новых простых и эффективных методов получения N-винил-2-фенилпирролов остается актуальной задачей.

Одним из основных способов получения N-винил-2-фенилпирролов является взаимодействие кетоксимов с ацетиленом в суперосновных каталитических суспензиях (МОН-ДМСО, М = Li, K, Na, Rb, Cs) – реакция Трофимова.



Этот метод имеет значительные преимущества по сравнению с другими методами получения N-винилпирролов, поскольку является одностадийным и основан на дешевом и доступном сырье.

Так как ранее эта реакция проводилась в основном при высоком давлении (порядка 30 атм при температуре 100 °С) ацетилена и приводила, как правило, к смеси NH- и N-винилпирролов, нами проведена принципиальная модификация условий, обеспечивающих проведение реакции при атмосферном давлении ацетилена.

В результате проведенных исследований найдены условия селективного образования N-винил-2-фенилпирролов из оксимов ациларенов и ацетилена. Реакция легко реализуется при атмосферном давлении (130-150 °С, 6-7 ч) в системе КОН-ДМСО (количество КОН 8-25% от массы кетоксима). Целевые продукты выделяют вакуумной дистилляцией после отгона ДМСО из реакционной смеси.

Разработанный метод синтеза N-винил-2-фенилпирролов позволяет принципиально упростить технологическую схему и аппаратное оформление, значительно повысить безопасность процесса и тем самым существенно повышает доступность 1-винил-2-фенилпирролов не только в лабораторных условиях, но и делает их получение технологически реальным.

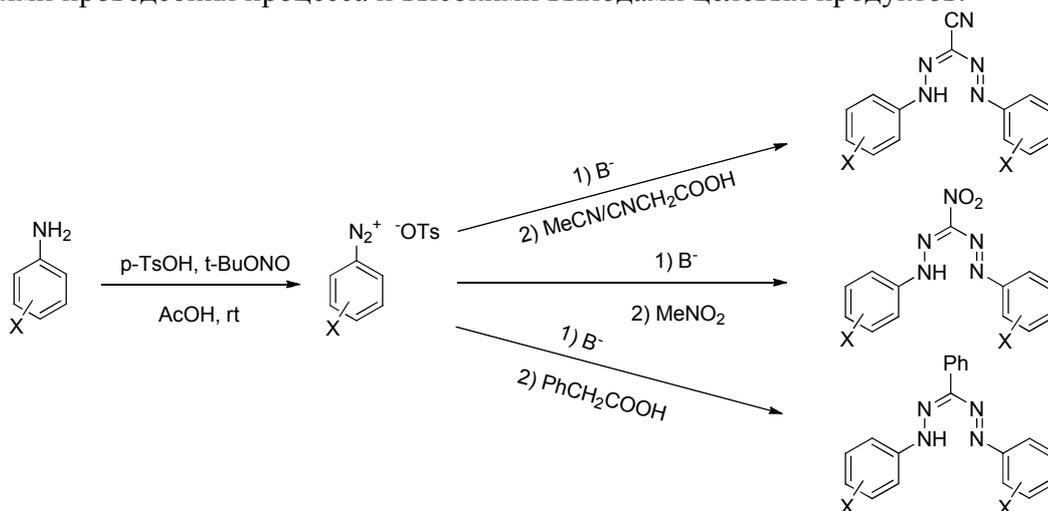
НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В РЕАКЦИЯХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ С-Н СВЯЗЕЙ

П.В. Петуниц, К.В. Кутонова, П.С. Постников, М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
проспект Ленина, д. 30, Томск, 634050, Россия, e-mail: petuninpavel@yandex.ru

Производные формазанов являются важными субстратами для дальнейших превращений и имеют широкий спектр применений в различных областях науки и техники [1].

Наиболее удобным методом синтеза формазанов является взаимодействие ароматических солей диазония с соединениями, содержащими активированную С-Н связь [2]. Известные методы синтеза [3,4] не обладают достаточной универсальностью и эффективностью. Возможно, это связано с нестабильностью используемых арендиазоний хлоридов. Поэтому, в реакции образования формазанов нами были использованы более стабильные арендиазоний тозилаты (АДТ) [5]. В результате исследований нами был найден универсальный метод синтеза симметричных 3-нитро, 3-циано и 3-фенилформазанов с использованием АДТ, характеризующийся мягкими условиями проведения процесса и высокими выходами целевых продуктов.



Нами был синтезирован широкий ряд 3-замещенных формазанов, в том числе 7 ранее неизвестных. Строение и чистота полученных формазанов была доказана методами электронной и инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 12-03-31594 мол_a.

Литература

1. Kovacs, A. et. al. *Radiation Physics and Chemistry*. **1995**, 46, 1217–1225;
Buzykin, B. I. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **2010**, 46, 1043 – 1063;
Elwahy, A.H.M.; Abbas, A. A. *Tetrahedron Letters*. **2006**, 47, 1303 – 1306;
2. Nineham, A. W. *Chem. Rev.* **1955**, 55, 355 – 483;
3. Gilroy, J. B.; et. al. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1279 – 1286;
4. Пелькис, П.С.; Пупко, Л.С.; Дубенко Р.Г. *Журнал общей химии*, **1957**, 27, 1849–1852;
5. Filimonov, V.D.; et. al. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3961 – 3964;

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Г.Ф. Прозорова, А.С. Поздняков, А.И. Емельянов, С.А. Коржова,
Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: pozdnyakov@irioch.irk.ru*

Интенсивное развитие высоких технологий обуславливает возрастающие потребности в разработке новых современных наноматериалов. Полимерные металлосодержащие наноконпозиты являются перспективными для медицины, оптоэлектроники, нанофотоники, вследствие уникальных свойств металла в наноразмерном состоянии и многофункциональности полимерной матрицы.

Нами разработаны методы синтеза новых полимерных наноконпозитов с наночастицами Ag, Au, Cu, оксидов Fe в нуль-валентном состоянии, стабилизированными нетоксичным водорастворимым полимером – поли-1-винил-1,2,4-триазолом. Ионы металлов восстанавливали до металлического состояния с использованием в качестве прекурсора соответствующей соли металла (AgNO₃, AgCH₃COO, HAuCl₄, CuCl₂, FeSO₄·7H₂O) и в качестве восстановителя – боргидрида натрия. Реакцию проводили в водном растворе поли-1-винил-1,2,4-триазола. Исследованы также процессы формирования наноконпозитов с наночастицами Ag, Cu в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола в растворах ДМСО и ДМФА, которые одновременно выполняют роль растворителя и восстановителя ионов металла. Варьированием условий реакции, соотношения исходных компонентов получены наноконпозиты с различным содержанием наночастиц металла (4-35%), растворимые в воде и диполярных растворителях.

Методами ИК, УФ, ЭПР спектроскопии, электронной микроскопии, рентгенографического, атомно-абсорбционного и термогравиметрического анализа исследованы структура и свойства наноконпозитов, размеры и степень полидисперсности наночастиц металлов. На рентгеновских дифрактограммах наноконпозитов дифференцируются аморфное гало полимерной матрицы и интенсивные рефлексы соответствующего нуль-валентного металла. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы металлов равномерно распределены в полимерной матрице и имеют размеры 2-26 (Ag), 2-10 (Au), 4-32 (Cu), 3-18 (Fe₂O₃, Fe₃O₄) нм. Наноконпозиты Ag(0) и Au(0) обладают характерным плазмонным резонансным поглощением с максимумом в области 409-430 и 516-521 нм, соответственно.

Полученные наноконпозиты характеризуются парамагнетизмом с интенсивностью сигнала ЭПР 10¹⁸-10²⁰ сп/г, электрической проводимостью 10⁻⁶-10⁻¹¹ См/см, высокой термической устойчивостью (260-320°С) и являются перспективными для разработки эффективных биосовместимых водорастворимых антисептических, диагностических, онкологических препаратов, контрастных веществ для магниторезонансной томографии.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01046).

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 1,1-ДИХЛОРАЛКИЛ- β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

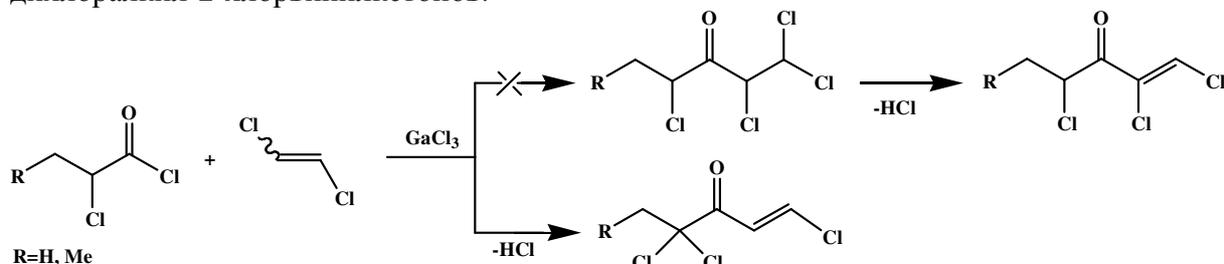
Г.Г. Левковская, Е.В. Рудякова, А.В. Попов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: ggl@irioc.irk.ru*

Реакции ацилгалогенидов с ацетиленами, хлорэтенами в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса, солей железа и комплексов благородных металлов и др. широко используются в химической практике для синтеза соответствующих полигалогененов – базовых универсальных строительных блоков для синтеза полифункциональных ациклических, циклических и гетероциклических соединений [1,2]. Нами сообщалось [3-5], что реакции 2-хлорацетилхлоридов с 1,2-дихлорэтиленом в присутствии хлористого алюминия сопровождаются хлоротропной и прототропной перегруппировками и неожиданно приводят к образованию 1,1-дихлоралкил-2-хлорвинилкетон. Реакция хлорацетилхлорида осуществляется однонаправлено с образованием дихлорметил-2-хлорвинилкетона с выходом 74%, более старшие гомологи также образуют соответствующие 2-моноклорвинил-1,1-дихлоралкилкетоны в препаративных количествах, но при этом параллельно реализуется традиционный процесс, приводящий к 1,2-дихлорвинил-1-хлоралкилкетонам

Нами найден новый катализатор необычной реакции 2-хлорацетилхлоридов с 1,2-дихлорэтиленом – треххлористый галлий, растворимость его и его комплексов в органических растворителях позволил осуществить мониторинг процесса методом ЯМР.

Показано, что, что хлорацетил- и 2-хлорпропионилхлорид реагируют с 1,2-дихлорэтиленом в присутствии GaCl₃ без нагревания в течение 2 ч при мольном соотношении реагентов 1:5-8:1 с селективным образованием *E*-изомеров 1,1-дихлоралкил-2-хлорвинилкетон.



В отличие от процесса, катализируемого хлоридом алюминия, в реакции с участием 2-хлорпропионилхлорида не удается зафиксировать сигналы 1-хлорэтил-1,2-дихлорвинилкетона либо его прекурсора – 1-хлорэтил-1,2,2-трихлорэтилкетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00461_a).

Литература

1. Benson W. R., Poland A. E. *Chem. Rev.* **1966**, 66, 385–391;
2. Fujihara T., Iwai T., Terao J., Tsuji Y., *Synlett*, **2010**, 2537-2548.
3. Боженов Г. В., Савосик В. А., Рудякова Е. В., Ха Куок Хань, Албанов А. И., Клыба Л. В., Мирскова А. Н., Левковская Г. Г. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 1772-1777.
4. Савосик В. А., Рудякова Е. В., Албанов А.И., Боженов Г.В., Левковская Г.Г. *ЖОрХ*, **2009**, 45, 630–631.
5. Кобелевская В. А., Рудякова Е. В., Албанов А. И., Самульцев Д. О., Левковская Г. Г. *ЖОрХ*, **2011**, 47, 307-308.

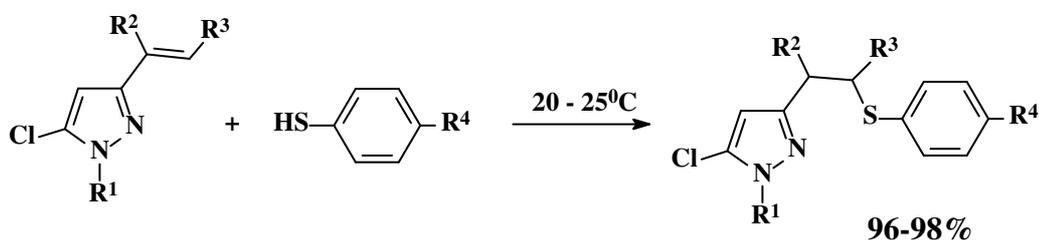
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ 3-(2-АРИЛСУЛЬФАНИЛ)АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ

Е.В. Рудякова, А.В. Попов, Г.Г. Левковская

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук. Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1. Факс: (3952) 419 346. E-mail: ggl@irioch.irk.ru

Пиразольное кольцо входит в структуру многих современных фармакологических препаратов, обладающих болеутоляющим, противовоспалительным, антибактериальным, противоопухолевым и др. действием. Производные пиразола нашли применение в качестве инсектоакарицидов, красителей, люминофоров, лигандов и др. [1]. Нами недавно разработан оригинальный метод синтеза 3-алкенилпиразолов и 3-алкенил-5-хлорпиразолов [2] – новых универсальных строительных блоков для направленного получения веществ и материалов для высоких технологий. Получены первые примеры реакций 3-винил-5-хлорпиразолов с алкил- и бензилтиолом, протекающих только в условиях радикального инициирования и нагревания.

В настоящей работе нами установлено, что ароматические тиолы реагируют с 3-винил-, пропенил- и *изо*-пропенилпиразолами без катализаторов, растворителей и нагревания хемоселективно с образованием неизвестных ранее 3-[β-арилсульфанил]алкилзамещенных 5-хлорпиразолов с количественными выходами. Мониторинг реакции методом ЯМР позволил установить, что реакционная способность 3-алкенил-5-хлорпиразолов падает в ряду: винилпиразол > *изо*-пропенилпиразол > пропенилпиразол.



R¹ = Me, Bn; R² = H, Me; R³ = H, Me; R⁴ = H, Me, Cl, Br

Таким образом, в результате проведенных исследований на основе атом-экономной реакции 3-алкенилпиразолов и доступных арилтиолов разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза ранее неизвестных фармакофорных пиразолов, сочетающих в своей структуре биогенные фрагменты - пиразольное кольцо, халькогенидную группу и в некоторых случаях хиральный центр – перспективных веществ для создания лекарственных препаратов и продуктов пестицидного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00461_а).

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

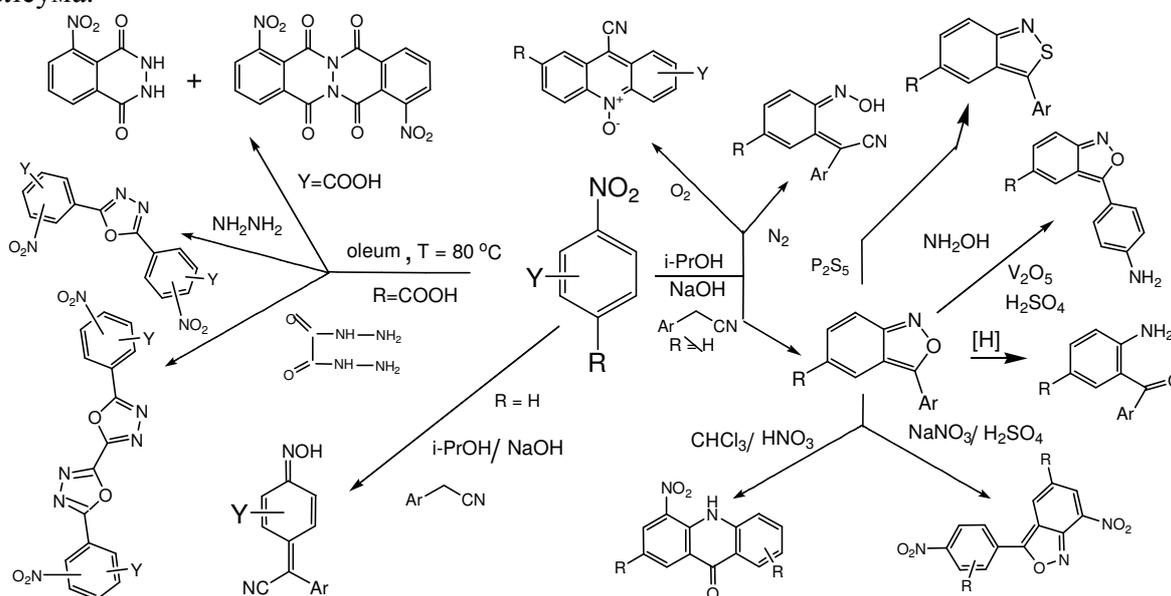
1. Fustero S., Sanchez-Rosello M., Barrio P., Simon-Fuentes A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6984–7034.
2. Levkovskaya, G. G., Kobelevskaya V. A., Rudyakova E. V., Ha Q. Kh., Samultsev D. O., Rozentsveig I. B. *Tetrahedron.* **2011**, *67*, 1844–1851.

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НИТРОАРЕНОВ

М.А. Проказников, А.Д. Котов, В.Ю. Орлов, Д.А. Базлов, Е.А. Антонова

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль, ул. Советская, 14, Michael-prok@yandex.ru

Использование реакций конденсации, ароматического нуклеофильного и электрофильного замещения позволяет из нитроаренов конструировать разнообразные азотсодержащие гетероциклические вещества, которые находят применение как полупродукты для фармацевтических препаратов. Изучались особенности взаимодействия нитроаренов с арилацетонитрилами и возможности модификации образующихся продуктов, а также реакции конденсации нитробезойных и нитрофталевых кислот с гидразином и дигидразидом щавелевой кислоты в среде олеума.



Направление взаимодействия нитроаренов с арилацетонитрилами зависит от строения реагентов и условий проведения реакции. Нами получены данные по влиянию целого ряда факторов (температура, растворитель, основание, структура реагентов и др.) на протекание процесса. На основании квантово-химического моделирования промежуточных частиц и переходных состояний изучаемых процессов даны объяснения полученным экспериментальным закономерностям. Сделано заключение по механизму процесса.

Осуществлено непосредственное аминирование 5-R-3-арил-2,1-бензизоксазолов в реакционной системе сернокислый гидросиламин / концентрированная серная кислота / оксид ванадия (V) (катализатор) и исследованы закономерности процесса нитрования 5-R-3-арил-2,1-бензизоксазолов.

В работе предложены эффективные методы синтеза 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов, 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндиона и 5,7,12,14-тетрагидрофталазино[2,3-b]фталазин-5,7,12,14-тетраона взаимодействием нитробезойных и нитрофталевых кислот с гидразином и дигидразидом щавелевой кислоты в среде олеума.

Строение и чистота всех продуктов доказаны физико-химическими методами анализа (ТСХ, ГЖХ, ЯМР ^1H , УФ-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ ЖЕЛЕЗА, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДОМ

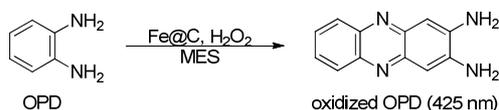
Н.С. Сургутская, П.С. Постников, А.И. Галанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, д.30, Томск, 634050, Россия, e-mail: surgutskaya.natalya@yandex.ru

Наночастицы, в виду малых размеров и развитой поверхности, являются перспективными катализаторами для широкого спектра химических реакций [1-2]. Сравнительно недавно были открыты новые свойства наночастиц оксидов металлов, выражающиеся в их способности участвовать в типичных фермент-катализируемых реакциях разлагая перекись водорода до гидроксид-радикалов и их стабилизацией вблизи поверхности наночастиц [3]. Кроме того, данные свойства позволили использовать наночастицы как эффективные катализаторы для деградации фенолов и анилинов в водных растворах в присутствии перекиси [4]. Однако, данные исследования обходят относительно новый класс наноматериалов – наночастиц металлов, покрытых углеродом (Met@C) [5]. Наночастицы Met@C отличаются повышенной стабильностью и возможностью функционализации углеродной оболочки с использованием методов diazonиевой химии [6].

В связи с этим, наша работа сфокусирована на исследовании каталитической активности наночастиц Met@C в процессах окисления хромогенных субстратов пероксидазы, а также исследованием каталитических возможностей наночастиц данного типа в органическом синтезе.

Нами впервые было показано, что наночастицы Fe@C способны окислять *o*-фенилендиамин в присутствии перекиси водорода согласно кинетическим закономерностям ферментативных реакций.



Исследовано влияние природы металлического ядра и модификации поверхности на кинетику реакций окисления хромогенных субстратов. Продемонстрировано, что система Fe@C/*t*BuOOH способна селективно окислять дифенилметан до бензофенона, а системы Fe@C/H₂O₂ и является эффективной для деградации фенолов в водных растворах, при этом доказано, что деградация протекает через последовательное образование гидрохинона и хинона в реакционной массе.

Литература

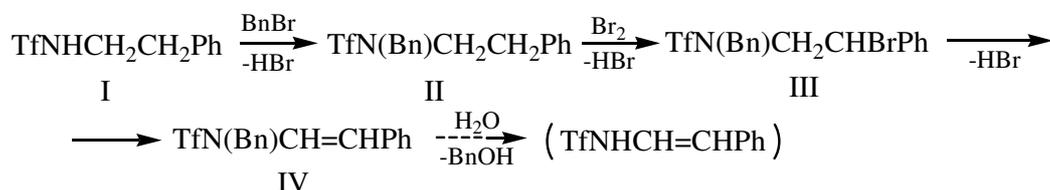
1. Astruc, D *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852-7872.
2. Moreno-Manas M, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 638-643.
3. Gao L., *Nature Nanotechnology.* **2007**, 2, 577-583.
4. Zang S., *Journal of Hazardous Materials.* **2009**, 167, 560-566.
5. Галанов А.И., *Перспективные материалы.* **2010**, 4, 49-55.
6. Постников П.С., *Российские Нанотехнологии.* **2010**, 5, 15-16.

N-БЕНЗИЛ-N-(2-ФЕНИЛЭТЕНИЛ)ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИД

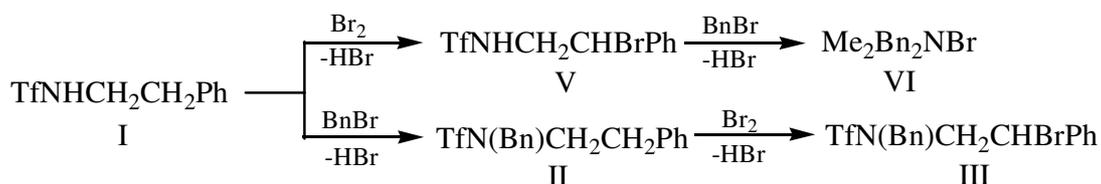
И. В. Ушакова

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, e-mail: lunav@irioch.irk.ru*

Недавно нами были синтезированы первые N-алкенильные производные трифторметансульфонамида (трифламида) типа $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CR}-\text{Ph}$ и изучены их строение и свойства [1–3]. С целью расширения ряда непредельных трифламидов, а также синтеза трифламидов, содержащих свободную NH-группу, нами получен N-бензил-N-(2-фенилэтил)трифламид (II) бензилированием N-(2-фенилэтил)трифламида (I) и осуществлено его бромирование–дегидробромирование до N-бензил-N-(2-фенилэтил)трифламида (IV) с предполагаемым дальнейшим снятием бензильной защиты.



Во избежание нежелательного бромирования по N-бензильному фрагменту в (I) мы попытались ввести защитную группу после его бромирования до соединения (V), однако неожиданно в качестве единственного продукта был выделен диметилдибензил-аммоний бромид (VI). Очевидно, соль (VI) образуется по реакции бензилбромида с растворителем ДМФА, катализируемой бромидом (V). Бромирование соединения (II) протекает селективно по C-бензильной группе, не затрагивая N-бензильный фрагмент.



Предварительные результаты по снятию бензильной защиты путем нагревания до 100°C продукта (IV) с метансульфокислотой показали появление и рост со временем полосы поглощения при 3323 см^{-1} , характерной для свободной группы NH. Кроме того, из реакционной смеси методом колоночной хроматографии был выделен и идентифицирован методом ЯМР бензиловый спирт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 12-03-31295 и 13-03-00055).

Литература

1. Шаинян Б.А., Ушакова И.В. *ЖОрХ*, **2012**, *48*, 145.
2. Ушакова И.В., Шаинян Б.А. *ЖОрХ*, **2013**, *49*, 938.
3. Чипанина Н.Н., Ознобихина Л.Р., Ушакова И.В., Шаинян Б.А. *ЖОрХ*, **2013**, *49*, 1015.

ИННОВАЦИОННАЯ РАЗРАБОТКА НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

К.А. Абзаева, Л.В. Жилицкая, Н.О. Ярош, М.Г. Воронков

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

Разработано новое поколение локальных гемостатиков (препаратов, останавливающих кровь), не имеющих аналогов в мировой медицинской практике, на основе полиметаллоакрилатов (неполных металлических солей полиакриловой кислоты).

Наряду с мощным кровоостанавливающим действием, они обладают бактерицидными и фунгицидными эффектами и другими видами полезного фармакологического действия, включая канцеростатическое. Новые препараты способны останавливать кровотечение даже у больных с патологией свертывающей системы крови (гемофилия, болезнь Верльгофа и т.д.).

Первый представитель полиметаллоакрилатов - феракрил разрешен Минздравом РФ и широко применялся во всех областях медицины [1]. Аргакрил и циакрил останавливают кровотечение значительно быстрее, чем феракрил и эффективно подавляет большинство известных штаммов микроорганизмов (музейные тест-штаммы и выделенные из гнойных ран больных). Они сохраняют устойчивость сгустка в течение 179 и 173 сек соответственно, феракрил - 205 сек (контроль – 284 сек). При этом время образования пленки составляет 2-4 и 15 сек соответственно. Аргакрил и циакрил эффективно сворачивают кровь с высокой антикоагулянтной и фибринолитической активностью, содержащую высокую концентрацию гепарина, стрептокиназы и имозимазы [2,3]. Сокращено время гемостаза и усилены антибактериальные свойства у модифицированных форм упомянутых выше препаратов. Так, у модифицированного феракрила время остановки кровотечения составляет 120 сек.

В настоящее время нами разработана простая методика синтеза новых более эффективных гемостатиков на основе полиметаллоакрилатов и изучаются их гемостатический эффект и другие проявления биологической активности с целью придания кровоостанавливающим средствам не только укороченного времени гемостаза, но и максимально широкого спектра антимикробного действия и других полезных фармакологических свойств.

Гемостатический и антимикробный эффекты новых солей ПАК изучены *in vitro* и *in vivo*.

1. Машковский М.Д., *Лекарственные средства. Пособие для врачей*. Т. 2, Новая волна, Москва, **2003**, с. 154.
2. Воронков М.Г., Лопырев В.А., Антоник Л.М., Абзаева К.А. и др., *Пат. РФ 2220982*, **2004**, *Бюл. изобрет.*, **2004**, №1.
3. Абзаева К. А., Воронков М. Г., Жилицкая Л.В. и др., *Патент РФ №2314815*, **2008**, *Бюл. изобрет.*, **2008**, №2.

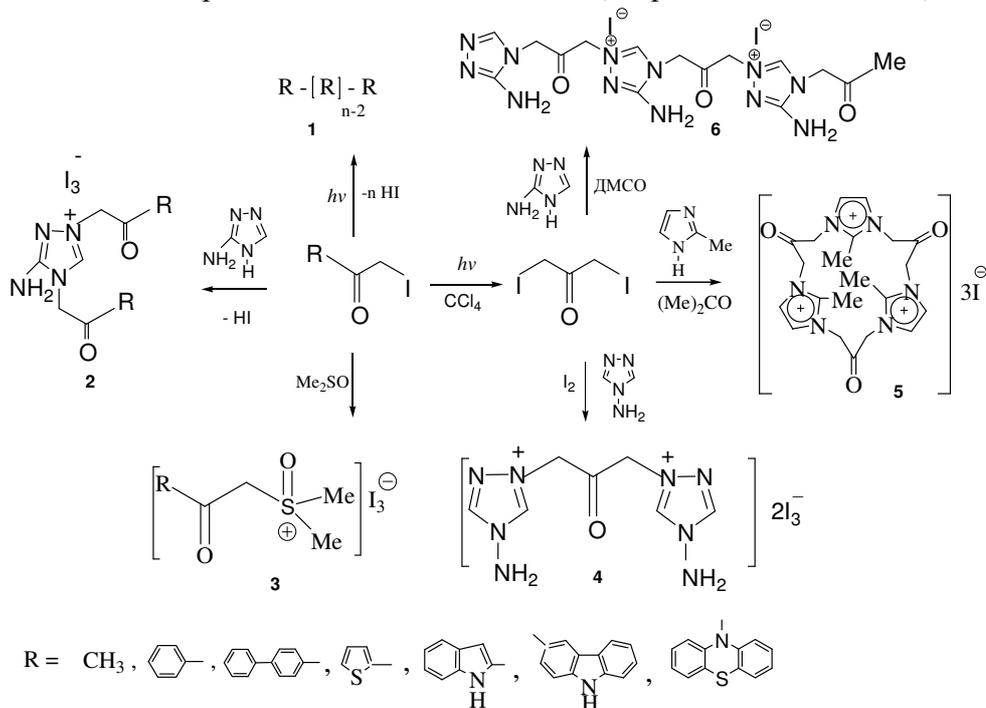
СОЗДАНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ИОДКЕТОНОВ

Н.О. Ярош, Л.Г. Шагун, Л.В. Жилицкая, И.А. Дорофеев, М.Г. Воронков

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1,
e-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru

С целью создания практически востребованных химических продуктов на основе моно- и диодкетонов, осуществлен направленный синтез новых типов солей, ионных жидкостей, полиионенов, циклофанов и полимеров, используемых при изготовлении антибактериальных и лекарственных средств, электролитов, молекулярных контейнеров, высокочувствительных индикаторов и сенсоров.

Авторами получены приоритетные данные об особенностях поведения иодкетонов алифатического, ароматического и гетероароматического рядов в реакциях фотолиза. Открыт оригинальный путь превращения иодкетонов при УФ облучении в черные парамагнитные полимеры **1**, обладающие электропроводностью, фотопроводимостью, хорошей адгезией к различным типам подложек (кварц, стекло, металлы).



Перспективным оказалось использование иодкетонов в синтезе новых типов электропроводящих ионных жидкостей, поскольку они легко образуют продукты алкилирования и кватернизации с ди- и триазиолами в одну препаративную стадию в отсутствие основных и межфазных катализаторов.

При наличии двух иодметильных групп в молекуле иодкетона в зависимости от основности атомов азота в молекуле ди-, триазиола и природы используемого растворителя показана возможность образования новых типов ионных жидкостей **2**, циклофанов **5** или полиионенов **6** с 1,3-диметиленкарбонильными спейсерами. Установлено, что синтез ионных жидкостей **4** на основе азотсодержащих гетероциклов, содержащих в молекуле только "пиридиновые" атомы азота осуществляется в присутствии молекулярного иода.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ZnO

А.В. Абакшонок¹, Х.А. Алмодарресие², А.Н. Еремин¹, В.Е. Агабеков¹

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф.Скорины 36, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, e-mail: nura2007@tut.by

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Оксид цинка (ZnO) – полупроводниковый материал, способный формировать одномерные, двухмерные и многомерные наноструктуры, такие как стержни, трубки, провода, пластинки, соты, сферы и т.д. Он находит применение в солнечных батареях, газовых сенсорах, фотоэлектрических преобразователях, дисплеях, пьезоэлектрических устройствах. Особое внимание привлекает стержнеобразный ZnO из-за упорядоченной структуры, большого отношения площади к объему, высокой механической и термической устойчивости. Разработка простых, низкотемпературных методов синтеза НЧ ZnO с заданными и контролируемыми свойствами является актуальной задачей химии наноструктурированных материалов [1-3].

Разработаны методики формирования ZnO сферической (20-30 нм) и стержнеобразной формы (диаметр 100-220 нм, длина 1-2 мкм). Частицы ZnO синтезировали при 70 °С в водном растворе, включающем полимеры, Zn(NO₃)₂·6H₂O, гексаметиленetetрамин (ГМТ) или NH₄OH.

Стержнеобразные частицы ZnO, регистрируемые оптическим микроскопом Planar MB (Беларусь) с максимальным увеличением в 400 раз, образуются в водном растворе, содержащем 10 мМ Zn(NO₃)₂, 5,0-7,5 мМ ГМТ и 0,5 мг/мл полиэтиленгликоль (4 кДа), при выдерживании суспензии в течение 4 часов при 70 °С. При мольных отношениях [ГМТ] / [Zn(NO₃)₂] больших, чем 1, возрастает доля частиц эллиптической и сферической формы, а в среде синтеза с пероксидом водорода уменьшается размер образующихся частиц ZnO. Добавка NH₄OH в реакционный раствор, содержащий ГМТ, повышает выход ZnO и в этих условиях формируются частицы сферической формы, размер которых возрастает с увеличением концентрации NH₄OH.

Из поликатионов (полиэтиленимин (ПЭИ), 60 кДа, поли(диаллилдиметиламмоний гидрохлорид), 100-200 кДа, полиаллиламин гидрохлорид, 17 кДа и поливинилпирролидон (ПВП), 40 кДа) наиболее эффективно обеспечивают синтез стержнеобразных частиц ZnO ПЭИ и в меньшей степени ПВП. В присутствии 0,05 и 0,10 мг/мл ПЭИ образуется максимальное количество стержнеобразных частиц. При большем содержании этого полимера (0,15-0,30 мг/мл) уменьшается количество частиц, но увеличивается их длина до 3-4 мкм. Стержнеобразные частицы ZnO эффективно формируются в реакционной среде, включающей 10-20 мМ Zn(NO₃)₂, 0,1 мг/мл ПЭИ и 20 мМ ГМТ. Повышение содержания Zn(NO₃)₂ до 50 мМ сопровождается уменьшением количества частиц и увеличением их длины до 3-4 мкм. В среде, включающей 70 и 100 мМ Zn(NO₃)₂, образуются, в основном, сферические частицы ZnO.

Литература

1. Zhang, H., Feng, J., Wang J. et al. *Materials Letters*. **2007**, *61*, 5202-5205.
2. Mastro, M.A., Freitas, J.A., Eddy, C.R. et al. *Physica E*. **2009**, *41*, 487-489.
3. Li, C., Zhang, S., Huet, M. et al. *Sensors and Actuators B*. **2011**, *153*, 415-420.

ПОЛИВИНИЛСПИРТОВАЯ ПЛЕНКА, СОДЕРЖАЩАЯ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА

Х.А. Алмодарресие¹, А.В. Абакшонок², С.Н. Шахаб¹, В.Е. Агабеков², А.Н. Еремин²

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск,
220072, Республика Беларусь, e-mail: thr3059@Yahoo.com

²Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф.Скорины 36, г. Минск,
220141, Республика Беларусь

Наноразмерный оксид цинка (ZnO) - уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещённой зоной (3,37 эВ) и большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре. Он обладает ультрафиолетовой люминесценцией и может применяться в различных электронных устройствах. Представляет интерес включение ZnO в пленочные поляризаторы пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего типов, которые используются в жидкокристаллических устройствах отображения информации, в приборостроении, медицинской технике, бытовой и промышленной электронике. Свойства и морфология частиц ZnO зависят от метода и условий их синтеза [1].

Оптимизированы условия синтеза сферических наночастиц (НЧ) ZnO для включения в поливинилспиртовую пленку (ПВС-пленку) и определено их воздействие на ее оптические свойства.

При интенсивном перемешивании в водный раствор Zn(NO₃)₂ по каплям добавляли аликвоту раствора, содержащего 0,2% об. аммиака и 2 мг/мл полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой 4 кДа. Образцы выдерживали в водяной бане при 70 °С и перемешивании в течение 6 часов. Конечные концентрации компонентов в реакционном растворе были равны 5 мМ Zn(NO₃)₂, 0,05% NH₄OH и 0,5 мг/мл ПЭГ. Выделение НЧ ZnO из среды синтеза проводили методом центрифугирования (20 мин, 17000 об/мин). Частицы ZnO ресуспендировали в дистиллированной воде. В ПВС-пленку включали как не прокаленные, так и прокаленные частицы ZnO (130 °С, 3 часа). Композиция для формирования ПВС-пленки содержала 10% вес. ПВС, 10% об. этанол, 0,116% вес. Н₃ВО₃, 3% об. глицерин и частицы ZnO. Сформированная и высушенная ПВС-пленка содержала 0,05-0,15% вес. ZnO.

Спектральные характеристики ПВС-пленки с частицами и без них.

Оптические свойства	ПВС-пленка без частиц	Пленка с не прокаленными частицами. λ = 600 нм			Пленка с прокаленными частицами. λ = 600 нм		
		0,05 % вес.	0,10 % вес.	0,15 % вес.	0,05 % вес.	0,10 % вес.	0,15 % вес.
параллельное пропускание, %	90,2	85,0	78,8	86,1	89,5	89,6	89,7
перпендикулярное пропускание, %	90,4	85,1	79,2	86,1	89,8	89,8	89,8
эффект поляризации, %	0,108	0,620	0,220	0	0,165	0,115	0,009

Литература

1. Zhang, H. et al. *Materials Letters*. **2007**, 61, 5202-5205.

СИНТЕЗ ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ АЛКОКСОТЕХНОЛОГИИ

Е.Е. Гринберг, А.Е. Амелина, Д.В. Котов, П.А. Волков

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», 107076, Москва, Богородский вал, д.3, e-mail: ireon@mail.ru

Рассмотрены вопросы синтеза и глубокой очистки исходных соединений - алкоголятов элементов для получения наноструктурированных золей диоксида кремния и сложных оксидных композиций методом щелочного и кислотного гидролиза этих алкоголятов. В качестве алкоксипроизводных элементов были использованы соединения с C₁-C₄ - углеводородными радикалами.

Приведены данные по кинетике процесса гидролиза исходных растворов и рассмотрены зависимости скорости гидролиза от состава гидролизуемых смесей и гидролизантов, длины углеводородных радикалов. Выявлено сильное влияние показателей кислотности на скорость гидролиза и размеры частиц в образующихся золях.

Проведено моделирование процесса гидролиза, инициируемого ультразвуковым и механическим перемешиванием. Показана возможность регулирования размеров частиц изменением параметров процесса. Рассмотрены варианты технологических схем для осуществления непрерывного гидролиза алкоголятов.

Исследован процесс концентрирования золей методом криоскопического испарения и стабилизации концентрированных золей неиногенными соединениями.

С использованием соответствующих алкоголятов получены образцы золей диоксида кремния, а также смесевых композиций, содержащих оксиды кремния, германия, сурьмы, иттрия, циркония с размерами частиц в интервале 15-25 нм.

Полученные золи проанализированы на содержание примесей методами ICP-MS и ICP-AES. Чистота синтезированных образцов определяется, в основном, уровнем содержания металлов в исходных алкоголятах и находится на уровне $10^{-5} \div 10^{-6}$ % масс. по примесям отдельных элементов.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АДДУКТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ

Р.М. Ахмедов^{a)}, Я.М. Нагиев^{b)}, Т.А. Кулиева^{b)}

^{a)} *Институт химии присадок им. А. М. Кулиева Национальный АН Азербайджана
(г. Баку), e-mail: aki05@mail.ru*

^{b)} *Институт химических проблем им. М. Ф. Нагиева Национальный АН Азербайджана
(г. Баку,) e-mail: chem@science.az*

Реакция диенового синтеза представляет собой удобным методом синтеза биологически активных соединений. Подбор соответствующим образом полифункциональных структур диена и диенофиля позволяет получить молекулы с различными фрагментами.

Используемые в качестве диенофилов N-замещенные дихлормалеинимиды были получены взаимодействием первичных аминов с дихлорпермалеиновым ангидридом (ДХМА) в ледяной уксусной кислоте при нагревании. В качестве аминов были взяты H_2N-CH_2COOH , пара- и мета-изомеры $H_2N-C_6H_4COOH$.

Реакции протекают в две стадии с образованием на первой стадии с амидокислоты, которая в условиях реакции далее циклизуется с образованием соответствующего имида.

Образование дихлормалеинимидов составляет до 80% и они непосредственно у реакционного центра содержат четыре электроноакцепторные группы, что должно вызывать их высокую электроноакцепторность. Исходя из этого, при проведении реакций диенового синтеза с участием этих диенофилов было целесообразно выбрать диены, которые проявляли бы электронодонорные свойства. И в качестве таких диенов нами были выбраны циклопентадиен (ЦПД) и циклогексадиен-1,3 (ЦГД).

Реакции диенового синтеза N-замещенных дихлормалеинимидов с ЦПД были проведены в бензоле, ацетонитриле и диоксале при 20-40⁰С в течение 5-7 часов. Теоретически ожидаемые имиды 2,3-дихлорбицикло-/2.2.1/-гент-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты были получены с высокими выходами.

В реакциях с имидами дихлормалеиновой кислоты ЦГД оказался менее активным диеном. Соответствующие имиды 2,3-дихлорбицикло-/2.2.2/-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты были получены в толуоле при 80⁰С.

Полученные нами все соединения представляют собой кристаллические вещества. Их химический состав установлены элементарным анализом, химическое строение установлено ИК-, ЯМР и ¹³С спектроскопии. Данные анализов свидетельствуют о протекании всех проведенных нами реакций и о синтезе всех теоретически ожидаемых соединений.

Проведенные испытания выявили у полученных соединений наличие определенных полезных свойств, что позволяет рекомендовать их как биологически активные вещества.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СИММЕТРИЧНЫХ α,ω-ДИ- И ТЕТРАХЛОРОРГАНИЛДИСИЛОКСАНОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ СИЛОКСАНОВ И СИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

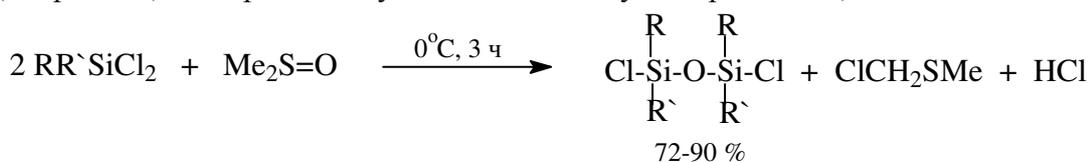
М.Г. Воронков, С.В. Басенко, А.С. Солдатенко, А.А. Майлян

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск,
664033, Россия, e-mail: sv_basenko@irioch.irk.ru*

α,ω-Ди- и тетрахлорорганилдисилоксаны (ДХС и ТХС) используются в качестве прекурсоров при получении линейных и циклических силоксанов, а также полисилоксанов, которые обладают биологической активностью, адгезивными, гидрофобными, диэлектрическими свойствами, долговечностью и способностью эксплуатироваться в экстремальных условиях (температуре, влажности и др.). Они находят широкое применение в авиационно-космической, автомобильной, химической, электротехнической, фармацевтической, пищевой, косметической промышленности и медицине [1].

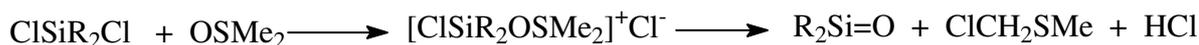
Недостатком большинства известных методов синтеза ДХС и ТХС является неселективность протекающих реакций, приводящая к смеси различных линейных и циклических силоксанов содержащих два и более атомов кремния в молекуле. Практически все эти методы требуют высоких энергетических затрат, а выходы целевых продуктов не превышают 43 %. Исключение составляют выходы ДХС полученных хлорированием (60-88%), но в данном случае требуется предварительный синтез исходных органилдисилоксанов с Si-H связями.

Нами разработан новый эффективный метод синтеза симметричных α,ω-дихлор-1,1,3,3-тетраорганилдисилоксанов ClRR'Si-O-SiRR'Cl (R = H, Me; R' = ClCH₂, Me, Et, Vin, Ph) и α,ω-тетрахлор-1,3-диорганилдисилоксанов Cl₂RSi-O-SiRR'Cl₂ (R = ClCH₂, Me, Et, Vin, Ph) с выходом 70 - 90 %. Он основан на взаимодействии 3-4 кратного избытка соответствующего диорганилдихлорсилана RR'SiCl₂ или органилтрихлорсилана RSiCl₃ с диметилсульфоксидом. Реакция (на примере синтеза ДХС) протекает при 0°C (в случае метил(хлорметил)дихлорсилана лучший выход получен при -40°C) в течение 3 часов:

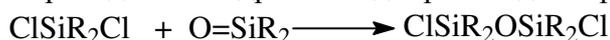


R = H, Me; R' = ClCH₂, Me, Et, Vin, Ph.

Основным промежуточным продуктом изученных реакций по-видимому является соответствующий лабильный диалкилсиланон или алкил(хлор)силанон,



который далее внедряется в диорганилдихлор- или органилтрихлорсилан по связи Si-Cl



Промежуточное образование ДХС и ТХС зафиксировано также в синтезе циклических органил(хлор)циclosилоксанов и -силсесквиоксанов при использовании диметилсульфоксида в качестве источника кислорода в реакциях с диорганилдихлор- и органилтрихлорсиланами.

Литература

1. Sonia B., Ana Ma G.-V., Daniel N., at all. *Organometallics*. **2010**. 29. 2796-2807.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ И ЦИТРАКОНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТ

М.П. Бей, А.П. Ювченко

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, д.36, г. Минск,
220141, Республика Беларусь, e-mail: aspirin55@ya.ru*

Одним из перспективных направлений использования возобновляемого лесохимического сырья является получение на его основе ценных химических продуктов. Наиболее доступным индивидуальным терпеноидным соединением, выделяемым из аддукта канифоли (продукта переработки сосновой живицы) и малеинового ангидрида, является малеопимаровая кислота (МПК) – удобный и доступный синтон для получения соединений, обладающих широким спектром свойств и применения. Цитраконопимаровая кислота (ЦПК) с метильной группой у С-15 является аналогом МПК и до наших работ, насколько нам известно, в индивидуальном виде не была описана.

Мы разработали новые эффективные методы синтеза неизвестных ранее производных малео- и цитраконопимаровой кислот с комплексом ценных свойств – сложных эфиров, амидов, имидов, диимидокислот, амидодизэфиров МПК, сложных эфиров, имидов ЦПК в том числе:

– Разработан эффективный метод синтеза N-(*n*-алкил)имидов реакцией МПК с первичными алифатическими аминами (бутил-, гексил-, октил-, додецил-, октадециламин) в расплаве. Этот метод позволяет синтезировать N-(*n*-алкил)имиды МПК с высокими выходами (96–99%) без использования избытка первичного амина и органических растворителей [1];

– Метод синтеза новых N-арилимидов непосредственно из малеинизированной канифоли, без выделения МПК в индивидуальном виде, который позволяет получить N-арилимиды МПК с выходом 46–80 масс. % (в расчете на исходную канифоль). N-арилимиды являются высокоплавкими соединениями (240–343⁰С) с низкой растворимостью в обычных органических растворителях [2];

– Метод получения нового типа терпеноидных соединений из амидов МПК – моноамидов фумаропимаровой кислоты с *транс*-1,2-дикарбоксылным фрагментом в структуре и хиральных 1,4-диамино- и 1,4-дисульфонамидных лигандов на их основе [3];

– Метод синтеза цитраконопимаровой кислоты (ЦПК) с метильной группой у С-15 – аналога малеопимаровой кислоты. Этот метод включает получение диенового аддукта канифоли и цитраконового ангидрида (образующегося *in situ* из итаконовой кислоты) и последующую кристаллизацию аддукта, содержащего смесь двух изомеров, из четыреххлористого углерода. Изомер с метильной группой у С-15 выделен в индивидуальном виде дробной кристаллизацией [4].

Исследована взаимосвязь структура-свойство новых терпеноидных соединений и показана возможность их практического использования в качестве модифицирующих добавок к промышленным полиолефинам, оптически активных добавок к ЖК-материалам, потенциальных биологически активных соединений для медико-биологических исследований и др.

Литература

1. Бей М.П., Ювченко А.П. *ЖОХ*. **2010**, *80*, 228–232.
2. Бей М.П., Ювченко А.П., Махнач С.А. *Материалы МНТК «Научные стремления – 2011»*. **2011**, *Т.1*, 789–792.
3. Бей М.П., Ювченко А.П. *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н.* **2010**, *3*, 84–87.
4. Патент Республики Беларусь №13646.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СУШКИ ФАРМАКОПЕЙНОГО АМИНАЛОНА

М.С. Василишин^{а)}, Г.В. Сакович^{а)}, З.Б. Подсевалова^{б)}, А.Г. Карпов^{а)}, О.С. Иванов^{а)}

^{а)} *Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, д. 1, Бийск, Алтайский край 659322, Россия, e-mail: ipcet@mail.ru*

^{б)} *Открытое акционерное общество «Органика», Кузнецкое шоссе, д. 3, Новокузнецк, Кемеровская область 654034, Россия, e-mail: pto@organica.ru*

Аминалон (гамма-аминомасляная кислота) является биогенным амином, широко используемым при лечении последствий нарушения мозгового кровообращения [1]. Устойчивая тенденция возрастания спроса на аминалон вызывает необходимость совершенствования технологии его изготовления. Качественные показатели продукта, удовлетворяющего требованиям ФСП42-00-34632205, в значительной степени определяются эффективностью проведения стадии его сушки, которая в условиях промышленного производства ОАО «Органика» осуществляется по периодической технологии в калориферных циркуляционных сушилках при температуре 75-80 °С. Процесс характеризуется значительной продолжительностью, что зачастую приводит к снижению качества товарного продукта и большим трудозатратам. Интенсификация сушки аминалона и улучшение его качественных показателей напрямую связано с внедрением новых технологий его термической обработки.

Нами предложен способ сушки фармакопейного аминалона [2], включающий кондуктивный подвод тепла к псевдооживленному слою обрабатываемого материала с одновременной его продувкой двумя независимыми потоками газообразного теплоносителя. При этом первый поток подаётся под газораспределительную решётку аппарата в стационарном режиме при числе псевдооживления $W=1,0-1,3$. Второй – пульсирующий, с частотой $f=0,5-2,0$ Гц, поступает в периферийную часть рабочей камеры тангенциально по отношению к первому. Такая организация потоков обеспечила эффективное перемешивание высушиваемого материала без образования застойных зон, что позволило увеличить температуру газообразного теплоносителя и греющих поверхностей до 85-90 °С. Унос аминалона из рабочей камеры аппарата не превышал 1,5%, а установившееся значение потенциала электростатического поля в процессе сушки составляло 0,75-1,0 кВ.

Таким образом, оптимизация гидродинамических и тепловых режимов сушки аминалона позволила более чем в два раза сократить продолжительность процесса при необходимом уровне электростатической безопасности, обеспечила получение товарного продукта с требуемыми параметрами влажности и гарантией возможности последующего таблетирования.

Литература

1. Крылов, Ю.Ф. Регистр лекарственных средств России. Энциклопедия лекарств, РЛС-2000, Москва. 1999, С.662.
2. Патент № 2474776 РФ, Способ сушки гамма-аминомасляной кислоты. Василишин М.С., Сакович Г.В., Гусс Ф.В. и др., F26B 3/08; 3/092. Опубл. 10.02.2013 Бюл. №4.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ТАЛЛОВОГО МАСЛА) ДЛЯ СИНТЕЗА АЛКИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Е.И. Винглинская, Н.Р. Прокопчук, А.Л. Шутова

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова д.13а,
г. Минск, 220050: VPSH_BSTU@mail.ru*

В настоящее время лакокрасочная промышленность направлена на программу ресурсосберегающей деятельности, в основу которой входит применение технологий по использованию твердых и жидких отходов производства в качестве минерально-сырьевых ресурсов. Растительные масла широко используются в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для получения пленкообразователей. Поэтому проблема уменьшения их потребления является крайне актуальной. Экономия растительных масел при сохранении объема выпускаемых лакокрасочных материалов может быть достигнута при использовании их заменителей, обладающих всеми положительными свойствами маслосодержащих пленкообразователей.

Талловое масло и продукты его переработки нашли широкое применение за рубежом для синтеза алкидных олигомеров, т.к. оно является одним из самых дешевых непищевых масел и во многих странах вырабатывается в больших количествах. Поэтому для синтеза алкидных олигомеров в качестве заменителей растительных масел перспективно использовать талловое масло, а также продукты его переработки.

Талловое масло является побочным продуктом производства целлюлозы сульфатным способом. Основными его компонентами являются смоляные и жирные кислоты, а также окисленные соединения и вещества нейтрального характера (неомыляемые). Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) представляют собой смесь предельных и непредельных кислот, состав которой меняется в пределах (мас. %): олеиновая – 40÷50, линолевая – 40÷45, предельные кислоты – 5÷10. ЖКТМ и дистиллированное талловое масло (ДТМ) используются для синтеза алкидных смол, причем ДТМ заменяет в их рецептурах одновременно растительное масло и не менее дефицитную и дорогостоящую сосновую канифоль. Несомненным преимуществом таллового масла и ЖКТМ как сырья для синтеза алкидных олигомеров является и то, что их получают жирнокислотным способом, что технологически проще процесса получения этих смол из масел. Повышенная ненасыщенность ЖКТМ по сравнению с полувысыхающими маслами дают возможность получать на их основе высококачественные быстровысыхающие на воздухе алкидные олигомеры, используемые для получения атмосферостойких покрытий [1].

Таким образом, применение продуктов таллового масла обуславливает как повышение качества алкидных олигомеров (способствуют ускорению высыхания, повышению твердости и защитных свойств покрытий на их основе), так и интенсификацию и упрощение производства этих пленкообразователей. В Белорусском государственном технологическом университете, на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов уже начаты исследования по изучению влияния полной или частичной замены масел в рецептурах промышленных лаков на ЖКТМ. Получены первые положительные результаты (алкиды, модифицированные ЖКТМ). В настоящее время ведутся работы по корректировке рецептур и технологий синтеза.

Литература

1. Лившиц, Р. М. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности / Р. М. Лившиц, Л. А. Добровинский. – М.: Химия, 1987. – 160 с.

СИНТЕЗ НИТРОЭФИРОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА

Т.В. Ганенко, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов

*Иркутский Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1.
Иркутск, 664033 Россия, e-mail: ganenko@irioch.irk.ru*

Водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ) является одним из важнейших продуктов переработки древесины, в частности, лиственницы сибирской. Содержание АГ составляет 15-20% от воздушно-сухой массы древесины.

Нитроэфиры полисахаридов, в частности целлюлозы и крахмала, давно получают в промышленном масштабе и широко используются в различных областях промышленности [1].

Традиционные методы нитрования полисахаридов основаны на обработке азотной кислотой или нитрующими смесями, содержащими наряду с азотной кислотой серную кислоту, индифферентные органические растворители и др. реагенты. Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью разработки способа нитрования арабиногалактана, что связано с возможным расширением области его применения через нитроэфиры (потенциальные вазодилаторы, биологические индикаторы, тест-диагностикумы, энергонасыщенные вещества и др.).

Нами разработаны методы нитрования арабиногалактана с получением нитроэфиров управляемой степени замещения (вплоть до 13% азота). В работе использовали разные нитрующие системы, учитывали соотношение веществ и нитрующей смеси, время реакции, нейтрализацию продукта, стабилизацию и хранение.

Получаемые нитроэфиры с небольшой и умеренной степенью этерификации являются водорастворимыми, что важно для их биомедицинского применения. Нитрат арабиногалактана максимальной степени этерификации нерастворим в воде, растворим в ацетоне, спирто-эфирной смеси, легко воспламеняется с образованием вспышки и хлопка.

Нитрофиры охарактеризованы комплексом спектральных методов (ИК, мультядерный ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N). Для производного с 13% азота показано, что нитрованию подвергаются все гидроксильные группы арабинозных и галактозных звеньев макромолекулы арабиногалактана.

Литература

1. Сопин В.Ф., Храпковский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы М.: Наука, **2005**. 213 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президентской Программой РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1550.2012.3), РФФИ (грант 12-03-90433-Укр_а), Сибирским отделением РАН (партнерский интергационный проект СО РАН, УрО РАН и ДВО РАН № 1, междисциплинарные интеграционные проекты СО РАН №№ 85, 134, интеграционный проект СО РАН и Монгольской академии наук № 4).

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРАУН-ЭФИРОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ИХ СИНТЕЗА

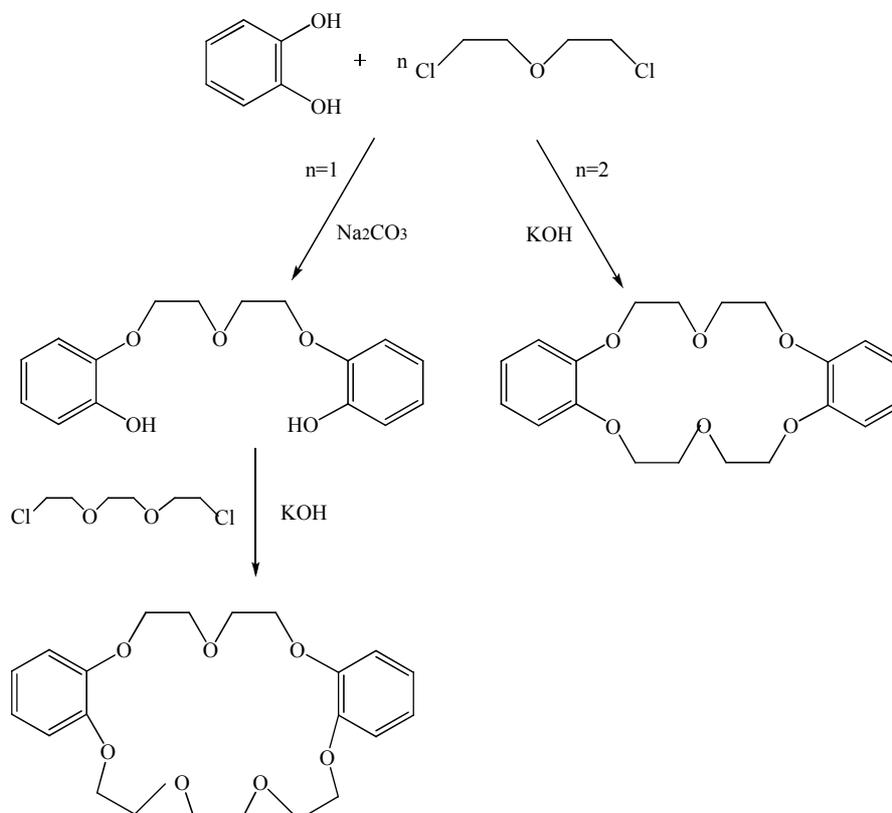
В.Н. Глушко, Л.И. Блохина, Н.Ю. Садовская, А.М. Шульц

ФГУП «Научно-исследовательский ордена Трудового Красного Знамени институт химических реактивов и особо чистых химических веществ»
ул.Богородский вал, д.3, Москва, 107076, Россия e-mail: tetrazoli@yandex.ru

Разработана, описана и введена в работу универсальная многофункциональная установка для масштабного синтеза краун-эфиров и полупродуктов для их синтеза.

Организована возможность опытно-промышленного выпуска отечественных краун-эфиров используемых для развития приоритетных направлений науки и техники, в частности, для повышения безопасности переработки и захоронения высокоактивных отходов атомных и ядерных производств, для создания принципиально новых методов качественного и количественного анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экстракции неорганических ионов, для получения модифицированных мономеров, полимеров, мембран, катализаторов межфазного переноса в синтетической химии и химии лекарственных средств.

В основу технологии синтеза дибензо-18-краун-6 положен одностадийный процесс взаимодействия пирокатехина с дихлоридом диэтиленгликоля в щелочной среде (KOH) с использованием в качестве растворителя изопропилового спирта. Дибензо-21-краун-7 получают путем взаимодействия полукраун-диола с дихлоридом триэтиленгликоля в щелочной среде (растворитель изопропиловый спирт). Далее приведены схемы процессов:



Технологии, реализуемые на созданной многофункциональной технологической линии, позволяют получать продукты с высоким содержанием основного вещества не менее 99% и выходом не менее 60%. Производительность установки до 50 кг/мес.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

Е.В. Гуляева, О.Н. Емельянова, Е.П. Кудрявцева

ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», ул. Богородский вал, д. 3, Москва, 107076, Россия, e-mail: labnr@yandex.ru

Для обеспечения работоспособности конструкции космического аппарата (КА) на активном участке траектории при входе в плотные слои атмосферы в условиях высокоскоростных газодинамических потоков при резком подъеме температуры необходимы защита от аэродинамического нагрева и обеспечение сохранения температуры несущей конструкции ниже критических значений. С этой целью на поверхности ракетоносителей наносят теплозащитные покрытия (ТЗП). К существенным недостаткам используемых в настоящее время покрытий следует отнести высокую плотность ТЗП и использование органических связующих, растворенных в токсичных растворителях. Перед разработчиками КА нового поколения в качестве важнейшей задачи стоит снижение массы аппаратов для увеличения полезных нагрузок.

Во ФГУП «ИРЕА» разработан принципиально новый состав сухой порошкообразной смеси для ТЗП, ранее не применявшийся в космической технике. Для составления композиций наполнителей использованы сочетания неорганических природных и синтетических материалов с низкой плотностью, таких как перлит, вермикулит, стеклянные микросферы, армирующие волокнистые материалы и специальные добавки. В качестве связующих использовали гибридные композиции из сухого ретиспергируемого латекса и неорганических связующих, что позволило осуществить переход к экологически чистым материалам и готовить материал для ТЗП в виде одноупаковочной сухой смеси, требующей только смешивания с водой.

Увеличения прочности ТЗП можно достичь путем введения в их состав волокнистых материалов, например, углеродных нанотрубок (УНТ). Целью настоящего исследования являлось определение влияния УНТ на свойства ТЗП.

В качестве модельного состава использовали ТЗП вышеописанного состава с плотностью 510 кг/м^3 , в качестве армирующей добавки – многослойные УНТ марки Таунит-М (Тамбов). Добавку вводили в доле 0,1–1 мас. %. в процессе водозатворения сухой смеси. Введение УНТ позволило снизить плотность ТЗП до 390 кг/м^3 (на ~15 %) и увеличить его прочность в пределах 0,7-1,0 МПа, однако, при увеличении концентрации УНТ с 0,1 до 1 мас. % эластичность покрытия уменьшалась.

Снижение плотности и увеличение прочности теплозащитного покрытия обусловлено образованием прочного каркаса из УНТ в объеме материала, а также равномерным распределением УНТ в объеме ТЗП. Увеличение прочности покрытия свидетельствует о высокой однородности распределения УНТ в материале. Большого упрочнения теплозащитного покрытия можно достичь при увеличении сродства УНТ с компонентами покрытия путем функционализации поверхности УНТ карбоксильными и гидроксильными группами.

Таким образом, была определена оптимальная концентрация УНТ в теплозащитном покрытии, позволяющая снизить плотность покрытия и увеличить его прочность.

АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

О.А. Гусельникова

*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,
пр. Ленина д. 30, 634050, Россия, e-mail: guselnikovaoa@tpu.ru*

Ароматические соли диазония известны как превосходные агенты для модификации различных наноповерхностей. Полученные относительно недавно научной группой Филимонова, арендиазоний тозилаты (АДТ) [1] лишены недостатков классических солей диазония. Стабильные АДТ проявляют высокую реакционную способность в широком ряде превращений, в том числе в процессах модификации. Однако на сегодняшний день известно ограниченное число примеров модификации металлических магнитных наночастиц ароматическими солями диазония. Тем не менее существует необходимость придания нужных свойств поверхностям металлических наночастиц с помощью их модификациями различными функциональными группами. Таким образом, целью моей работы был синтез наночастиц железа и изучение процесса поверхностной модификации с использованием арендиазоний тозилатов.

Нами был осуществлен синтез наночастиц по известной методике Glavee [2]. Модификация осуществлялась при комнатной температуре добавлением водного раствора п-нитроарендиазоний тозилата к свежеприготовленной суспензии наночастиц железа в течении 5-10 минут.

Для изучения структуры поверхности модифицированных наночастиц нами был проведен сравнительный анализ полученных ИК-спектров немодифицированных (Fe-NPs) и модифицированных (Fe-NPs-mod) образцов, который говорит о присутствии соответствующих нитрофенильных функциональных групп (3100-3000 см⁻¹ -валентные С-Н, 2000 см⁻¹ -деформационные С-Н, 1300-1400 см⁻¹ - валентные N=O). Проведение ТГ-ДСК-ДТА анализа в среде кислорода воздуха Fe-NPs железа показывает потерю массы, а затем ее резкий пророст при температуре 490 °С, что может говорить об окислении поверхности металла и появлении оксидной фазы, однако для Fe-NPs-mod наблюдается потеря 15% массы исследуемой навески, которая сопровождается выделением CO₂ (по данным масс-селективного детектирования). Методом РФА показано, что порошки Fe-NPs, выдержанных на воздухе в течение 2 недель, состоят, преимущественно, из двух фаз: 72,2 % гетита и чистого железа. На рентгенограмме Fe-NPs-mod пики, ассоциируемые с фазой гетита отсутствуют, в составе порошка обнаруживается только фаза чистого Fe. Уникальным является тот факт, что органические функциональные группы способны предотвращать окислительные процессы. Результаты низкотемпературной адсорбции азота позволяют сделать вывод о том, что все полученные материалы являются низкопористыми, что характерно для сферически симметричных нанокристаллов. Модификация поверхности Fe-NPs логично приводит в увеличению удельной поверхности с 66,7 м²/г до 92,7 м²/г. В первую очередь, причиной данного эффекта является процесс деагломерации наночастиц при взаимодействии с солью диазония.

Таким образом, показано, что АДТ способны модифицировать поверхность наночастиц металлов. Полученные композитные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических методов.

Литература

1. Filimonov V. D., *Org. Lett.*, **2008**, 18, 10, 3961-3964
2. Glavee G. N., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 28-35

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ БОРГИДРИДНЫХ РЕАГЕНТОВ В ВОССТАНОВЛЕНИИ ИМИНОВ

Ж.В. Игнатович, Ю.В. Макруш, Е.В. Королева, К.Н. Гусак

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф.Скорины, д.36, г. Минск,
220141, Республика Беларусь, e-mail: ignatovichz@inbox.ru

В настоящее время комплексные боргидриды являются одними из наиболее широко применяемых восстановительных реагентов в препаративной органической химии. Среди боргидридных восстановительных систем особое место занимает боргидрид натрия, который используется в органическом синтезе для восстановления карбонильных соединений, иминов (оснований Шиффа), нитросоединений и является наиболее дешевым, безопасным в использовании и хранении восстановителем [1].

Главная проблема, которая возникает при использовании боргидридных реагентов – это выбор оптимальных условий для проведения реакций восстановления. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния условий синтеза (состав восстановительной системы, соотношение реагентов, температура) на эффективность и селективность протекания реакции восстановления иминов **1-5**, полученных на основе 4-карбметоксибензальдегида и производных 2-аминопиридина (анилина):



№	R ¹	R ²	R ³	Восстановительная система	Выход, %
1, 6	NO ₂	–	CH ₃	NaBH ₄ (3 экв), H ₃ BO ₃ (2 экв) (a); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), PhH (b); NaBH ₄ (3 экв), AcOH (8 экв), THF (c); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), CHCl₃ (d)	37 (a); 82 (b); 87 (c); 98 (d) ;
2, 7	NO ₂	CH ₃	–	NaBH ₄ (3 экв), H ₃ BO ₃ (2 экв) (a); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), CHCl ₃ (d)	30 (a); 90 (d)
3, 8		CH ₃	–	NaBH ₄ (3 экв), AcOH (8 экв), PhH (b); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (8 экв), THF (c); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), CHCl₃ (d)	79 (b); 70 (c); 95 (d)
4, 9		–	–	NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), PhH (b); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), CHCl ₃ (d)	65 (b); 68 (d)
5, 10		–	CH ₃	NaBH ₄ (5 экв), AcOH (6 экв), PhH (b); NaBH ₄ (2 экв), AcOH (6 экв), CHCl ₃ (d)	76 (b); 73 (d)

В результате данного исследования было обнаружено, что наибольший выход целевых продуктов **6-10**, высокая селективность реакции в достаточно мягких условиях (охлаждение до 0⁰ С в течение 1 ч, затем перемешивание реакционной смеси при 20⁰С 6-8 ч, в качестве восстановителя выступает [NaBH(OAc)₃] *in situ*, растворитель - хлороформ) наблюдались при использовании метода (d). Наименьший выход бензиламинов **6-10** – всего 30–37%, длительное время прохождения реакции (48–72 часов) наблюдались в условиях твердофазного синтеза [2] (метод (a)).

Литература

- Игнатович Ж.В., Кадуцкий А.П., Королева Е.В., Барановский А.В., Гусак К.Н. ЖОрХ. 2009, 45, 1083–1091.
- Byung T.C., Sang K.K., Tetrahedron, 2005, **61**, 24, 5725–5734.

ВОЛОКНИСТЫЕ ОТХОДЫ ТЕКСТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Е.В. Карпинчик^{a)}, Ф.Ш. Вильданов^{b)}, В.Е. Агабеков^{a)}

^{a)} *Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скарныны, д. 36, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, e-mail: karpinev@yandex.ru*

^{b)} *Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, д. 1/1, г. Уфа. 450062, Россия*

Извлечённая из земных недр нефть, а также продукты её переработки становятся потенциальными поллютантами окружающей среды. Угроза их утечки из замкнутого объёма не исключается на всей протяженности пути от мест добычи до конечного потребителя сырья и продукции. По сведениям Национального Исследовательского Совета США National Research Council только в воду ежегодно попадает около 1,5 млн м³ нефти и нефтепродуктов (ННП). При этом учтены лишь крупномасштабные разливы ННП и не зафиксированы сотни и тысячи мелких аварий и их утечек.

Естественно, что первоочередной задачей, возникающей при разливах ННП, является как можно быстрее локализация нефтяного пятна и последующая ликвидация загрязнения, для чего требуется привлечение эффективных технологий и материалов.

В технологиях по ликвидации разливов ННП наиболее эффективными признаны основанные на использовании сорбентов. Основными показателями, определяющими эффективность таких материалов, являются ёмкость по отношению к ННП, плавучесть и удерживающая способность в сорбированном состоянии, возможность регенерации в сочетании с экологической безопасностью и невысокой стоимостью.

В настоящей работе исследованы сорбционные свойства по отношению к ННП полиэфирных, полиакрилонитрильных, модакрильных, шерстяных волокнистых отходов текстильного производства. Показано, что они существенно различаются способностью сорбировать и удерживать нефть и её углеводороды (бензин, керосин, соляровое масло), минеральные масла (И20, И40, моторные и отработанное), масла растительного происхождения (рапсовое, льняное). Установлено, что наиболее подходящим сорбентом для поглощения ННП является композиция этих волокон, представляющая их смесь в определённом соотношении. Сорбционная ёмкость разработанного сорбента КНОП, в зависимости от вида углеводорода составляет от 8 до 12 масс.%. Он обладает способностью путём отжима десорбировать удерживаемый ННП, после чего остаётся пригодным для повторного использования, причём без существенной потери ёмкости. Так, в лабораторных условиях после пятиразового цикла сорбции-десорбции солярового масла ёмкость КНОПа снизилась только на 8%, а количество десорбированного нефтепродукта даже увеличилось на 4% по сравнению с этими же первоначальными показателями.

Сорбент КНОП имеет высокую плавучесть в сорбированном состоянии (более 10 суток) и безопасен в экологическом отношении, т.е. отвечает всем основным требованиям, предъявляемым к такого рода материалу.

ГИДРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Ф.Н. Латыпова, Р.Р. Чанышев, Ф.Ш. Вильданов

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, г. Уфа, ул.
Космонавтов, 1; тел. (347) 2431712, e-mail: reaktiv2003@mail.ru*

На территории Российской Федерации расположено 20% мировых запасов леса, при этом общие промышленные ресурсы древесины в России достигают 30 млрд м³. Лесной фонд РФ занимает около 69% территории страны. Этот фактор является ключевым для развития в стране процессов химической переработки древесины.

На сегодняшний день средняя стоимость продукции в экономически развитых странах на 1 м³ заготовленной древесины составляет около \$350, в России – не превышает \$70. Очевидно, что важнейшим фактором развития лесопромышленного комплекса Российской Федерации является углубление переработки древесины и повышение эффективности существующих производств. Основной путь достижения этих задач – развитие методов глубокой химической переработки древесины и отходов лесопромышленных комплексов. Одним из важнейших направлений в этой области является гидролизная переработка древесины. Промышленные гидролизные производства основаны на гидролизе древесины концентрированными и разбавленными кислотами. Один из основных продуктов гидролиза является этиловый спирт, что, с учетом развития мирового производства и потребления топливного биоэтанола, указывает на актуальность скорейшего восстановления гидролизных производств в России. Побочные продукты гидролиза древесины – фурфурол и гидроксиметилфурфурол, в свою очередь распадающиеся с образованием левулиновой и муравьиной кислот. На сегодняшний день крупнейшими производителями фурфурола и фурфурилового спирта являются Китай (более 70% мирового рынка), страны Евросоюза, Турция. Фурфурол имеет высокую ценность на мировом рынке в качестве растворителя в производстве синтетической резины, для очистки масел в нефтепереработке, является исходным сырьем для получения фурфурилового спирта, используемого в производстве синтетических смол, антикоррозийных лаков; в синтезе тетрагидрофурана – растворителя, сырья для получения полиуретановых каучуков, компонента при производстве полиэфиров, графена. Фурфурол имеет также важное значение в производстве фармацевтических препаратов. На основе гидролизного лигнина производятся эффективные энтеросорбенты. Кроме того, лигнин используется в производстве пористого кирпича, наполнителей, удобрений, биопластиков и др. Сухой лигнин может использоваться в качестве котельного топлива. Из гидролизатов также могут быть получены пищевая глюкоза и техническая ксилроза; многоатомные спирты с последующим превращением в глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль; органические кислоты (глюконовая, тригидроксиглутаровая и др.); бутиловый спирт, кормовые дрожжи.

Гидролизные производства составляли одну из основ микробиологической промышленности СССР, однако сегодня эта отрасль в России находится в критическом состоянии. Тем не менее, Россия обладает огромным опытом в области организации гидролизных производств на базе не только сельскохозяйственных, но и древесных отходов. Кроме того, в России, в отличие от других стран, есть опыт производства фурфурола и других продуктов по «полному циклу», начиная с измельчения древесины и заканчивая готовой продукцией, в пределах одного предприятия. Немаловажна и тенденция к замене «кислотных» процессов на инновационные методы ферментативного гидролиза и повышению их эффективности, что значительно снижает вред от гидролизного производства и делает его практически безотходным.

ПЕРСПЕКТИВЫ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

А.А. Малыгин

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) Московский пр., д.26, Санкт-Петербург, 190013, Россия,
e-mail:malygin@lti-gti.ru*

Метод молекулярного наслаивания (МН), принципы которого были разработаны в середине прошлого века В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым, является сегодня одним из перспективных направлений в области создания твердофазных материалов различного функционального назначения [1, 2]. За рубежом работы в области новой технологии под названием атомно-слоевое осаждение – АСО (Atomic layer deposition – ALD) начали активно развиваться после первых публикаций финских ученых в середине семидесятых годов [3, 4].

К настоящему времени наряду с фундаментальными исследованиями по новому направлению все большее значение приобретают работы, связанные с практической реализацией технологии МН - АСО.

В докладе рассмотрены основные проблемы коммерциализации процесса МН, пути их решения и представлены некоторые результаты по внедрению новой технологии, в первую очередь, применительно к малотоннажной химии.

Можно полагать, что основными этапами на пути внедрения технологии являются

- создание экспериментальных образцов продукции с требуемыми свойствами и отработка режимов изготовления материалов на лабораторных установках;
- разработка технологического оборудования для получения нового материала в промышленных условиях;
- организация выпуска продукции.

В России достаточно успешно решаются задачи первого из указанных этапов, а реализация второго и третьего часто вызывает большие сложности. Поэтому, имея высокие достижения в фундаментальных исследованиях, в России часто вынуждены ориентироваться на импортное оборудование и технологии. Особенно остро данная проблема проявляется в связи с прекращением деятельности многих отраслевых и проектных институтов.

Несмотря на приоритет в разработке научных и экспериментальных основ метода МН, Россия сегодня вынуждена покупать у зарубежных фирм, например, Бенек (Benec Oy), Пикосан (Picosun Oy) (Финляндия) лабораторное и промышленное оборудование.

В ряде случаев удается решать возникающие проблемы. Так, на базе СПбГТИ (ТУ) производятся выпуск и поставки модифицированных методом МН сорбентов для предприятий авиаприборостроения, нанолегированной шихты для керамических изоляторов.

В последние годы для поставки указанной продукции в промышленность создано ООО «Химическая сборка наноматериалов». На предприятии проводятся НИОКР по созданию новых материалов с применением технологии МН и разрабатывается технологическое оборудование для получения соответствующей продукции.

Литература

1. Алесковский В.Б., Кольцов С.И. Тезисы доклада научно-технической конференции. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1965, с. 67.
2. Малыгин А.А. ЖПХ. 1996. Т. 69. № 10. С.1585.
3. T. Suntola. MSR. North-Holland, Amsterdam. V. 4. N 7. 1989.
4. R. Puurunen. Journal of Applied Physics. 2005. V. 97. P. 121301.

СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСЫ ХЛОРХРОМАТА ПИРИДИНИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Ю.В. Матвеевко, А.А. Пап, В.К. Ольховик

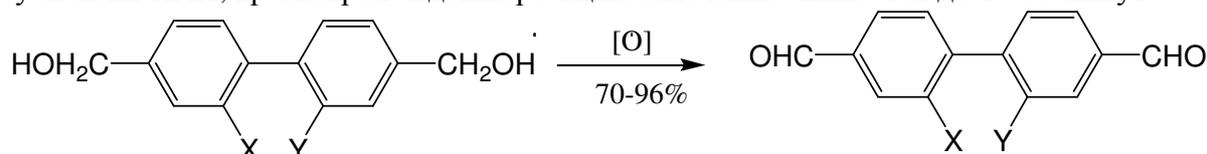
Институт химии новых материалов НАН Б, ул. Ф.Скорины, 36, г. Минск, 220141, Беларусь, e-mail: slavol@ichnm.basnet.by

Для получения альдегидов и кетонов из соответствующих спиртов, часто применяют эффективный мягкий окислительный реагент хлорхромат пиридиния (ПХХ) [1]. При этом определенное неудобство представляют низкая растворимость ПХХ и продуктов его восстановления в дихлорметане, который обычно используется в качестве растворителя и, как следствие, применение значительных избытков окислителя. В гетерогенной реакционной среде на поверхности ПХХ скапливаются продукты его восстановления, зачастую удерживая значительные количества исходных и продуктов реакции.

Авторы [2] обнаружили, что ПХХ образует растворимый в дихлорметане и хлороформе комплекс с 18-краун-6 эфиром в молярном соотношении 1:1. Каких-либо более поздних работ с использованием растворимых комплексов ПХХ авторы обзора [3] не приводят.

Нами обнаружено, что ПХХ образует гомогенный раствор с тетрагидрофураном, диметилловыми эфирами тетраэтиленгликоля и полиэтиленгликоля (МВ350). При использовании диоксана обнаружено, что в сухом диоксане ПХХ в заметных количествах не растворяется. Однако, при добавлении воды к системе, ПХХ начинает растворяться, причем полное растворение осадка происходит после добавления 0,5 моль воды на 1 моль ПХХ. Образуется жидкий комплекс состава $2C_5H_5N^+ \cdot 11C_4H_8O_2 \cdot H_2O \cdot 2ClCrO_3^-$, который не растворяется в избытке диоксана. Дальнейшее добавление воды приводит к образованию гомогенного раствора. Таким образом, следует отметить стехиометрическое соотношение между компонентами и определенное сходство с комплексом с 18-краун-6 эфиром. С другой стороны, возможность вытеснения диоксана из комплекса с ПХХ водой, выпадение осадка ПХХ при упаривании растворителя свидетельствует об образовании сольватоккомплексов ПХХ с простыми эфирами.

Применение жидких сольватоккомплексов ПХХ позволило улучшить стандартную методику - дозировать добавление окислителя в реакционную смесь, устранить использование чрезмерных избытков окислителя, упростить извлечение продуктов реакции. Обнаружено, что окисление бензильных спиртов, включая и мало растворимые в дихлорметане, сольватоккомплексами ПХХ проходит в более мягких условиях, выходы целевых продуктов превышают таковые при использовании суспензии ПХХ, время прохождения реакции окисления снижается до 15-30 минут.



X=H,F, OR; Y=H, F; X,Y= -SO₂-, -NH-, -NPh-.

Литература

1. S. V. Ley, *Comprehensive Organic Synthesis, Oxidation*. **1991**, 7
2. H. S. Kasmal, S. G. Mischke, T. J. Blake, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2267
3. S. Patel, B. K. Mishra, *Tetrahedron*. **2007**, 63, 4367

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛКИЛФЕНОЛЯТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

А.К. Кязим-заде, Э.А. Нагиева, А.Х. Мамедова, Р.А. Мамедова, А.А. Гадиров

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Бейюкшорское шоссе квартал 2062, 1029, Азербайджан, e-mail: aki05@mail.ru

Разработка высококачественных смазочных масел требует использование эффективных присадок различного функционального действия.

Известно, что алкилфенолятные присадки широко применяются в составе смазочных масел в качестве нейтрализующих и моющих компонентов. Качество алкилфенолятных присадок можно улучшить путем введения в состав молекулы присадок атомы азота, серы и различных функциональных групп.

В связи с этим, в данной работе приведены результаты синтеза и исследований новых азотсодержащих полифункциональных алкилфенолятных присадок. Получена кальциевая соль продукта последовательной конденсации алкилфенола с формальдегидом и морфолином (присадка АКІ-166А).

Кроме того, синтезирована присадка АКІ-166, представляющая собой кальциевую соль продукта конденсации смеси алкилфенола и алкилсалициловой кислоты с формальдегидом и морфолином.

Изучены физико-химические и эксплуатационные свойства присадок АКІ-166А и АКІ-166.

Лабораторные исследования показали, что присадка АКІ-166 превосходит по антикоррозионным и антиокислительным свойствам присадки АСК (алкилсалицилат кальция) и АКІ-166А. Наличие в составе присадки алкилфенолятной и карбоксилатной групп в сочетании с атомом азота придает присадке АКІ-166 высокие антиокислительные, антикоррозионные и моющие свойства.

Присадку АКІ-166 исследовали также в составе смазочной композиции М-12ВБ. Масло М-12ВБ с присадкой АКІ-166 по физико-химическим и функциональным свойствам соответствует нормам ТУ на это масло и не уступает по эксплуатационным свойствам зарубежному аналогу фирмы Shell.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант №EIF-2011-1(3)-82/57/4.

СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНОГО ФЕНАЦИЛДИМЕРКАПТАНА

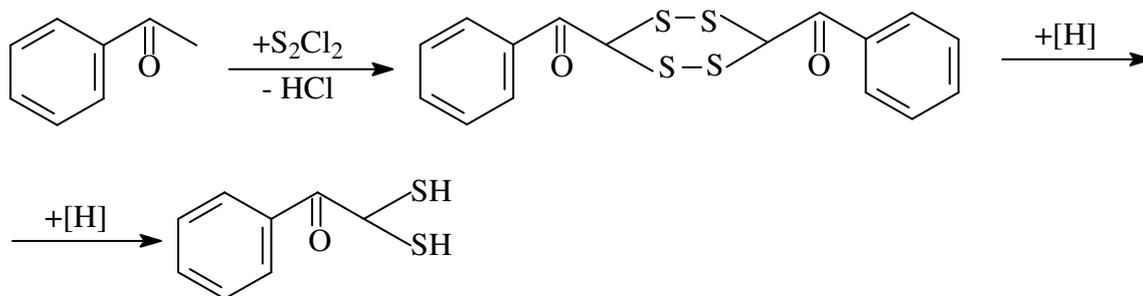
С.Ф. Османова, С.А. Сардарова, В.М. Кязимов, Ф.А. Мамедов

*Институт Химии Присадов им.А.М.Кулиева НАН Азербайджана,
Беюкшорское шоссе, 2062 кв., г. Баку, 1029, Азербайджан,
e-mail: sabiya17@mail.ru*

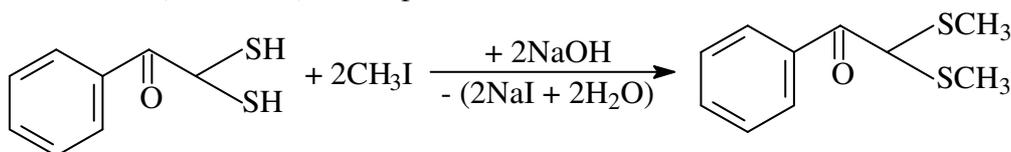
Одним из основных направлений органической химии является синтез новых соединений, содержащих в своем составе различные функциональные группы и имеющих широкий спектр синтетических и практических возможностей.

Продолжая ранее проведенные исследования [1], нами на основе ацетофенона синтезирован геминальный фенацилдимеркаптан, ранее не описанный в литературе.

Геминальный фенацилдимеркаптан получен (выход 85%), взаимодействием ацетофенона с моноклористой серой (мольное соотношение 1:1) при комнатной температуре по [2], с последующим восстановлением полученного дисульфида цинком в присутствии соляной кислоты по схеме:



Полученный продукт представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета стабильный при хранении. Строение соединения доказано ПМР ^1H спектроскопическим методом и рентгеноструктурным анализом, а также получением на его основе бис-(метилтио)-ацетофенона по схеме:



Геминальный фенацилдимеркаптан - ценный синтон, который расширяет ассортимент различных химреактивов и продуктов малотоннажной химии.

Литература

1. Османова, С.Ф., Сардарова, С.А., Кязимов, В.М., Мамедов, Ф.А. Тез.докл. XXIII Межд. научн.-техн. конференции. Минск, 2010, с.5
2. Общая органическая химия. Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса. М., Химия, 1983, 5, с.130.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е.С. Пикуцкая, А.В. Бильдюкевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, pikutskaya_elen@mail.ru

Для формирования тонких и ультратонких селективных слоев на пористых мембранах-подложках межфазная поликонденсация впервые предложена Кадотте (пат США № 4520044, 1985) при получении обратноосмотических мембран. В настоящее время, большинство плоских обратноосмотических и нанофильтрационных тонкопленочных композитных мембран получают методом межфазной поликонденсации. Модификация полволоконных мембран методом межфазной поликонденсации в литературе не описано. Нами разработана методика и лабораторная установка для модификации полых волокон с типом фильтрации «изнутри-наружу» методом межфазной поликонденсации и проведена ее апробация на мембране марки ПС-ПВ-100 производства Института физико-органической химии НАН Беларуси.

В данной работе изучено влияние природы органического растворителя, используемого в качестве фазы, несмешивающейся с водой на транспортные свойства модифицированных мембран. Для модификации мембран в качестве аминного компонента использовали 0,3% водный раствор триэтилентетрамина, в качестве органической фазы - 0,3% растворы изофталойлхлорида в ряде органических растворителей: гексан, гептан, хлороформ, тетрахлорметан, бензол, толуол и технических продуктах (Нефрас С-2, Нефрас С-4).

Органический растворитель влияет на такие факторы межфазной поликонденсации как распределение реагентов между двумя фазами, диффузию реагентов, молекулярную массу и набухание образующегося полимера, однако литературные данные по данному вопросу противоречивы. При сопоставлении физико-химических характеристик растворителей нами установлено (рисунок), что с ростом поверхностного натяжения растворителя происходит увеличение задерживающей способности модифицированных мембран, что может быть связано с образованием более плотно сшитого слоя полиамида.

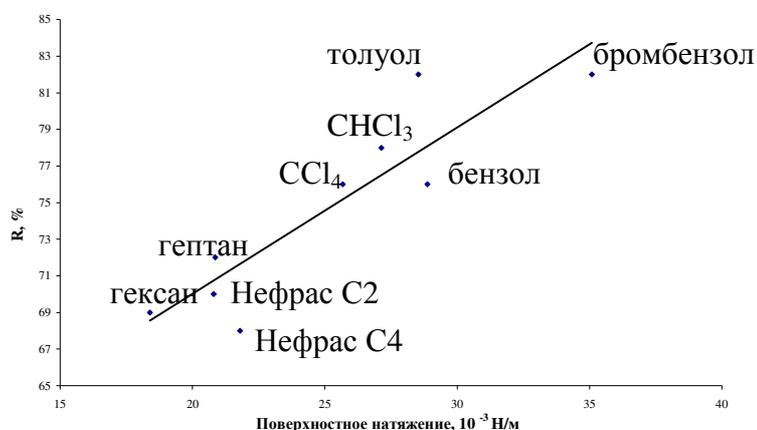


Рисунок Зависимость коэффициента задерживания поливинилпирролидона К-15 ($MN = 10000$ г/моль) модифицированных мембран от поверхностного натяжения растворителя.

ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, sumire-san@tut.by

Введение углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерную матрицу позволяет получать композиционные материалы с улучшенными механическими и электрическими свойствами, высокой теплопроводностью и оптической поляризуемостью. УНТ также являются перспективной модифицирующей добавкой для получения органо-минеральных мембран с улучшенными транспортными характеристиками [1]. Основной проблемой при получении мембран является сложность равномерного диспергирования УНТ в полимерных формовочных растворах из-за высокой гидрофобности УНТ и склонности к образованию агрегатов. Способ и степень диспергирования УНТ в формовочном растворе оказывает существенное влияние на свойства полимерных мембран.

В работе были получены капиллярные органо-минеральные мембраны для ультрафильтрации на основе полисульфона (ПСФ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), изучены их морфология и транспортные свойства. Новизна работы заключается в том, что диспергирование МУНТ в амидных растворителях осуществлялось методом нековалентной модификации МУНТ поверхностно-активными полимерами (поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль), которые являются компонентами формовочных растворов при получении мембран методом инверсии фаз. Это существенно упрощает технологию получения органо-минеральных мембран на основе МУНТ, так как позволяет избежать дополнительных трудоемких стадий ковалентной модификации МУНТ, которая приводит к нарушению π -электронной системы МУНТ.

Исследования транспортных свойств полученных мембран показали, что варьирование содержания добавки МУНТ в формовочном растворе дает возможность регулировать производительность и задерживающую способность органо-минеральных мембран в широком диапазоне. Установлено, что введение 0,0025% МУНТ снижает удельную производительность органо-минеральных мембран по воде и повышает задерживающую способность по калибранту (водный раствор ПВП ($M=40000$ г/моль, BASF) с концентрацией 3 г/л) на 10-15% по сравнению с не модифицированной мембраной. При повышении концентрации МУНТ до 0,0048% наблюдается повышение коэффициента задерживания на 27-35% и снижение удельной производительности мембран по воде. При концентрации МУНТ 0,01% коэффициент задерживания резко снижается, а удельная производительность возрастает по сравнению с исходной мембраной. Эти эффекты обусловлены существенными изменениями морфологии мембран при введении добавок МУНТ. Установлено, что введение МУНТ в формовочный раствор приводит к образованию более равномерной структуры матрицы мембраны, уменьшению пористости матрицы и увеличению толщины переходного слоя.

Литература

1. Yaocihuah, M. J, *Materials Letters*. **2011**, 65, 229-232.

СОЗДАНИЕ АССОРТИМЕНТА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ В РЯДУ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

Н.В. Цирульникова, О.Н. Подмарева, Е.С. Дерновая, Т.С. Фетисова, М.М. Родин

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»), Москва, 107076, Россия, e-mail: olga.podmareva-irea@rambler.ru

Создание технологически доступных способов получения органических лигандов с заданными свойствами позволяет восполнить пробел, связанный с отсутствием на рынке химических реактивов зарекомендовавших себя, а тем более новых реагентов отечественного производства.

Карбоксилсодержащие комплексоны в ряду вторичных аминов наряду с самостоятельным интересом заслуживают внимания в качестве синтонов для синтеза многочисленных полифункциональных лигандов. Однако их получение сопряжено с необходимостью использовать синильную кислоту (соли) и органические нитрилы.

Оптимальный вариант синтеза, классическое карбоксиалкилирование аммиака и алифатических аминов галоидкарбонowymi кислотами в щелочной среде (NaOH), приводит к образованию производных третичных аминов, таких как нитрилтриуксусная и нитрилтри- $\alpha(\beta)$ -пропионовая (НТ $\alpha(\beta)$ П), этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная и этилендиамин-N,N,N',N'-тетра- $\alpha(\beta)$ -пропионовая (ЭДТ $\alpha(\beta)$ П), диэтилентриамин-N,N,N',N''-пентауксусная кислоты.

Нами было показано, что в присутствии иона-комплексобразователя Ca(II) удается остановить реакцию карбоксиалкилирования на промежуточной стадии образования производных вторичных аминов. Получены этилендиамин-N,N'-диуксусная (ЭДДА), этилендиамин-N,N'-ди- $\alpha(\beta)$ -пропионовые (ЭДД $\alpha(\beta)$ П), а также ранее не описанная диэтилентриамин-N,N''-ди- β -пропионовая кислоты [1]. Впервые из реакционной массы наряду с ЭДДА выделена этилендиамин-N-моноуксусная кислота [2].

С использованием ЭДД β П в качестве синтона синтезирован лиганд с различными зонами координации – этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'- β -дипропионовая кислота.

В продолжение исследований реакции карбоксиалкилирования в присутствии Ca(II) получены иминодиуксусная и иминоди- $\alpha(\beta)$ -пропионовая кислоты.

В условиях темплатного синтеза карбоксиалкилированием этилендиамина акриловой кислотой в присутствии Zn(II) получена ранее не описанная этилендиамин-N,N-ди- β -пропионовая кислота, в присутствии Cu(II) – ранее не описанная этилендиамин-N- β -пропионовая и ЭДД β П [2].

Учитывая способность непердельных карбонowych кислот взаимодействовать с аминами по реакции аза-Михаэля, нами предложен новый альтернативный классическому карбоксиалкилированию одностадийный и высокотехнологичный метод синтеза НТ β П и ЭДТ β П с высокими выходами.

Разработаны основы технологических процессов получения серии практически ценных карбоксилсодержащих комплексонов.

Ассортимент карбоксилсодержащих комплексонов в ряду производных аминов может быть предложен на рынок химических реактивов.

Литература

1. Цирульникова, Н. В., Чичерина, Г. П., Журнал общей химии. **2010**, *80*, 515-516.
2. Подмарева, О.Н., Цирульникова, Н.В. Наукоемкие технологии. **2013**, *3*, 16-23.

МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ю.И. Пузин^{а)}, Р.М. Исламова^{б)}, М.А. Гафуров^{в)}

^{а)} Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, д.1, Уфа, 450062, Россия, e-mail: puziny@mail.ru

^{б)} Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50-летия Октября, д.34, г. Уфа, 450001

^{в)} ЗАО «Опытный завод «Нефтехим», ул. Инициативная, д.14, г. Уфа, 450065

Регулирование процесса радикальной полимеризации является одной из главных задач современной макромолекулярной химии, одним из путей решения которой является разработка новых высокоэффективных иницирующих систем, в том числе способных генерировать радикалы при пониженных температурах. Использование металлоорганических соединений в сочетании с традиционными радикальными инициаторами (например, пероксидами) открыло новые возможности на пути контроля процесса радикальной полимеризации. В данной работе исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), иницированная трехкомпонентными системами ферроцен (ФЦ) - цирконодихлорид (ЦРЦ) - пероксид бензоила (ПБ) и гафнодихлорид (ГЦ) - ЦРЦ - ПБ.

При проведении полимеризации ММА в присутствии системы ФЦ - ЦРЦ - ПБ обнаружено увеличение начальной скорости (до 10% конверсии) по сравнению с процессом, иницированным только ПБ. При этом полимеризация идет медленнее, чем в присутствии двухкомпонентной системы ФЦ - ПБ, но значительно быстрее, чем в случае использования ЦРЦ - ПБ. Исследование полимеризации, иницированной ФЦ - ЦРЦ - ПБ, до глубоких степеней превращения показало, что максимальная конверсия, которую удается достичь при эквимольном соотношении компонентов, не превышает 30%. Увеличение концентрации ФЦ позволяет повысить общую скорость полимеризации. При этом конверсия линейно растет со временем. Повышение содержания ЦРЦ в системе, напротив, приводит к замедлению процесса. Следует отметить, что в трехкомпонентной системе ЦРЦ проявляет свойства слабого ингибитора, замедляющего полимеризацию, тогда как в двухкомпонентной системе ЦРЦ – ПБ он ускоряет процесс, катализируя распад пероксидного инициатора. Такое поведение ЦРЦ может быть обусловлено различным строением комплексов, образующихся в результате координации добавок в двух- и трехкомпонентных иницирующих системах.

При изучении влияния иницирующей системы ФЦ – ГЦ – ПБ обнаружены аналогичные зависимости. Однако, при использовании ЦРЦ общая скорость полимеризации как в случае двух-, так и трехкомпонентной систем немного выше.

Таким образом, добавление ФЦ, ЦРЦ и ГЦ при полимеризации ММА в присутствии пероксида бензоила приводит к формированию тройного комплекса [ФЦ...пероксид...ЦРЦ] или [ФЦ...пероксид...ГЦ], который влияет на кинетические параметры процесса и свойства получаемых полимеров. Образование промежуточных комплексов подтверждено методом ЯМР ¹Н-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-97037-а).

ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИД В СОСТАВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ю.И. Пузин^{а)}, М.А. Гафуров^{б)}

^{а)} Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, д.1, Уфа, 450062, Россия, e-mail: puziny@mail.ru

^{б)} ЗАО «Опытный завод «Нефтехим», ул. Инициативная, д.14, г. Уфа, 450065

Каталитические системы типа Циглера-Натта широко используются в получении полимерных материалов. В синтезе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен и др.), а также их сополимеров, используют системы $TiCl_4 / VOCl_3 - Al(C_4H_9)_3$. В частности, систему $VOCl_3 - Al(C_4H_9)_3$ применяют на некоторых предприятиях Башкирии при получении этилен-пропиленовых каучуков (СКЭП). Однако научные исследования в области синтеза последних привели к созданию новых технологий производства, к которым, прежде всего, относятся полимеризация в газовой фазе и полимеризация в растворе с последующей дегазацией и с использованием металлоценового катализатора. Это позволило повысить качество полимера, при этом сократилась длительность производственного цикла и энергозатраты, что привело к снижению его себестоимости и расширению областей применения. Использование классических каталитических систем типа Циглера-Натта (алюминийорганическое соединение – соединения ванадия) в мире стремительно сокращается. В настоящее время в производстве, например, СКЭП и СКЭПТ применяют новые иницирующие системы с участием металлоценов и алюмоксанов.

Наиболее вероятным направлением модификации каталитической системы является введение цирконоцендихлорида вместе (или вместо) хлорида ванадила. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния цирконоцендихлорида (ЦРЦ) на процесс получения полипропилена. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица 1 – Данные по синтезу полипропилена с применением модифицированной системы Циглера – Натта

Условия полимеризации		Выход полимера через 4 ч., %	Молекулярная масса	Содержание триад изо-строения, %
Температура, °С	Соотношение $VOCl_3 : Al(C_4H_9)_3 : ЦРЦ$			
80	1 : 3 : 0	79	348 760	62
	0,7 : 3 : 0,3	68	313 850	66
	0,5 : 3 : 0,5	56	297 420	74
	0,3 : 3 : 0,7	52	288 640	77

Видно, что увеличение содержания цирконоцена вместе с $VOCl_3$ снижает выход полимера, при этом молекулярная масса несколько уменьшается. Но при этом существенно растёт содержание изо-тактических последовательностей в макромолекуле.

Т.о., цирконоцендихлорид может быть использован в составе каталитической системы для полимеризации олефинов; при этом молекулы получаемого полимера имеют более регулярное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-97037-а).

СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНОГО ФЕНАЦИЛДИМЕРКАПТАНА

С.А. Сардарова, С.Ф. Османова, В.М. Кязимов, Ф.А. Мамедов

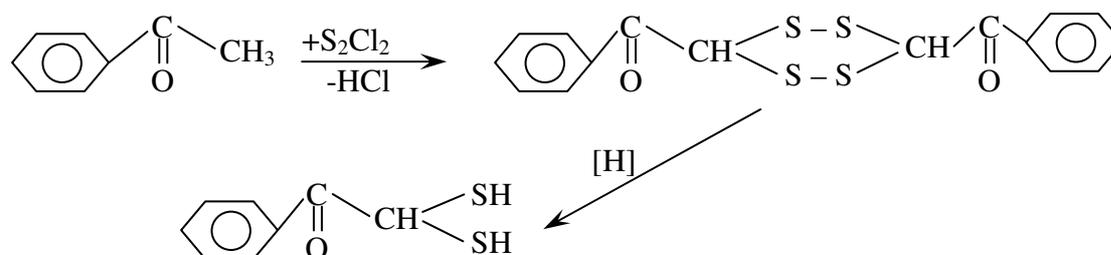
Институт Химии Присадок им.А.М.Кулиева НАН Азербайджана, Бююкшорское шоссе, 2062 кв., г. Баку, 1029, Азербайджан, e-mail:sabiya17@mail.ru

Одним из основных направлений органической химии является синтез новых соединений, содержащих в своем составе различные реакционноспособные функциональные группы, которые имеют широкий спектр синтетических и практических возможностей.

С этой целью, продолжая исследования, проведенные в этом направлении [1], нами синтезирован новый геминальный фенацилдимеркаптан на основе ацетофенона, содержащий две сульфгидрильные группы.

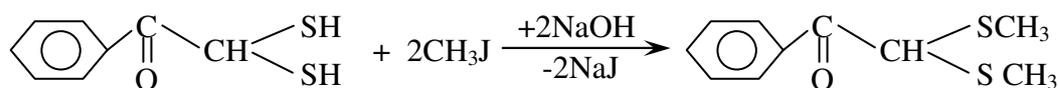
Геминальный фенацилдимеркаптан синтезирован с высоким выходом (85%), взаимодействием ацетофенона с моноклористой серой (мольное соотношение 1:1) при комнатной температуре по методике, описанной в литературе применительный фенолам [2], с последующим восстановлением полученного дисульфида цинком в присутствии соляной кислоты. Относительно мягкие условия этой реакции позволяют ввести в молекулу ацетофенона две меркаптогруппы и синтезировать геминальный фенацилдимеркаптан.

Схема реакции:



Перекристаллизацией из этилового спирта выделен целевой продукт, представляющий собой мелкокристаллический порошок желтого цвета стабильный при хранении. Строение соединения доказано ПМР 1H спектроскопическим методом.

Строение геминального фенацилдимеркаптана подтверждено также получением на его основе производного бис-(метилтио)-ацетофенона по схеме:



Строение полученного бис-(метилтио)-ацетофенона также подтверждено ПМР 1H спектром и рентгеноструктурным анализом.

Синтезированный геминальный фенацилдимеркаптан является ценным синтоном, который расширяет ассортимент различных химреактивов и продуктов малотоннажной химии, ввиду того, что в составе содержит несколько функциональных групп, а именно, карбонильную и две меркаптогруппы. Это в свою очередь дает возможность с использованием фенацилдимеркаптана в тонком органическом синтезе получать широкий круг соединений, которые могут найти применение в качестве фармацевтических препаратов, стабилизаторов к полимерам, добавок к смазочным маслам.

Литература

- Османова, С.Ф., Сардарова, С.А., Кязимов, В.М., Мамедов, Ф.А. Синтез некоторых S-замещенных производных фенацилмеркаптана. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Тез. докл. XXIII Межд. научн.-техн. конференции. Минск, 2010, с.59
- Общая органическая химия. Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса. М., Химия, 1983, 5, с.130.

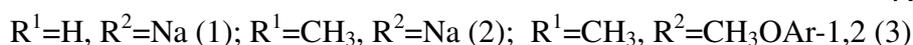
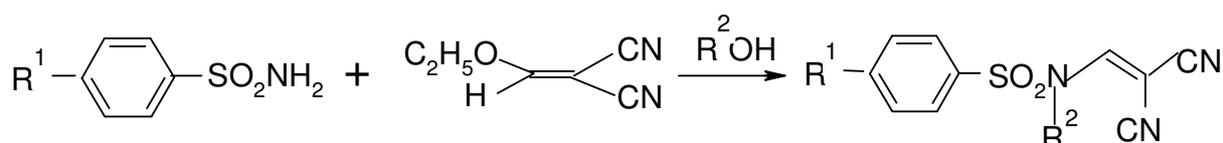
N-2,2-ДИЦИАНЭТИНИЛАРИЛСУЛЬФАМИДЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

В.М. Фарзалиев, Н.П. Ладохина, С.А. Мамедов

Институт химии присадок им. академика А.М.Кулиева НАН Азербайджана, Бейк-Шорское шоссе, квартал 2062, Баку, Аз 1029, Азербайджан, e-mail: nina62_62@mail.ru

Функциональнозамещенные гетарилсульфамиды постоянно находятся в центре внимания исследователей благодаря своим ценным свойствам, обуславливающих их применение в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия. Они также используются как гербициды, пестициды, антиоксиданты, ингибиторы коррозии металлов, присадки к смазочным маслам, топливам и смазкам. В связи с этим возникает острая необходимость создания новых структур и разработка доступных методов получения биполярных синтонов.

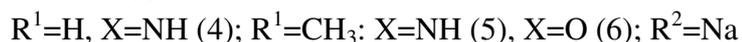
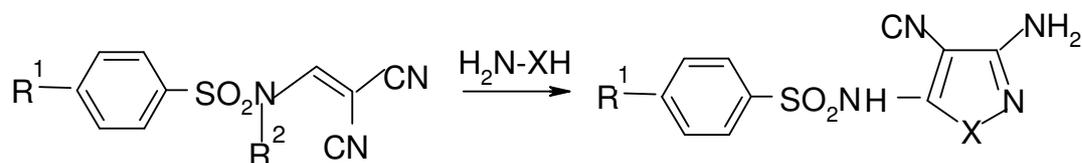
Дицианпроизводные сульфамидов – синтоны для получения гетероциклических соединений – были синтезированы нами реакцией арилсульфамидов с этоксиметиленмалондинитрилом в присутствии эквимолярного количества щелочи в растворе этанола:



Выход целевых продуктов (1-3) достаточно высок и составляет 70 – 78 %.

Данные ИК-спектров показывают неадекватность двух нитрильных групп в пространстве, что указывает на влияние электроноакцепторного фрагмента – сульфоновой группы. Поэтому при действии на них сероводорода превращению подвергается только одна нитрильная группа с образованием тиацетамида.

Полученные биполярные сульфамиды имеют сопряженные связи. Поэтому они синхронно вступают в реакцию с диполярофилами, образуя пиразолин-, оксазолин-, пириимидин- и другие гетарилсульфамиды:



Благодаря содержанию нитрильных и аминогрупп в составе полученных синтонов, их дальнейшим взаимодействием с различными 1,3-диполярофилами можно синтезировать труднодоступные сульфамиды с конденсированными циклами.

ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ “ЧЕРЕЗ ПРОСТРАНСТВО” В 5,5-ДИХЛОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННОМ 2-МЕТОКСИ-1,3-ДИАЗАЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. Г. Сафиуллина

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул.
Космонавтов, д.1, г. Уфа, 450062, Россия, e-mail: alinsafi1973@mail.ru

В ряде соединений, содержащих аксиально ориентированную СО-связь, заметнее проявляются взаимодействия орбиталей атомов “через пространство” [1]. Природа заместителей в каком-либо положении проявляет себя в различии орбитальных взаимодействий атомов скелета молекулы или заместителей (к примеру, метоксильный). Ранее [2] при помощи квантовохимических методов расчета был проведен орбитальный анализ замещенных 1,3-диоксациклоалканов.

Интерес с этой точки зрения представляет ряд 2,5,5-замещенных 1,3-диазанов, в частности 5,5-дихлорметилзамещенный 2-метокси-1,3-диазациклогексан.

Таблица - Отношение орбитального вклада к величине неорбитальных взаимодействий

Пары атомов		
12	24	1,530
1	20	2,000
11	15	2,080
11	21	2,390
15	21	2,630
11	23	2,750
9	19	3,140
2	18	4,930
9	20	5,850
10	19	7,000
4	25	8,000
22	25	17,900
2	12	20,500
2	16	20,500
12	23	31,700
23	24	34,300
16	25	69,500

Решение поставленной задачи было сведено к определению отношения орбитального вклада к величине неорбитальных (электростатических и стерических) взаимодействий для пар несвязанных атомов.

В таблице показаны результаты расчета отношения орбитального вклада к величине неорбитальных взаимодействий для рассматриваемой молекулы.

Механизм передачи орбитальных взаимодействий, стабилизирующих в той или иной степени данный конформер (*кресло a*) характеризуется орбиталями аксиальных и экваториальных связей цикла.

Литература

1. Salzner, U. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 986.
2. Сафиуллина, А. Г. Исследование конформационного состояния и диастереомерного состава 2- и 2,5,5-замещенных 1,3-диоксанов. – Уфа: изд-во “Реактив”, - 2009. – 172 С.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ СО И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ КАТАЛИЗЕ СИСТЕМОЙ Pd(OAc)₂ – PPh₃ – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ

Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, В.А. Аверьянов, А.С. Родионова, А.А. Воробьев

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
пр. Ленина, д.125, Тула, 300026, Россия, e-mail: pilgrim.tula.ru@gmail.com*

Гидрокарбалкоксилирование алкенов – перспективный способ получения сложных эфиров. В литературе имеются многочисленные данные о возможности получения этих продуктов гидрокарбалкоксилированием алкенов линейного строения состава C₆-C₉, а также циклогексена и стирола. Однако детали механизма реакции до сих пор уточняются. При этом важную информацию о механизме протекания реакции можно извлечь из кинетических данных, в частности, из эффективных энергий активации, но систематических кинетических исследований этих реакций в литературе представлено крайне мало. В данной работе представлены результаты систематических кинетических исследований влияния давления СО и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)₂ – PPh₃ – п-толуолсульфокислота (TsOH).

Кинетические эксперименты проводили в среде толуола. Пробы реакционной массы анализировали методом ГЖХ. Подробное описание методики кинетических экспериментов и анализа реакционной массы изложены в работе [1].

С целью исследования влияния давления СО и температуры на скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена было проведено пять серий экспериментов в диапазоне температур 353-383 К. Дифференцированием начальных участков кинетических кривых накопления эфира в реакционной массе были определены начальные скорости реакции.

В исследуемом температурном диапазоне выявлены экстремальные зависимости скорости реакции от давления СО. Полученные результаты интерпретированы каталитическим циклом, включающим в качестве интермедиатов гидрид-, алкил- и ацил-палладиевые комплексы катионного типа, и реакциями лигандного обмена, обуславливающими вывод части катализатора из активной формы. В результате проведенных кинетических исследований получено значение эффективной энергии активации, более чем в 2 раза превышающее значение эффективной энергии активации той же реакции при катализе системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – TsOH. На основании сравнения значений эффективных энергий активации в рамках существующих представлений в области реакций гидрокарбалкоксилирования алкенов при катализе соединениями палладия сделан вывод о различии структуры палладиевых комплексов каталитического цикла в зависимости от аниона предшественника катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31280-мол_а.

Литература

1. Nifant'ev, I.E., Batashev, S.A., Toloraya, S.A. et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 350, 64-68.

СИНТЕЗ ТРИЭТАНОЛАМИНА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

Е.Е. Сергеев, Л.Л. Макашкин

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, д.5,
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: evges@catalysis.ru

Триэтаноламин (ТЭА) широко применяется в лакокрасочной, сельскохозяйственной, нефтеперерабатывающей, цементной, металлообрабатывающей, текстильной, парфюмерно-косметической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Приоритетной задачей химиков-технологов малотоннажного производства является проведение органического синтеза ТЭА жидкофазным аммонолизом этиленоксида (схема) в проточном микроканальном реакторе вытеснения [1], состоящим из зоны смешения реагентов и области микроканальных модулей фото. 1 и 2.

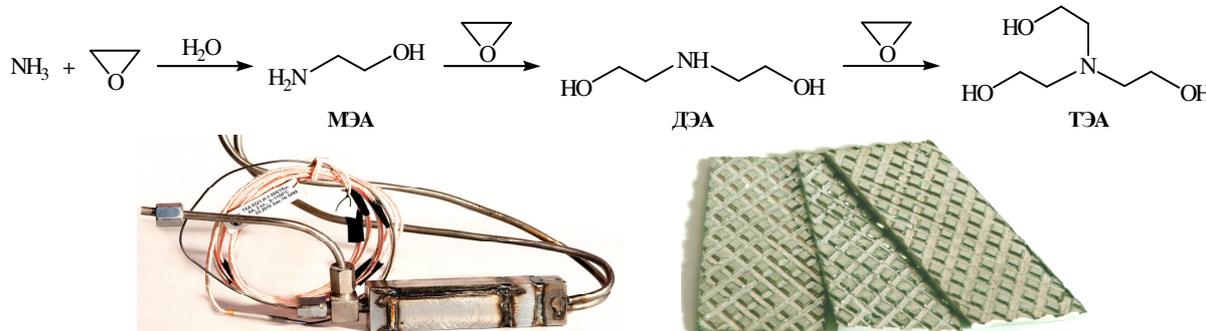


Фото. 1. Проточный реактор МРС-1 (прямоугольная призма размерам 22×22×87 мм) оснащенный термопарой, капиллярами подвода реагентов и отвода продуктов реакции, эффективный объем 5 см³, имеющий зону смешения реагентов и область с 12-ю микроканальными модулями.

Фото. 2. Микроканальные модули (размерам 50×15×1 мм), сетка микроканалов ромбической формы.

Синтез ТЭА осуществляли β-оксиэтилированием аммиака в присутствии 15% масс., каталитического количества воды [2], при избыточном давлении аргона 3-4 МПа в интервале температур от 70 до 180°C, варьируя соотношением мольных скоростей потоков исходных реагентов ~ 20, 40 и 80 ммоль/мин, что соответствует временам контакта – 3.33 мин, 1.67 мин и 0.83 мин., результаты представлены на рис. 1.

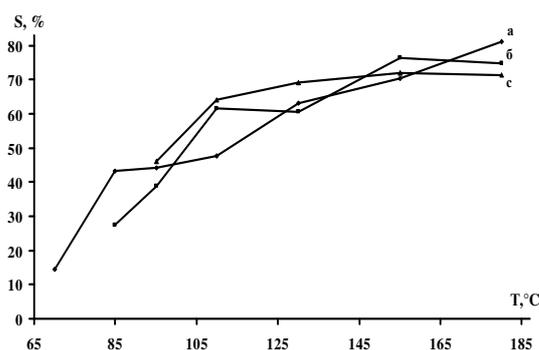


Рис. 1. Зависимость селективности (S) от температуры синтеза ТЭА при временах контакта: а – 3.33, б – 1.67 и с – 0.83 мин.

Получение ТЭА по «водной» технологии является энергоёмким процессом. С повышением температуры увеличивается селективность по ТЭА достигая выхода продукта до 85% масс., а конверсии до 95%. Выделение тепловой энергии экзотермической реакции сопряжено термоллизом ТЭА, ростом содержания полиэтаноламинов и высококипящих смолистых примесей увеличивающих показатель цветности по шкале (Хазена).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН (проект № 5.7.3).

Литература

- Боровинская Е.С., Решетиловский В.П. *Хим. пром.* **2008**, 5, 217-247.
- Pat. 6696610 US. Continuous preparation of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine / Peschel W., Hildebrandt A., Bebetaling B.; BASF AG. Publ. Feb. 24, 2004.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Т.В. Ганенко, А.П. Танцырев, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: Tantsyrev@iriokh.irk.ru*

Суперполяризуемость, высокоразвитая активная поверхность, каталитическая активность – с одной стороны и антимикробные и противовирусные свойства с другой обеспечивают значимость нанокompозитных материалов на основе нуль-валентного серебра для медицины, оптоэлектроники и нанофотоники и ряда других областей.

Нами разработаны новые (простые, доступные, эффективные) методы получения нанокompозитов серебра на основе арабиногалактана и его сульфо- и нитропроизводных.

Природный оптически активный полисахарид арабиногалактан (АГ), выделяемый из древесины лиственницы сибирской сочетает водорастворимость с уникальным комплексом биологических свойств, что выгодно отличает его от других природных макромолекул. Химически модифицированный – сульфатированный арабиногалактан (АГС) является потенциальным гепариноидом, а также самостоятельным антимикробным агентом [1]. Нитропроизводные арабиногалактана (АГН) с содержанием азота до 12% являются потенциальными вазодилаторами, наноструктурированными энергонасыщенными веществами со специальными режимами энерговыделения, пленко-, мембранообразователями и др.

Нами проведено исследование методик восстановления (химическое диспергирование частиц металлического серебра в полимерную матрицу с использованием в качестве восстановителя сольватной среды, микроволновое содействие, механоактивация) на конечные характеристики получаемых наноразмерных систем.

Стабилизирующее по отношению к наночастицам действие АГ, АГС и АГН отмечается в широком диапазоне соотношения АГ, АГС, АГН /AgNO₃ и дает нанокompозиты с содержанием серебра от 1.7 до 13.1%. Продукты, кроме АГН–Ag (12 % азота), являются водорастворимыми и длительное время не меняют физические свойства.

Полученные данные демонстрируют перспективы развития нового направления химии арабиногалактана и его производных, непосредственно связанного с созданием функциональных наноразмерных материалов. Несомненным преимуществом создаваемых нанокompозитов будет синергизм свойств модифицированной природной полисахаридной матрицы и наноразмерного ядра, что позволит реализовать новые подходы к синтезу наноматериалов с комплексом заданных свойств.

Литература

1. Ганенко Т.В., Костыро Я.А., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А., Фадеева Т.В., Верещагина С.А., Корякина Л.Б. Патент РФ 2462254. **2012**.

2. Shurygina I.A., Sukhov B.G., Vadeeva T.V., Umanets V.A., Shurygin M.G., Ganenko T.V., Kostyroya.A., Grigoriev E.G., Trofimov B.A. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. **2011**, 7, 827-833.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-90433-Укр_a), СО РАН (проекты СО РАН № 85, 134, междисциплинарный проект СО РАН и Монгольской АН и Министерства образования, культуры и науки Монголии № 4)

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ АРИЛГИДРАЗОНОВ БИФЕНИЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.В. Юрачка, Л.И. Южик, В.А. Тарасевич, В.К. Ольховик

*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси
Беларусь, 220141, Минск, ул.Скорины, 36;
e-mail: uozh@ichnm.basnet.by*

В последние годы в органической химии наблюдается интенсивное развитие новых методов активации химических реакций. Одним из таких типов воздействий является микроволновое излучение, применение которого способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объёмный нагрев жидких и твёрдых образцов. Применение микроволнового излучения в некоторых случаях способствует проведению реакций в таких условиях, например водной среде, которые не протекают при обычных условиях.

Известно, что арилгидразоны, используются для получения лекарственных препаратов [1], в качестве лигандов в комплексах с металлами [2], промежуточных продуктов в синтезах биоактивных гетероциклических соединений [3]. Большинство из описанных в литературе методов синтеза арилгидразонов включают в качестве растворителя метанол или этанол и кипячение реакционных смесей в течение 16-24 часов [4].

В работе нами было изучено влияние микроволнового излучения на скорость протекания реакции получения замещённых арилгидразонов бифенил-4-карбоновой кислоты в водной среде.

Гидразид бифенил-4-карбоновой кислоты с количественным выходом получали реакцией гидразиолиза метилового эфира бифенил-4-карбоновой кислоты по известной методике [5]. Реакцию конденсации гидразида бифенил-4-карбоновой кислоты и соответствующего замещённого бензальдегида, проводили в водной среде в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 в микроволновом реакторе Monowave 300, производства компании Anton Paar GmbH. Время реакции - 30 минут, температура $-120^\circ C$. Мощность микроволнового излучения изменялась от 850 Вт в начале реакции, до 3-4 Вт при достижении температуры $120^\circ C$ (за 7-10 секунд). Замещённые бензальдегиды содержали заместители, проявляющие $-I, +M$ эффекты (OH, OCH_3 , Cl, Br), и $-I, -M$ эффекты (NO_2).

Были получены следующие соединения: N-[4-гидроксибензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[2,4-дигидроксибензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[2,4-диметоксибензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[3-гидрокси-4-метоксибензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[4-гидрокси-3-метоксибензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[4-хлорбензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[4-бромбензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N-[3-нитробензилиден]-бифенил-4-карбогидразид; N,N'-бис[4-нитробензилиден]-бифенил-4,4'-дикарбогидразид.

Строение полученных продуктов было подтверждено методами 1H ЯМР - спектроскопии, ИК – спектроскопии. Выходы продуктов составляли 84-95% и не зависели от положения и природы заместителей в ароматическом кольце бензальдегида, что согласуется с предложенным механизмом данной реакции [4].

Установлено, что без наложения микроволнового излучения аналогичные выходы могут быть достигнуты только при кипячении реакционных смесей в течение 10-12 часов.

1. Rollas S., Küçüküzgel S.G.// *Molecules*. 2007. №12. P. 1910.
2. Ricardo F.F. Costa, Anayive P. et al// *Journal of Coordination Chemistry*. 2005. Vol. 58, No. 15. P. 1307.
3. Salgin-Goksen U., Gokhan-Kelekci N., Gektas O. et al// *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2007. Vol. 15. P. 5738.
4. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. 1974, М. Наука, 415 с.
5. Адамс Р. Органические реакции. 1951, М. Сборник 3, с.322-426.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ КАК ОСНОВА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЗАКАЛОЧНЫХ СРЕД

А.Ю. Федорин^{а)}, П.А. Подкуйко, Л.Я. Царик^{б)}

^{а)} Центр внедрения технологий «Инноком», мкр-н Университетский, 16, 30, г. Иркутск, 664082, Россия, e-mail: info@innocom.ru

^{б)} Иркутский государственный университет, Химический факультет, ул. К. Маркса, 1, г. Иркутск, 664003

Одним из существенных недостатков закалочных сред, включающие низкомолекулярные соединения, является высокая коррозионная активность. Известные закалочные среды на основе полиакрилатов железа имеют низкие нижние пределы их содержания 0,01 мас.%, что практически соответствует охлаждающим свойствам воды. Кроме того, они содержат хлористый натрий, что также увеличивает коррозионную активность среды и вызывает коагуляцию полимера.

Предложены простые методы получения натрийсодержащих биметаллических солей (БМС) полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой кислот (ПМАК), содержащие металлы 1, 2, 7, 8, 13 и 14 групп химических элементов [1]. Всего получено и охарактеризовано около 200 БМС. По данным элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии определены составы и строение БМС.

Соотношение различных звеньев в БМС следующее: содержащих первичный металл составляет 0,06-0,37 мол% и мало отличаются для ПАК и ПМАК, натрийсодержащих — 35-44 мол%, а звеньев со свободной карбоксильной группой — 10-28 мол%.

В процессе образования БМС ПАК и ПМАК формируются солевые структуры, в которых ион металла координирован с двумя атомами кислорода, включая свободные карбоксильные группы. В ИК-спектрах таких БМС отсутствуют полосы поглощения, характерные для СООН-групп.

Установлено, что закалочные среды, содержащие низкомолекулярные добавки, в отличие от БМС являются менее эффективными, хотя содержание звеньев с первичным металлом БМС составляет менее 1 мол%. При закалке в одинаковых условиях в средах, включающих низкомолекулярные соединения, и на основе БМС твердость изделий у последних выше на 3-7%. Таким образом, использование БМС ПАК и ПМАК в качестве основы закалочных сред позволяет полностью отказаться от использования низкомолекулярных добавок, исключить коррозионную активность среды и повысить качество изделий. Комбинацией БМС можно варьировать свойства и характеристики закалочных сред для закалки изделий разных типов и марок сталей.

Все полученные БМС являются водрастворимыми и проявляют полиэлектролитные свойства. По данным термогравиметрии БМС устойчивы в диапазоне 390-490°C.

Для получения опытных образцов продуктов на основе биметаллических солей ПАК и ПМАК собрана экспериментальная лабораторная установка. Опытная продукция выпускается и поставляется заказчику в виде концентрата.

Синтез и применение БМС ПАК и ПМАК запатентованы. Заинтересованным организациям может быть осуществлен трансфер технологий.

Литература

1. Подкуйко П.А., Царик Л.Я., Зайцев Н.В. *Хим. пром-ть.*, 2004, Т. 81, 1, 99-102.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДИХРОИЗМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЗОПРОИЗВОДНОГО ГИДРОКСИБЕНЗОАТА НАТРИЯ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ж.Д. Чапланова, А.А. Муравский, В.Е. Агабеков, А.И. Мацур, Е.Г. Грачева

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, г. Минск, 22014, Беларусь, e-mail: mixa@ichnm.basnet.by*

Дихроичные азокрасители широко используются в технологии производства разнообразных поляризационно-оптических элементов и устройств. Под действием поляризованного света в пленках азокрасителей возникает фотоиндуцированная оптическая анизотропия [1].

Разработаны методики формирования одно- и многослойных пленок на основе нового водорастворимого красителя – диазопроизводного гидроксibenзоата натрия (FtF), изучено влияние условий получения пленок на их поляризационно-спектральные свойства, исследована морфология пленок и их устойчивость к облучению. Многослойные пленки на основе FtF получали из растворов красителя и полиметилметакрилата (ПММА) чередующимся послойным осаждением на подложку методом центрифугирования. Для изучения фотоиндуцированной оптической анизотропии пленки облучали линейно поляризованным светом (синий светодиод с $\lambda=450$ нм, $I=15$ мВт/см²). Оптические свойства пленок FtF, сформированных из водных растворов, существенно зависят от наличия в них следов воды. Так, пленка, высушенная при 95 °С, анизотропна в исходном состоянии и не чувствительна к облучению поляризованным светом, в то время как пленка, высушенная при 130 °С, в исходном состоянии проявляет незначительный дихроизм и поляризуется при облучении. Для улучшения совместимости анизотропного (FtF) и изотропного (ПММА) слоев пленку FtF формировали из 5 %-ного водного раствора поливинилпирролидона (ПВП), содержащего 0,5 % красителя. Дихроизм поглощения FtF в матрице ПВП носит обратимый характер и после прекращения облучения дихроичное отношение ($DO=A_{\perp}/A_{\parallel}$, где A_{\perp} и A_{\parallel} – поглощение линейно поляризованного света зондирующего излучения в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно поляризации экспонирующего излучения, соответственно) возвращается к первоначальному значению.

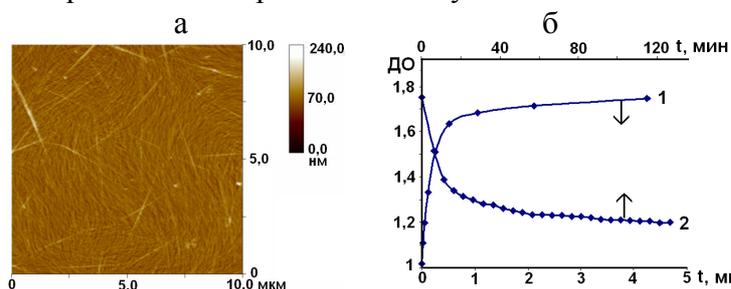


Рис. 1. а – АСМ-изображение топологии поверхности пленки FtF на подложке из монокристаллического кремния; б – кинетика изменения ДО композиционной пленки FtF(ПВП) при облучении (1) и в темновом процессе (2)

Поглощение многослойных композиционных пленок FtF (ПВП) / ПММА линейно зависит от числа слоев красителя, что позволяет формировать анизотропные тонкопленочные материалы с заданными оптическими свойствами.

Литература

1. Муравский А.А., Агабеков В.Е., Малашко П.М., Мацур А.И. Проблемы физики, математики и техники. **2010**, 2(3), 68-74.

ТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ МИКРОВОЛН

С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова, В.А. Мазурин

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: reaktiv2003@mail.ru*

Микроволновое излучение (СВЧ-излучение) – это электромагнитное излучение частотой 300 ГГц–300 МГц. Впервые его начали использовать в системах радиолокации и радионавигации в 30-е годы прошлого века. Оттуда оно сделало неожиданный скачок в пищевое производство и пришло в наш быт в виде микроволновых печей.

В настоящее время область применения этой части электромагнитного спектра значительно расширилась. Кроме радиолокационных установок, ее используют в системах мобильной связи, спутникового телевидения, в приборах для исследования космического пространства и т.д., а также в промышленных процессах, где микроволновое излучение является источником энергии для нагрева, сушки, стерилизации материалов и др. Являясь экономически эффективными, эти технологии являются оправданными и с экологической точки зрения.

Так, к большим достоинствам микроволнового нагрева следует отнести высокий КПД преобразования энергии излучения в тепло (по оценкам специалистов, близкий к 100%, т.к. тепловые потери при этом практически отсутствуют).

Микроволновые технологии являются особенно актуальными для малотоннажных производств, поскольку существует ряд технологических сложностей при обработке значительных объемов сырья и материалов.

С 1986 г. микроволновый нагрев используется как эффективный источник энергии для ускорения реакций органического синтеза [1].

Особую перспективу микроволновый нагрев имеет в агропромышленном комплексе, где одним из направлений его использования является обеззараживание семян против фитопатогенов, при этом исключается использование ядохимикатов и в то же время повышается всхожесть семян.

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете разработан ряд уникальных технологий и аппаратов с использованием микроволн в качестве источника энергии. Они используются в процессах сушки и грунтоукрепления в местах прокладки трубопроводов, что исключают использование топлива, значительно ускоряет процесс и позволяют вести его как в стационарном режиме, так и непосредственно на местах [2]. Разработана технология для переработки углеводородсодержащих отходов нефтепереработки и нефтехимии, хранимых на полигонах, благодаря которой из отходов получают дополнительное сырье и одновременно решается проблема их утилизации. В ряде процессов нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии использование микроволнового излучения также оказалось весьма эффективным [3].

Литература

- 1 Шавшукова С., Злотский С. Использование микроволнового излучения в органическом синтезе.– Berlin: Lambert Academic Publishing, 2011.– 85 с.
2. Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавшукова С. Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов.– М.: Химия, 2003.– 220 с.
3. Рахманкулов, Д. Л., Шавшукова, С. Ю., Бикбулатов, И. Х., Даминев, Р. Р. *Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. **2008**, ЛП, 4, 136–141

Авторский указатель

Абакшонок А.В.	63, 64	Королева Е.В.	75	Постников П.С.	33, 41, 54, 59
Абзаева К.А.	61	Костыро Я.А.	27	Потапов В.А.	15, 49, 52
Аверьянов В.А.	90	Котов А.Д.	58, 65	Поткин В.И.	10, 23, 36
Агабеков В.Е.	9, 63, 64, 76, 95	Крахалева Н.В.	48	Прозорова Г.Ф.	40, 45, 55
Айзина Ю.А.	36	Кудрявцева Е.П.	73	Проказников М.А.	58
Александрова Г.П.	37	Кузнецов В.А.	43	Прокопчук Н.Р.	70
Алмодарресие Х.А.	63, 64	Кузнецова Г.А.	44	Прохорова П.Е.	19
Амелина А.Е.	65	Кузнецова Н.П.	40, 45, 55	Процук Н.И.	22
Амосова С.В.	15, 34, 49, 52	Кулагина М.А.	46	Пузин Ю.И.	85, 86
Антонова Е.А.	58	Кулиева Т.А.	66	Родин М.М.	84
Ахмедов Р.М.	66	Кульчицкий В.А.	10	Родионова А.С.	90
Бабаев Н.Р.	8	Кутунова К.В.	47, 54	Розенцвейг И.Б.	20, 36
Бабкин В.А.	14, 31	Кязим-заде А.К.	80	Романенко А.В.	46
Базлов Д.А.	58	Кязимов В.М.	81, 87	Рудякова Е.В.	28, 56, 57
Басенко С.В.	67	Ладохина Н.П.	88	Рыкунова Ю.И.	52
Баташев С.А.	90	Латыпова Ф.Н.	77	Рябенко Е.А.	25
Бей М.П.	68	Левковская Г.Г.	10, 20, 28, 36, 56, 57	Садовская Н.Ю.	72
Бидусенко И.А.	22	Лесничая М.В.	37	Сакович Г.В.	69
Бильдюкевич А.В.	82, 83	Мазурин В.А.	96	Самульцев Д.О.	28
Блохина Л.И.	72	Мазяр И.В.	45	Сардарова С.А.	81, 87
Болгова Ю.И.	38	Майляя А.А.	67	Сафуллина А.Г.	89
Болдырев В.В.	29	Макарашин Л.Л.	91	Сафронова Л.П.	29
Бумагин Н.А.	10	Макруш Ю.В.	75	Севостьянова Н.Т.	90
Василевский Д.А.	23	Малков Ю.А.	14	Сергеев Е.Е.	91
Василевский С.Ф.	12	Мальгин А.А.	78	Сидоренко А.Ю.	9
Василишин М.С.	69	Мальшева С.Ф.	26	Симонов П.А.	46
Вильданов Ф.Ш.	76, 77	Мамедов С.А.	88	Смирнов И.В.	41
Винглинская Е.И.	70	Мамедов Ф.А.	81, 87	Собенина Л.Н.	51, 53
Власова Н.Н.	32	Мамедова А.Х.	80	Солдатенко А.С.	67
Волков П.А.	65	Мамедова П.Ш.	8	Солтанова З.Г.	8
Воробьев А.А.	90	Мамедова Р.А.	80	Станкевич В.К.	7, 24, 27
Воронков М.Г.	32, 38, 39, 44, 61, 62, 67	Матвеев Ю.В.	79	Степанов А.А.	12
Высоцкая О.В.	42	Мацур А.И.	95	Столповская Е.В.	31
Гадилов А.А.	80	Медведева А.С.	29	Султанова С.К.	8
Галанов А.И.	59	Медведева Е.Н.	14	Сургутская Н.С.	59
Галиновский Н.А.	23	Михалева А.И.	22, 51, 53	Сухов Б.Г.	16, 29, 37, 71, 92
Ганенко Т.В.	29, 71, 92	Мирскова А.Н.	20	Сысолятин С.В.	11
Гафуров М.А.	85, 86	Моржерин Ю.Ю.	19	Танцырев А.П.	92
Глухарева Т.В.	19	Морозова М.А.	48	Тарасевич В.А.	93
Глушко В.Н.	72	Муравский А.А.	95	Тимофеева Е.Н.	38, 44
Гоготов А.Ф.	24	Мурашко Т.О.	41	Томилин Д.Н.	51
Головченко Л.А.	23	Мусалов М.В.	15, 49	Трофимов Б.А.	7, 16, 17, 22, 26, 27, 34, 37, 42, 51, 71, 92
Грачева Е.Г.	95	Мусалова М.В.	15, 49	Трофимова Н.Н.	31
Гребнева Е.А.	38, 39	Мызь С.А.	29	Трофимова О.М.	38, 39
Гринберг Е.Е.	25, 65	Нагиев Я.М.	66	Трусова М.Е.	33, 54
Грищенко Л.А.	37	Нагиева Э.А.	80	Удалова Е.А.	96
Гуляева Е.В.	73	Немцев А.О.	41	Ушакова И.В.	60
Гусак К.Н.	75	Никитин А.Я.	10	Фарзалиев В.М.	8, 88
Гусарова Н.К.	26, 42	Никонов А.Ю.	50	Федорин А.Ю.	94
Гусельникова О.А.	74	Оборина Е.Н.	32	Фетисова Т.С.	84
Дерновая Е.С.	84	Ольховик В.К.	23, 30, 79, 93	Филиппов А.С.	52
До Тьем Тай	24	Опарина Л.А.	17, 42	Царик Л.Я.	94
Дорофеев И.А.	62	Орлов В.Ю.	58	Цирульникова Н.В.	84
Емельянов А.И.	40, 45, 55	Османова С.Ф.	81, 87	Чаньшев Р.Р.	77
Емельянова О.Н.	73	Островский В.А.	18	Чапланова Ж.Д.	95
Еремин А.Н.	63, 64	Остроухова Л.А.	14	Шавшукова С.Ю.	96
Ермакова Т.Г.	40, 45, 55	Пай З.П.	13	Шагун Л.Г.	62
Живетьева С.А.	15, 49	Панов В.А.	15, 49	Шахаб С.Н.	64
Жилицкая Л.В.	61, 62	Пап А.А.	79	Шахтштейндер Т.П.	29
Иванов А.А.	41	Пармон В.Н.	13	Шкурченко И.В.	49
Иванов О.С.	69	Паршина Л.Н.	17	Шмидт Е.Ю.	22
Игнатович Ж.В.	75	Пензик М.В.	52	Шульц А.М.	72
Исламова Р.М.	85	Пестов А.В.	43	Шутова А.Л.	70
Калечиц Г.В.	30	Петрова О.В.	51, 53	Ювченко А.П.	68
Калинина Т.А.	19	Петрова О.В.	51, 53	Южик Л.И.	93
Каницкая Л.В.	24	Петунин П.В.	54	Юрачка В.В.	93
Карпинчик Е.В.	76	Пикуцкая Е.С.	82	Ярош Н.О.	61, 62
Карпов А.Г.	69	Плиско Т.В.	83	Ятлук Ю.Г.	43
Колыванов Н.А.	42	Подкуйко П.А.	94		
Коньшина Т.М.	29	Подмарева О.Н.	84		
Коржова С.А.	55	Подсвалова З.Б.	69		
		Поздняков А.С.	40, 45, 55		
		Попов А.В.	56, 57		

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ

<i>Б.А. Трофимов, В.К. Станкевич</i> ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО СО РАН.....	7
<i>В.М. Фарзалиев, П.Ш. Мамедова, Н.Р. Бабаев, З.Г. Солтанова, С.К. Султанова</i> ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИМИКРОБНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМ ЖИДКОСТЯМ.....	8
<i>В.Е. Агабеков, А.Ю. Сидоренко</i> ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ.....	9
<i>В.И. Поткин, Г.Г. Левковская, А.Я. Никитин, Н.А. Бумагин, В.А. Кульчицкий</i> ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ИЗОКСАЗОЛЫ И ИЗОТИАЗОЛЫ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ.....	10
<i>Сысолятин С.В.</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ.....	11
<i>С.Ф. Василевский, А.А. Степанов</i> МАЛОТОННАЖНОЕ ПРОИЗВОДСТВО п-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА.....	12
<i>З.П. Пай, В.Н. Пармон</i> ВОСТРЕБОВАННЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ПРОДУКТЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	13
<i>В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Е.Н. Медведева, Ю.А. Малков</i> БИО-РЕФАЙНИНГ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ.....	14
<i>В.А. Потапов, М.В. Мусалов, М.В. Мусалова, В.А. Панов, С.А. Живетьева, С.В. Амосова</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОДУКТЫ НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.....	15
<i>Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов</i> МНОГОЦЕЛЕВЫЕ БИОПОЛИМЕРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ.....	16
<i>Л.Н. Паришина, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов</i> НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНА.....	17
<i>В.А. Островский</i> ГИБКИЕ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ.....	18

<i>Ю.Ю. Моржерин, Т.В. Глухарева, Т.А. Калинина, П.Е. Прохорова</i> НОВЫЕ ГЕРБИЦИДЫ, ФУНГИЦИДЫ И РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА	19
---	----

<i>И.Б. Розенцвейг, Г.Г. Левковская, А.Н. Мирскова</i> ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СУЛЬФОАМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ.....	20
---	----

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

<i>Е.Ю. Шмидт, И.А. Бидусенко, Н.И. Процук, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ.....	22
--	----

<i>Д.А. Василевский, Н.А. Галиновский, Л.А. Головченко, В.И. Поткин, В.К. Ольховик</i> НОВЫЙ ФУНГИЦИД С НИЗКОЙ ФИТОТОКСИЧНОСТЬЮ.....	23
---	----

<i>А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, Л.В. Каницкая, В.К. Станкевич</i> СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КАК ОБЪЕКТ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В РОССИИ.....	24
---	----

<i>Е.Е. Гринберг, Е.А. Рябенко</i> СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА РЕАКТИВОВ И МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В РОССИИ.....	25
---	----

<i>Н.К. Гусарова, С.Ф. Мальшева, Б.А. Трофимов</i> НОВЫЙ БЕСХЛОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФИНОВ И ФОСФИНОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА.....	26
---	----

<i>Я.А. Костыро, В.К. Станкевич, Б.А. Трофимов</i> ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИИ АГСУЛАР® ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ.....	27
--	----

<i>Г.Г. Левковская, Е.В. Рудякова, Д.О. Самульцев</i> ХИМИЯ 3-АЛКЕНИЛПИРАЗОЛОВ. НАСТОЯЩЕЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ.....	28
---	----

<i>А.С. Медведева, Л.П. Сафронова, Б.Г. Сухов, Т.В. Ганенко, Т.П. Шахтинейдер, С.А. Мызь, В.В. Болдырев, Т.М. Коньшина</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОНЬЮГАТЫ ПИРОКСИКАМА С ПОЛИСАХАРИДАМИ.....	29
--	----

<i>В.К. Ольховик, Г.В. Калечиц</i> СИНТЕЗ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИФЕНИЛ-4,4'- ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ.....	30
---	----

<i>Е.В. Столповская, Н.Н. Трофимова, В.А. Бабкин</i> ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Zn^{2+} и Cu^{2+} С (+)-ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ.....	31
---	----

<i>Е.Н. Оборина, Н.Н. Власова, М.Г. Воронков</i> КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И	
--	--

ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ.....	32
<i>М.Е. Трусова, П.С. Постников</i>	
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЛИ ДИАЗОНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ: СТРУКТУРА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.....	33
<i>С.В. Амосова, Б.А. Трофимов</i>	
ДИВИНИЛСУЛЬФИД – МНОГОПЛАНОВЫЙ ПОЛУПРОДУКТ СОВРЕМЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ.....	34
ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ	
<i>Ю.А. Айзина, И.Б. Розенцвейг, В.И. Поткин, Г.Г. Левковская</i>	
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОРЕАКЦИОННОГО 2-МЕТИЛ-N-(2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛИДЕН)БЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДА.....	36
<i>Г.П. Александрова, М. В. Лесничая, Л.А. Грищенко, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов</i>	
ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АНТИИНФЕКЦИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА.....	37
<i>Ю.И. Болгова, Е.А. Гребнева, Е.Н. Тимофеева, О.М. Трофимова, М.Г. Воронков</i>	
БОРАТРАН КАК ПРЕКУРСОР СИЛАТРАНОВ.....	38
<i>Е.А. Гребнева, О.М. Трофимова, М.Г. Воронков</i>	
ФЕНИЛТРИФТОРСИЛАН КАК ОРИГИНАЛЬНЫЙ И ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ В ОРГАНИЧЕСКОМ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.....	39
<i>А.И. Емельянов, А.С. Поздняков, Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова, Г.Ф. Прозорова</i>	
СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ.....	40
<i>А.А. Иванов, П.С. Постников, И.В. Смирнов, Т.О. Мурашко, А.О. Немцев</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРА-ДИУРЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АНАЛОГОВ АРБУТИНА.....	41
<i>Л.А. Опарина, Н.А. Колыванов, О.В. Высоцкая, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов</i>	
ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АРИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНА И ФЕНОЛОВ В СИСТЕМЕ КОН/ДМСО.....	42
<i>В.А. Кузнецов, А.В. Пестов, Ю.Г. Ятлук</i>	
НОВЫЙ БЕЗФОСГЕННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ.....	43
<i>Г.А. Кузнецова, Е.Н. Тимофеева, М.Г. Воронков</i>	
РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБИЛ(ТРИХЛОР)- И ГИДРОКАРБИЛ(ТРИАЛКОКСИ)СИЛАНОВ С ГАЛОГЕНПРОТАТРАНАМИ.....	44
<i>Г.Ф. Прозорова, Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова, А.С. Поздняков, А.И. Емельянов, И.В. Мазяр</i>	
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА	45
<i>М.А. Кулагина, П.А. Симонов, А.В. Романенко</i>	
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ	

КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА.....	46
<i>К.В. Кутонова</i> РЕАКЦИЯ MATSUDA-НЕСК В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ.....	47
<i>М.А. Морозова, Н.В. Крахалева</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ С-С СВЯЗЕЙ В ОТСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	48
<i>М.В. Мусалов, М.В. Мусалова, В.А. Панов, С.А. Живетьева, И.В. Шкурченко, С.В. Амосова, В.А. Потапов</i> ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СЕЛЕН- И ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНОВ.....	49
<i>А.Ю. Никонов</i> N-[ХЛОР(ДИОРГАНИЛ)СИЛИЛ]АНИЛИНЫ – СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ.....	50
<i>Д.Н. Томилин, О.В. Петрова, Л.Н. Собенина, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов</i> СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И АЦЕТИЛЕНА В СИСТЕМЕ KOH–H ₂ O–DMCO.....	51
<i>М.В. Пензик, А.С. Филиппов, Ю.И. Рыкунова, В.А. Потапов, С.В. Амосова</i> СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ 2-ГАЛОГЕНМЕТИЛ-1,3-ТИАСЕЛЕНОЛОВ – ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА К ДИВИНИЛСУЛЬФИДУ.....	52
<i>А.И. Михалева, О.В. Петрова, Л.Н. Собенина</i> N-ВИНИЛ-2-ФЕНИЛПИРРОЛЫ: УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СИНТЕЗ ИЗ ОКСИМОВ И АЦЕТИЛЕНА.....	53
<i>П.В. Петунин, К.В. Кутонова, П.С. Постников, М.Е. Трусова</i> НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В РЕАКЦИЯХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ С-Н СВЯЗЕЙ.....	54
<i>Г.Ф. Прозорова, А.С. Поздняков, А.И. Емельянов, С.А. Коржова, Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова</i> ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ.....	55
<i>Г.Г. Левковская, Е.В. Рудякова, А.В. Попов</i> СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 1,1-ДИХЛОРАЛКИЛ-β- ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ.....	56
<i>Е.В. Рудякова, А.В. Попов, Г.Г. Левковская</i> НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ 3-(2-АРИЛСУЛЬФАНИЛ)АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ.....	57
<i>М.А. Проказников, А.Д. Котов, В.Ю. Орлов, Д.А. Базлов, Е.А. Антонова</i> СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НИТРОАРЕНОВ.....	58

<i>Н.С. Сургутская, П.С. Постников, А.И. Галанов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ ЖЕЛЕЗА, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДОМ.....	59
<i>И. В. Ушакова</i> N-БЕНЗИЛ-N-(2-ФЕНИЛЭТЕНИЛ)ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИД.....	60
<i>К.А. Абзаева, Л.В. Жилицкая, Н.О. Ярош, М.Г. Воронков</i> ИННОВАЦИОННАЯ РАЗРАБОТКА НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.....	61
<i>Н.О. Ярош, Л.Г. Шагун, Л.В. Жилицкая, И.А. Дорофеев, М.Г. Воронков</i> СОЗДАНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ИОДКЕТОНОВ.....	62
<i>А.В. Абакшинок, Х.А. Алмодарресие, А.Н. Еремин, В.Е. Агабеков</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ZnO.....	63
<i>Х.А. Алмодарресие, А.В. Абакшинок, С.Н. Шахаб, В.Е. Агабеков, А.Н. Еремин</i> ПОЛИВИНИЛСПИРТОВАЯ ПЛЕНКА, СОДЕРЖАЩАЯ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА.....	64
<i>Е.Е. Гринберг, А.Е. Амелина, Д.В. Котов, П.А. Волков</i> СИНТЕЗ ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ АЛКОКСОТЕХНОЛОГИИ.....	65
<i>Р.М. Ахмедов, Я.М. Нагиев, Т.А. Кулиева</i> ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АДДУКТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ.....	66
<i>М.Г. Воронков, С.В. Басенко, А.С. Солдатенко, А.А. Майлян</i> ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СИММЕТРИЧНЫХ α, ω -ДИ- И ТЕТРАХЛОРОГАНИЛДИСИЛОКСАНОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ СИЛОКСАНОВ И СИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	67
<i>М.П. Бей, А.П. Ювченко</i> СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ И ЦИТРАКОНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТ.....	68
<i>М.С. Василишин, Г.В. Сакович, З.Б. Подсевалова, А.Г. Карпов, О.С. Иванов</i> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СУШКИ ФАРМАКОПЕЙНОГО АМИНАЛОНА.....	69
<i>Е.И. Винглинская, Н.Р. Прокопчук, А.Л. Шутова</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ТАЛЛОВОГО МАСЛА) ДЛЯ СИНТЕЗА АЛКИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ.....	70
<i>Т.В. Ганенко, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов</i> СИНТЕЗ НИТРОЭФИРОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА.....	71

<i>В.Н. Глушко, Л.И. Блохина, Н.Ю. Садовская, А.М. Шульц</i> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРАУН-ЭФИРОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ИХ СИНТЕЗА.....	72
<i>Е.В. Гуляева, О.Н. Емельянова, Е.П. Кудрявцева</i> ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ.....	73
<i>О.А. Гусельникова</i> АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА.....	74
<i>Ж.В. Игнатович, Ю.В. Макруш, Е.В. Королева, К.Н. Гусак</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ БОРГИДРИДНЫХ РЕАГЕНТОВ В ВОССТАНОВЛЕНИИ ИМИНОВ.....	75
<i>Е.В. Карпинчик, Ф.Ш. Вильданов, В.Е. Агабеков</i> ВОЛОКНИСТЫЕ ОТХОДЫ ТЕКСТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ.....	76
<i>Ф.Н. Латыпова, Р.Р. Чанышев, Ф.Ш. Вильданов</i> ГИДРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ.....	77
<i>А.А. Малыгин</i> ПЕРСПЕКТИВЫ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ	78
<i>Ю.В. Матвеевко, А.А. Пап, В.К. Ольховик</i> СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСЫ ХЛОРХРОМАТА ПИРИДИНИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ.....	79
<i>А.К. Кязим-заде, Э.А. Нагиева, А.Х. Мамедова, Р.А. Мамедова, А.А. Гадиров</i> АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛКИЛФЕНОЛЯТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ.....	80
<i>С.Ф. Османова, С.А. Сардарова, В.М. Кязимов, Ф.А. Мамедов</i> СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНОГО ФЕНАЦИЛДИМЕРКАПТАНА.....	81
<i>Е.С. Пикуцкая, А.В. Бильдюкевич</i> МОДИФИКАЦИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.....	82
<i>Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич</i> ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	83
<i>Н.В. Цирульникова, О.Н. Подмарева, Е.С. Дерновая, Т.С. Фетисова, М.М. Родин</i> СОЗДАНИЕ АССОРТИМЕНТА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ В РЯДУ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ.....	84
<i>Ю.И. Пузин, Р.М. Исламова, М.А. Гафуров</i>	

МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	85
<i>Ю.И. Пузин, М.А. Гафуров</i> ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИД В СОСТАВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	86
<i>С.А. Сардарова, С.Ф. Османова, В.М. Кязимов, Ф.А. Мамедов</i> СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНОГО ФЕНАЦИЛДИМЕРКАПТАНА.....	87
<i>В.М. Фарзалиев, Н.П. Ладохина, С.А. Мамедов</i> N-2,2-ДИЦИАНЭТИНИЛАРИЛСУЛЬФАМИДЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТАРИЛСУЛЬФАМИДОВ.....	88
<i>А.Г. Сафиуллина</i> ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ “ЧЕРЕЗ ПРОСТРАНСТВО” В 5,5- ДИХЛОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННОМ 2-МЕТОКСИ-1,3-ДИАЗАЦИКЛОГЕКСАНЕ.....	89
<i>Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, В.А. Аверьянов, А.С. Родионова, А.А. Воробьев</i> КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ СО И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ КАТАЛИЗЕ СИСТЕМОЙ Pd(OAc) ₂ – PPh ₃ – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ.....	90
<i>Е.Е. Сергеев, Л.Л. Макашин</i> СИНТЕЗ ТРИЭТАНОЛАМИНА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ.....	91
<i>Т.В. Ганенко, А.П. Танцырев, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов</i> РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.....	92
<i>В.В. Юрочка, Л.И. Южик, В.А. Тарасевич, В.К. Ольховик</i> МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ АРИЛГИДРАЗОНОВ БИФЕНИЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ.....	93
<i>А.Ю. Федорин, П.А. Подкуйко, Л.Я. Царик</i> БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ КАК ОСНОВА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЗАКАЛОЧНЫХ СРЕД.....	94
<i>Ж.Д. Чапланова, А.А. Муравский, В.Е. Агабеков, А.И. Мацур, Е.Г. Грачева</i> ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДИХРОИЗМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЗОПРОИЗВОДНОГО ГИДРОКСИБЕНЗОАТА НАТРИЯ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.....	95
<i>С.Ю. Шавишуква, Е.А. Удалова, В.А. Мазурин</i> ТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ МИКРОВОЛН.....	96
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	97