

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОУ ВПО БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ГОУ ВПО БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АКМУЛЛЫ

МЕЖДУНАРОДНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ДЛЯ  
СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
«ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА И ЕЕ  
ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВОЗНАНИИ»

---

МЕЖДУНАРОДНАЯ  
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ  
И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
«ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В  
ЕСТЕСТВОЗНАНИИ»

Сборник трудов  
Том 3. Химия

Лекции и научные статьи

СБОРНИК ТРУДОВ  
ТОМ 3. ХИМИЯ

ЛЕКЦИИ И НАУЧНЫЕ СТАТЬИ

Уфа 2010

Уфа 2010

УДК 51+ 54  
ББК 22.1+24  
Ф94

Сборник издан при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт №02.741.12.2037), РФФИ (проект №09-01-06820-моб-г), а также при финансовой поддержке БашГУ.

*Редакционная коллегия:*

д-р хим. наук, проф. Р.Ф. Талипов (проректор по науке БашГУ);  
д-р физ.-мат. наук, проф. Б.Н. Хабибуллин (*отв. редактор*);  
д-р хим. наук, проф. Р.М. Ахметханов (*отв. редактор*);  
д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Г. Екомасов (*отв. редактор*);  
д-р физ.-мат. наук, проф. Р.М. Вахитов (*отв. редактор*);  
канд. хим. наук Э.Р. Латыпова (*отв. редактор*);  
инж. А.С. Хамаев; инж. Е.Р. Гареева

Международная школа-конференция для студентов,  
Ф94 аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика  
и ее приложения в естествознании»:

Сборник трудов. Том 3. Химия.– Уфа: , 2010.-105с.

ISBN

В сборнике трудов помещены лекции и научные статьи участников международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Научные статьи воспроизводятся с представленных авторами оригиналов.

УДК 51+54  
ББК 22.1+24

ISBN

@Коллектив авторов, 2010  
@БашГУ, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛЕКЦИИ

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К БИОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ. Еремин В.В. 4

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮЙСА. А.Э. Загидуллина А.Э. 31

СТАТЬИ

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Хакимзянов Р.И., Базунова М.В. 44

ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЙ СОСТАВ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ. Суфияров И.И., Базунова М.В., Кильдияров А.Р. 50

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ СОРБЕНТОМ И РАСТВОРОМ. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. 54

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСАЗАЛИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА, В КАЧЕСТВЕ ГЛИКОЗИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА. Мустафина Л.Р., Файзуллина Л.Х., Сафаров М.Г., Спирихин Л.В., Валеев Ф.А. 59

ПОВЫШЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. Габитов И.Т., Нафикова Р.Ф., Колесов С.В., Ахметханов Р.М. 65

СИНТЕЗ ГИДРОКСИ- И КЕТОПРОИЗВОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АНАЛОГОВ ФОСФОЛИПИДОВ И СФИНГОМИЕЛИНОВ. Плакушкина Д.Ю., Игнатьева И.Б. 71

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАЦИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ. Гуськова Н.С., Кропачева В.И., Зимин Ю.С. 75

РЕАЛИЗАЦИЯ СВЯЗИ АКАДЕМИЧЕСКОЙ НАУКИ С ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ УЧИТЕЛЯ. Гумерова Л.И. 81

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА СТЫКЕ НАУКИ И ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКИ. Итуллина А.Н. 84

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МЕНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ ЛЕВО-ГЛЮКОЗЕНОНА. Иванова Е.В., Шарипов Б.Т., Валеев Ф.А. 90

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭЛЕУТЕЗОИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ

НОРБОРНЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ Саметов Д.П., Кондрова Ю.А., Краснослободцева О.Ю., Валеев Ф.А. 96

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК К НЕФТЯМ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. Мусина А.М., Бадикова А.Д., Ширяева Р.Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. 104

ЛЕКЦИИ

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ  
И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К БИОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ  
Еремин Вадим Владимирович  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

Введение

С точки зрения эволюции наиболее интересными являются открытые системы, способные обмениваться веществом и энергией с окружающей средой. Изолированные системы, согласно основному постулату термодинамики, всегда приходят в состояние равновесия, или «тепловой смерти», которое характеризуется нулевой информацией и в котором прекращаются все необратимые процессы. Напротив, открытые системы, находящиеся далеко от равновесия, способны к нетривиальной эволюции, приводящей, например, к самоорганизации. Поток энергии позволяет открытым системам противодействовать стремлению к равновесию и уменьшать энтропию. Только в открытой системе, каковой является наша планета, могло возникнуть такое уникальное явление как жизнь. Именно поэтому теории, описывающие изменения во времени открытых систем, наиболее содержательны и актуальны.

Суть этих теорий зависит от природы открытых систем. В основе жизнедеятельности живых организмов лежат изменения, происходящие в структуре белков или нуклеиновых кислот в сверхбыстром – пико- и субпикосекундном – временном диапазоне. К таким процессам относятся элементарные стадии переноса энергии при фотосинтезе, перенос электрона в белках и нуклеиновых кислотах, реакции фотоизомеризации в белковых комплексах. На малых временах оказываются существенными квантовые эффекты, связанные с движением ядер в биохимических процессах, поэтому квантовая теория открытых систем широко применяется в биофизике и биохимии.

Строение биологических систем оптимизировано для выполнения их функций, поэтому биохимические реакции в них протекают намного быстрее и с более высоким выходом, чем аналогичные реакции в растворах. Высокая эффективность биологических систем связана со сложностью их организации. Несмотря на то, что для особо быстрых процессов (менее 1 пс) обычно бывает возможным выделить одну координату реакции, что сильно упрощает теоретическое рассмотрение, в общем случае при рассмотрении динамики приходится учитывать влияние белкового окружения, которое выражается в диссипации колебательной энергии системы и, в конечном счете, релаксации в равновесное состояние. В биологических системах

диссипация энергии играет важную, не до конца выясненную роль: например, при поглощении энергии фотосинтетическим антенным комплексом диссипация не допускает “перегрева” и разрушения антенны.

В данной лекции мы обсудим некоторые подходы, принятые при описании динамики биохимических систем, находящихся в белковом окружении, которое выполняет роль термостата. Мы рассмотрим общие теоретические соотношения, наиболее простые модели и ряд последних результатов в области природных фотосинтетических систем.

### Классические открытые системы

Динамика открытых классических систем описывается уравнением Ланжевена [1, 2], в котором эффект окружения проявляется в силе трения и случайной силе, действующей на систему. Для одномерной системы с координатой  $q(t)$  уравнение Ланжевена имеет вид:

$$m\ddot{q}(t) + m\gamma\dot{q}(t) + V'(q) = \xi(t),$$

где  $m$  – масса,  $\gamma$  – коэффициент трения,  $V'(q)$  – систематическая, а  $\xi(t)$  – случайная сила, действующая на частицу. Среднее значение этой силы по ансамблю систем (или по времени) равно 0:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0,$$

а автокорреляционная функция зависит от вида взаимодействия системы с термостатом. В самом простом случае (белый шум) воздействие термостата на систему является мгновенным, а последовательные воздействия не коррелируют друг с другом. Автокорреляционная функция тогда представляет собой  $\delta$ -функцию:

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma\delta(t-t'),$$

где коэффициент  $\Gamma$  определяется свойствами термостата (см. далее).

Уравнение Ланжевена описывает броуновское движение частицы в вязкой среде. В отсутствие постоянно действующей силы оно имеет точное решение:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0)e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t \xi(t')e^{\gamma t'} dt'$$

где  $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{q}}(t)$  – скорость частицы. Усредняя это уравнение по ансамблю систем с одинаковой начальной скоростью  $\mathbf{v}(0)$ , находим, что средняя скорость частицы экспоненциально затухает со временем:

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}(0)e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t \langle \xi(t') \rangle e^{\gamma t'} dt' = \mathbf{v}(0)e^{-\gamma t}$$

Возводя решение в квадрат и снова усредняя, найдем зависимость средней энергии от времени:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{m}{2} \langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \frac{m}{2} \mathbf{v}(0)^2 e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-2\gamma t}}{2m} \int_0^t dt' \int_0^t \langle \xi(t')\xi(t'') \rangle e^{\gamma(t'+t'')} dt'' = \\ &= \frac{m}{2} \mathbf{v}(0)^2 e^{-2\gamma t} + \frac{1}{2m} \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) = E_{\text{равн}} + (E(0) - E_{\text{равн}}) e^{-2\gamma t} \end{aligned}$$

где  $E(0) = \frac{m}{2} \mathbf{v}(0)^2$ ,  $E_{\text{равн}} = E(\infty) = \frac{1}{2m} \frac{\Gamma}{2\gamma}$ . При больших временах  $t$

$\gg 1/\gamma$  влияния начального состояния и случайной силы затухают, и система переходит в *равновесное состояние* с нулевой средней скоростью. Средняя кинетическая энергия прямо пропорциональна температуре термостата:

$$\frac{1}{2m} \frac{\Gamma}{2\gamma} = \frac{k_B T}{2}, \text{ откуда } \Gamma = 2m\gamma k_B T.$$

### Квантовые открытые системы

При переходе к открытым квантовым системам возможны несколько подходов, из которых наиболее популярны два: 1) использование стохастического уравнения Шредингера для векторов состояния, 2) решение уравнений квантовой динамики для системы вместе с термостатом. В последнем случае также возможны два подхода – шредингеровский, в котором зависимость от времени содержится в матрице плотности системы, и гейзенберговский, где от времени зависят операторы системы.

Задача состоит в описании динамики квантовой системы, находящейся в термостате. Вместе с термостатом она представляют собой закрытую консервативную систему. «Трение» приводит к переходу энергии от малой системы к термостату, где она рассеивается по многочисленным

степеням свободы, не возвращаясь обратно в систему и не влияя на состояние термостата. Наиболее подходящим для такого описания оказался формализм редуцированной матрицы плотности, позволяющий свести уравнения движения всей системы в целом к набору интегродифференциальных уравнений относительно величин, связанных лишь с наблюдаемой ее частью [2, 3].

Рассмотрим квантовую систему (S), взаимодействующую с термостатом (B) (другое часто встречающееся название – резервуар). Обозначим матрицу плотности полной системы  $\rho(t)$ , а ее гамильтониан состоит из трех слагаемых:

$$H = H_S + H_B + V,$$

где  $H_S$  и  $H_B$  – гамильтонианы системы S и термостата B, а оператор  $V$  описывает взаимодействие между ними. Гамильтониан полной системы не зависит от времени, поэтому временная эволюция состояния системы характеризуется решением временного уравнения Шредингера, которое имеет формальный вид:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) |\Psi(0)\rangle$$

Здесь удобно перейти к так называемому *представлению взаимодействия*, исключая из волновой функции быстропеременные множители  $\exp\left(-\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right)$ :

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right) |\Psi(t)_I\rangle,$$

где  $|\Psi(t)_I\rangle$  – вектор состояния системы в представлении взаимодействия, причем  $|\Psi(0)_I\rangle = |\Psi(0)\rangle$ . Подставив это выражение в уравнение Шредингера, получим уравнение, описывающее временную эволюцию вектора состояния в представлении взаимодействия:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)_I\rangle = \exp\left(\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right) V \exp\left(-\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right) |\Psi(t)_I\rangle = V(t)_I |\Psi(t)_I\rangle,$$

где  $V(t)_I$  – оператор  $V$  в представлении взаимодействия.

Рассмотрим динамику системы в терминах оператора плотности (матрицы плотности)

$$\rho(t) = \sum_n W_n |\Psi_n(t)\rangle \langle \Psi_n(t)|.$$

Дифференцируя это выражение по времени и применяя для волновых функций временное уравнение Шредингера, найдем общее уравнение для динамики матрицы плотности:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = H\rho(t) - \rho(t)H = [H, \rho(t)],$$

которое называют *уравнением Лиувилля – фон Неймана*. Матрица плотности в представлении взаимодействия  $\rho(t)_I$  определяется следующим образом:

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right) \rho(t)_I \exp\left(\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right),$$

причем в начальный момент времени  $\rho(0) = \rho(0)_I$ . Уравнение Лиувилля – фон Неймана в представлении взаимодействия имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t)_I = [V(t)_I, \rho(t)_I].$$

Формально решение можно записать в интегральной форме:

$$\rho(t)_I = \rho(0)_I - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [V(t')_I, \rho(t')_I] dt'$$

Подстановка этого выражения в исходное уравнение дает интегродифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t)_I = -\frac{i}{\hbar} [V(t)_I, \rho(0)] - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' [V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t')_I]]$$

Это уравнение описывает динамику общей матрицы плотности «система + термостат». Если же нас интересует только динамика самой системы, то можно усреднить матрицу плотности путем взятия следа по переменным термостата В. Так определяют *редуцированную матрицу плотности* (РМП):

$$\rho(t)_S = \text{tr}_B \rho(t)$$

Динамическое уравнение для РМП в представлении взаимодействия имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t)_{SI} = -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B [V(t)_I, \rho(0)] - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \text{tr}_B [V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t')_I]]$$

Это общее уравнение можно упростить, введя ряд физически обоснованных приближений. Первое из них состоит в том, что влияние системы на термостат пренебрежимо мало, поэтому последний все время находится в состоянии теплового равновесия, причем его матрица плотности имеет больцмановский вид и не меняется со временем:

$$\rho(t)_I \approx \rho(t)_{SI} \rho(0)_B,$$

где

$$\rho(0)_B = \frac{\exp\left(-\frac{H_B}{kT}\right)}{Z} = \frac{\exp\left(-\frac{H_B}{kT}\right)}{\text{tr}_B \exp\left(-\frac{H_B}{kT}\right)}$$

Подстановка этой матрицы плотности в последнее уравнение дает:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t)_{SI} = -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B [V(t)_I, \rho(0)_S \rho(0)_B] - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \text{tr}_B [V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t')_{SI} \rho(0)_B]]$$

Поскольку в этом уравнении величина  $\rho(t)_{SI}$  стоит под знаком интеграла, поведение системы зависит от ее предыстории, то есть от всех значений в предшествующие моменты времени. Однако взаимодействие наблюдаемой системы S с резервуаром приводит к уничтожению информации о ее поведении в прошлом. Поэтому можно считать, что изменение  $\rho(t)_{SI}$  в каждый момент времени зависит только от ее текущего значения и сделать замену

$$\rho(t')_{SI} \rightarrow \rho(t)_{SI}$$

Эта замена соответствует марковскому приближению и приводит к уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t)_{SI} = -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B [V(t)_I, \rho(0)_S \rho(0)_R] - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \text{tr}_B [V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t)_{SI} \rho(0)_R]]$$

В базисе собственных функций гамильтониана системы  $H_S$ :

$$H_S |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$$

это уравнение после некоторых преобразований и перехода от представления взаимодействия к представлению Шредингера принимает вид *уравнения Редфилда* [4]:

$$\langle \Psi_k | \frac{\partial}{\partial t} \rho(t)_S | \Psi_l \rangle = -\frac{i(E_k - E_l)}{\hbar} \langle \Psi_k | \rho(t)_S | \Psi_l \rangle - \sum_{m,n} \langle \Psi_m | \rho(t)_S | \Psi_n \rangle R_{klmn}$$

или в краткой форме

$$\frac{d}{dt} \rho_{kl} = -i\omega_{kl} \rho_{kl} - \sum_{m,n} \rho_{mn} R_{klmn},$$

где

$$\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}$$

– частоты переходов в системе,

$$R_{klmn} = \sum_p d_{nl} \Gamma_{kppm}^+ + \sum_p d_{km} \Gamma_{nppl}^- - \Gamma_{nlkm}^+ - \Gamma_{nlkm}^-$$

– элементы тензора релаксации, или тензора Редфилда, а величины  $\Gamma_{klmn}$  даются выражениями

$$\Gamma_{mkl n}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \exp(-it\omega_{ln}) \text{tr}_B (V_{mk}(t) V_{ln}(0) \rho(0)_B)$$

$$\Gamma_{mkl}^- = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \exp(-it\omega_{mk}) \text{tr}_B (V_{mk}(0)V_{ln}(t)\rho(0)_B),$$

$V_{mk}(t)$  – матричные элементы оператора  $V$  в представлении взаимодействия.

Первое слагаемое в правой части уравнения Редфилда описывает когерентную динамику системы, а второе – диссипативную. Физический смысл отдельных элементов тензора Редфилда такой:  $R_{kknn}$  характеризует перенос заселенности с состояния  $|n\rangle$  на состояние  $|k\rangle$ ,  $R_{knkn}$  ( $k \neq n$ ) – дефазировку когерентности  $|k\rangle\langle n|$ ,  $R_{klmn}$  ( $\omega_{kl} \neq \omega_{mn}$ ) – перенос когерентности с  $|m\rangle\langle n|$  на  $|k\rangle\langle l|$ .

Разные элементы тензора Редфилда дают неодинаковый вклад в динамику матрицы плотности. Влияние многих из них становится пренебрежимо малым при усреднении по некоторому промежутку времени. Конкретно, роль элемента  $R_{klmn}$  ( $\omega_{kl} \neq \omega_{mn}$ ) является существенной только на временах

$t < (\omega_{kl} - \omega_{mn})^{-1}$ . Это служит основой *секулярного приближения*, в котором в уравнении Редфилда учитывают только слагаемые, удовлетворяющие условию:

$$E_k - E_m + E_n - E_l = 0.$$

В этом приближении уравнение Редфилда приобретает следующий вид:

$$\frac{d}{dt} \rho_{kl} = -i\omega_{kl} \rho_{kl} + \delta_{kl} \sum_{n \neq l} \rho_{nm} W_{ln} - \gamma_{kl} \rho_{kl},$$

где

$$W_{ln} = \Gamma_{nlln}^+ + \Gamma_{nlln}^-$$

$$\gamma_{kl} = \sum_n \left( \Gamma_{knnk}^+ + \Gamma_{lnnl}^- \right) - \Gamma_{llkk}^+ - \Gamma_{llkk}^-$$

В таком виде уравнение движения для РМП называют *обобщенным основным кинетическим уравнением*. Для диагональных элементов РМП оно принимает вид:

$$\frac{d}{dt} \rho_{kk} = \sum_{n \neq k} \rho_{nm} W_{kn} - \rho_{kk} \sum_{n \neq k} W_{nk},$$

где коэффициенты  $W_{kn}$  имеют смысл вероятностей перехода между состояниями системы, вызванными взаимодействием с термостатом.

Уравнение Редфилда – это основное уравнение квантовой теории диссипации в приближении слабой связи «система-термостат». Оно описывает *необратимое* поведение системы и этим коренным образом отличается от точных уравнений движения – Шредингера и Лиувилля – фон Неймана.

Напомним, что это уравнение получено с использованием следующих приближений:

- 1) влияние системы на термостат мало, поэтому последний все время находится в состоянии теплового равновесия;
- 2) состояние системы не зависит от ее предыстории (марковское приближение).

Эти два предположения позволяют свести интегро-дифференциальное решение уравнения Лиувилля – фон Неймана для редуцированной матрицы плотности к системе линейных дифференциальных уравнений Редфилда с постоянными коэффициентами. Дальнейшее применение секулярного приближения приводит к основному кинетическому уравнению для диагональных и недиагональных элементов РМП.

Перейдем к конкретным приложениям теории Редфилда. Начнем с наиболее простой модели [5].

Модель «гармонический осциллятор + термостат, слабая связь»

Рассмотрим молекулу, взаимодействующую с тепловым окружением (термостатом). Полный гамильтониан выражается как сумма гамильтонианов колебательной системы (S), термостата (B) и взаимодействия между ними (SB):

$$\mathbf{H} = H_S + H_B + H_{SB}$$

Влияние системы на термостат пренебрежимо мало, поэтому гамильтониан термостата можно не учитывать. Система описывается гамильтонианом *одномерного гармонического осциллятора* с частотой  $\omega$  ( $\hbar = 1$ ,  $m = 1$ ):

$$H_S = \omega \left( b^+ b + \frac{1}{2} \right),$$

где  $b^+$  и  $b$  – операторы рождения и уничтожения, соответственно.

В *приближении слабой связи* гамильтониан взаимодействия линейно зависит от координат термостата:

$$H_{SB} = \sum_q g_q (b^+ a_q + b a_q^+),$$

где  $a_q^+$ ,  $a_q$  – операторы рождения и уничтожения, соответствующие термостату,  $g_q$  – весовые коэффициенты, которые определяют спектральную функцию термостата:

$$J(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q)$$

В случае термостата, содержащего большое число колебательных мод, спектральную функцию можно считать непрерывной. В марковском пределе, когда коэффициент затухания не зависит от частоты (белый шум), спектральная функция является линейной, что однако дает неправильную асимптотику при  $\omega \rightarrow \infty$ . По этой причине вводится обрезывающий множитель:

$$J(\omega) = \eta \omega \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_c}\right)$$

где  $\eta$  – амплитуда взаимодействия,  $\omega_c$  – характеристическая частота термостата.

Для данного гамильтониана тензор Редфилда может быть рассчитан в явном виде. Правила отбора для операторов рождения и уничтожения приводят к тому, что он имеет только три вида ненулевых элементов:

$$R_{j,k,j+1,k+1} = \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^+ + \Gamma_{j+1,j,k,k+1}^- = J(\omega)(1+n(\omega))\sqrt{(j+1)(k+1)},$$

$$R_{j,k,j-1,k-1} = \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^+ + \Gamma_{j-1,j,k,k-1}^- = J(\omega)n(\omega)\sqrt{jk},$$

$$R_{j,k,j,k} = -J(\omega) \left[ \left( n(\omega) + \frac{1}{2} \right) (j+k) + n(\omega) \right],$$

где  $n(\omega)$  – среднее равновесное колебательное квантовое число при температуре  $T$ :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Используя аналитический вид элементов тензора  $R$ , можно найти, как изменяется со временем средняя колебательная энергия:

$$E(t) = \sum_k E_k \rho_{kk}(t) = \sum_k \omega(k+1/2) \rho_{kk}(t)$$

Для этого рассчитаем производную по времени:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E(t) &= \sum_k \omega \left( k + \frac{1}{2} \right) \frac{d}{dt} \rho_{kk}(t) = \sum_k \omega \left( k + \frac{1}{2} \right) k J(\omega) n(\omega) \left[ \rho_{k-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{kk}(t) \right] - \\ &- \sum_k \omega \left( k + \frac{1}{2} \right) (k+1) J(\omega) n(\omega) \left[ \rho_{kk}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{k+1,k+1}(t) \right] = \\ &= \sum_k \omega k J(\omega) n(\omega) \left[ \rho_{k-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{kk}(t) \right] = \sum_k \omega J(\omega) [(k+1)n(\omega)\rho_{kk}(t) - k(1+n(\omega))\rho_{kk}(t)] = \\ &= \sum_k \omega J(\omega) \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \rho_{kk}(t) - \sum_k \omega J(\omega) \left( k + \frac{1}{2} \right) \rho_{kk}(t) = J(\omega) [E_{\text{равн}} - E(t)] \end{aligned}$$

где равновесное значение колебательной энергии равно:

$$E_{\text{равн}} = \omega \left( n(\omega) + \frac{1}{2} \right).$$

Дифференциальное уравнение для средней энергии имеет точное, экспоненциально затухающее решение:

$$E(t) = E_{\text{равн}} + [E_0 - E_{\text{равн}}] e^{-J(\omega)t}$$

Это решение совпадает с классическим выражением, полученным из уравнения Ланжевена. Константа скорости затухания энергии не зависит от начального состояния и температуры, а определяется только значением спектральной функции термостата  $J(\omega)$  при частоте, равной частоте колебаний системы. При  $t \rightarrow \infty$  энергия стремится к равновесному значению  $E_{\text{равн}}$ , которое уже зависит от температуры (линейная зависимость от температуры имеет место только при  $kT \gg \omega$ ).

Интересно, что не решая уравнения Редфилда, можно также найти равновесные значения элементов РМП при  $t \rightarrow \infty$ . Уравнение Редфилда для РМП данной системы с учетом выражений для тензора Редфилда можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{jk}(t) &= -(P_{jk} + i\omega_{jk}) \rho_{jk}(t) + J(\omega) n(\omega) \sqrt{jk} \left[ \rho_{j-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{jk}(t) \right] - \\ &- J(\omega) n(\omega) \sqrt{(j+1)(k+1)} \left[ \rho_{jk}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \rho_{j+1,k+1}(t) \right] \end{aligned}$$

где

$$P_{jk} = \frac{1}{2} J(\omega) \left[ n(\omega) (j+k+2-2\sqrt{(j+1)(k+1)}) + (1+n(\omega)) (j+k-2\sqrt{jk}) \right]$$

– неотрицательные величины ( $P_{jk} = 0$  только при  $j = k$ ). Сделав замену переменных

$$\rho_{jk}(t) = \exp \left[ - (P_{jk} + i\omega_{jk}) t \right] \xi_{jk}(t),$$

преобразуем это уравнение к виду:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \xi_{jk}(t) = & J(\omega) n(\omega) \sqrt{jk} \left[ \xi_{j-1,k-1}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{jk}(t) \right] - \\ & - J(\omega) n(\omega) \sqrt{(j+1)(k+1)} \left[ \xi_{jk}(t) - \frac{1+n(\omega)}{n(\omega)} \xi_{j+1,k+1}(t) \right] \end{aligned}$$

В пределе  $t \rightarrow \infty$  все производные стремятся к 0, и система дифференциальных уравнений превращается в систему линейных уравнений для  $\xi_{j,j+k}(\infty)$ . Эта система имеет следующее решение:

$$\xi_{j+1,j+k+1}(\infty) = \frac{n(\omega)}{1+n(\omega)} \xi_{j,j+k}(\infty) = \exp \left( - \frac{\omega}{kT} \right) \xi_{j,j+k}(\infty),$$

то есть элементы на диагоналях матрицы  $\xi(\infty)$  образуют геометрическую прогрессию:

$$\xi_{j,j+k}(\infty) = \exp \left( - \frac{j\omega}{kT} \right) \xi_{0k}(\infty).$$

Можно показать, что матричные элементы  $\xi_{0k}(\infty)$  выражаются через весовые коэффициенты в исходном состоянии системы:

$$\xi_{0k}(\infty) = \left( 1 - \exp \left[ - \frac{\omega}{kT} \right] \right) \sum_{j=0}^{\infty} c_j^* c_{j+k}.$$

Если  $k = 0$ , то сумма в этом выражении тождественно равна 1 в силу нормировки исходного волнового пакета. Окончательно, предельные значения матрицы  $\xi(\infty)$  имеют вид:

$$\xi_{j,j+k}(\infty) = \exp \left( - \frac{j\omega}{kT} \right) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\omega}{kT} \right) \right] \sum_{n=0}^{\infty} c_n^* c_{n+k}$$

$$\xi_{jj}(\infty) = \exp \left( - \frac{j\omega}{kT} \right) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\omega}{kT} \right) \right]$$

Через них можно выразить равновесные элементы матрицы плотности:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{jk}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \xi_{jk}(t) \exp \left[ - (P_{jk} + i\omega_{jk}) t \right] = 0 \quad \text{при } j \neq k$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{jj}(t) = \xi_{jj}(\infty) = \exp \left( - \frac{j\omega}{kT} \right) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\omega}{kT} \right) \right] = 2 \exp \left( - \frac{E_j}{kT} \right) \text{sh} \left( \frac{\omega}{2kT} \right)$$

Таким образом, равновесная РМП имеет диагональный вид, причем ее диагональные элементы равны равновесным заселенностям соответствующих колебательных уровней. Эти заселенности никак не связаны с начальным состоянием системы, а определяются только уровнями энергии молекулы.

Другие динамические характеристики системы можно определить, решив численно или аналитически систему уравнений Редфилда, а для этого необходимо задать начальное состояние системы. Предположим, что молекула находится в определенном электронном состоянии и в ней возбуждена нестационарная суперпозиция колебательных состояний – волновой пакет:

$$\Psi(x, t) = \sum_k c_k \Psi_k(x) e^{-iE_k t},$$

где  $k$  – номер колебательного уровня с энергией  $E_k$  и волновой функцией  $\Psi_k(x)$ ,  $c_k$  – весовые коэффициенты, описывающие вклад отдельных состояний в волновой пакет. Тогда исходная РМП представляет собой проектор на начальный волновой пакет:

$$\rho(0) = |\Psi(x, 0)\rangle \langle \Psi(x, 0)|,$$

который в базисе собственных функций гамильтониана системы имеет вид:

$$\Psi(x, 0) = \sum_k c_k \Psi_k(x).$$

В таком представлении исходная РМП выглядит следующим образом:

$$\rho(0) = \sum_{j,k} c_j c_k^* \left| \Psi_j \right\rangle \left\langle \Psi_k \right|$$

Оценим, насколько быстро в данной модельной системе теряется когерентность колебательного движения. В качестве критерия когерентности мы выбрали след проекции матрицы плотности на когерентно движущийся волновой пакет:

$$K(t) = \text{Tr}(\rho(t) |\Psi_{\text{ког}}(t)\rangle \langle \Psi_{\text{ког}}(t)|) = \langle \Psi_{\text{ког}}(t) | \rho(t) | \Psi_{\text{ког}}(t) \rangle = \sum_{jk} c_j^* c_k \exp(i\omega_{jk}t) \rho_{jk}(t)$$

где коэффициенты  $c_j$  описывают спектральный состав исходного волнового пакета,  $\omega_{jk} = (E_j - E_k)$ . Такой выбор оправдан тем, что в отсутствие диссипации  $\rho(t) = |\Psi_{\text{ког}}(t)\rangle \langle \Psi_{\text{ког}}(t)|$  и степень когерентности тождественно равна 1 в любой момент времени.

При наличии диссипации можно аналитически оценить начальную скорость потери когерентности. Для этого найдем производную функции  $K(t)$ :

$$\frac{dK}{dt} = \sum_{jk} i\omega_{jk} c_j^* c_k \exp(i\omega_{jk}t) \rho_{jk}(t) + \sum_{jk} c_j^* c_k \exp(i\omega_{jk}t) \frac{d}{dt} \rho_{jk}(t) = \sum_{jk} c_j^* c_k \exp(i\omega_{jk}t) \sum_{lm} R_{jklm} \rho_{lm}(t)$$

В последнем равенстве учтено уравнение Редфилда. При  $t = 0$  находим:

$$\left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = \sum_{jk} c_j^* c_k \sum_{lm} R_{jklm} \rho_{lm}(0) = \sum_{jk} c_j^* c_k \sum_{lm} R_{jklm} c_l c_m^*$$

Подставляя сюда элементы тензора Редфилда, можно получить:

$$\left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \langle \Psi(0) | b | \Psi(0) \rangle^2 - J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \frac{E(0)}{\omega} + J(\omega) / 2,$$

где  $E(0)$  – начальная энергия волнового пакета. Таким образом, скорость потери когерентности зависит не только от параметров термостата, но и от исходного состояния системы. Аналитические расчеты для гауссовых волновых пакетов вида

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{2\sigma}\right),$$

где  $\sigma$  – полуширина пакета, а  $R$  – сдвиг его центра относительно минимума квадратичного потенциала, показывают, что наименьшая скорость потери когерентности:

$$\min \left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = -J(\omega)n(\omega)$$

наблюдается в случае  $\sigma\omega = 1$ , то есть когда исходный пакет представляет собой когерентное состояние. Интересно, что  $K'(0)$  одинакова для волновых пакетов с ширинами  $\sigma$  и  $1/\sigma$ , то есть для широких и узких пакетов.

В произвольный момент времени степень когерентности колебательного движения для этой модели можно рассчитать только численно. Результаты представлены на рис. 1, где сравнивается скорость потери когерентности для волновых пакетов с различной исходной пространственной шириной.

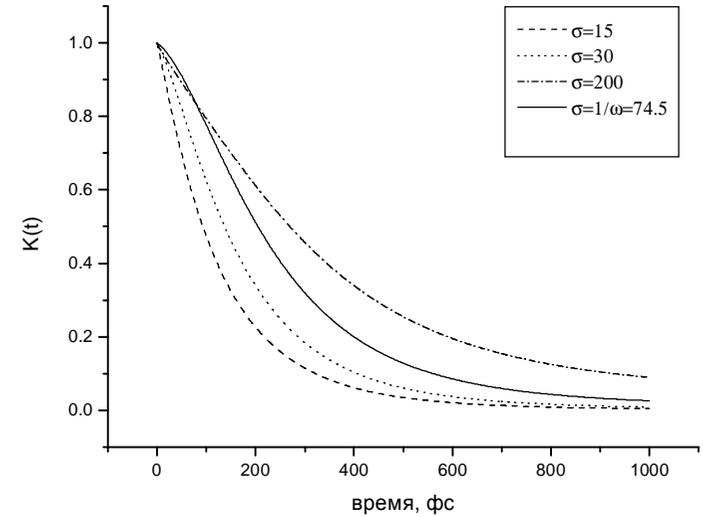


Рис. 1. Зависимость степени когерентности от времени для волновых пакетов различной пространственной ширины  $\sigma$ . Ширина  $\sigma = 1/\omega$  соответствует когерентному состоянию. Остальные параметры модели:  $\omega_c = 0.0138$  эВ,  $\eta = 0.5$ ,  $T = 115$  К.

Из рисунка видно, что хотя вначале медленнее всего теряет когерентность волновой пакет с шириной  $\sigma = 1/\omega$  (т.е., когерентное состояние), по прошествии некоторого времени наибольшая степень когерентности наблюдается у широкого ( $\sigma = 200$ ), то есть пространственно делокализованного пакета.

При больших временах степень когерентности любого колебательного движения стремится к предельному значению  $K(\infty)$ . В рамках данной модели можно оценить это значение. Не приводя выкладок, изложим только результаты. Оказывается, предельное значение степени когерентности не зависит от свойств термостата, а определяется только параметрами волнового пакета и температурой. При любых параметрах  $K(\infty)$  – монотонно убывающая функция температуры, предельное значение которой при низких температурах определяется вкладом основного колебательного состояния:

$$\lim_{T \rightarrow 0} K(\infty) = |c_0|^2.$$

Таким образом, при низких температурах остаточная когерентность сохраняется даже при больших временах. Это означает, что имеется корреляция между исходной и равновесной редуцированными матрицами плотности. Эта корреляция незначительна, так как в большинстве возбужденных волновых пакетов вклад основного колебательного состояния мал.

Таким образом, в данной модели использование уравнений Редфилда позволяет получить подробную информацию о диссипативной динамике системы в тепловом окружении. Роль различных факторов в динамике данной колебательной системы можно суммировать следующим образом. Интенсивность взаимодействия системы с термостатом влияет на скорость диссипации энергии и начальную скорость потери когерентности; температура определяет равновесную колебательную энергию, начальную скорость потери когерентности и остаточную когерентность; параметры исходного волнового пакета влияют только на скорость потери когерентности.

#### Диссипативный перенос энергии в природных и искусственных фотосистемах

Применение квантовой теории открытых систем в биохимии мы рассмотрим на примере фотосистем, осуществляющих перенос и аккумуляцию солнечной энергии в живых организмах [6]. Фотосистемы – это высокоорганизованные структуры, в основе которых лежит комплекс органических молекул-хромофоров, находящихся в белковом окружении. Как природные, так и искусственные фотосистемы представляют собой сложные супрамолекулярные комплексы, поэтому их эффективность существенным образом зависит от строения.

Важной частью фотосистем являются фотоантенны, основная функция которых состоит в поглощении света и передаче энергии электронного возбуждения в особую молекулярную группировку –

реакционный центр, где происходит перенос электрона и пространственное разделение заряда вдоль клеточной мембраны, инициирующее последующие химические реакции. Все природные фотоантенны содержат хромофоры двух типов: каротиноиды и (бактерио)хлорофиллы, охватывающие два спектральных диапазона, соответственно 400-550 нм и 650-870 нм. Одна фотоантенна содержит не менее нескольких десятков хромофоров, так что на один реакционный центр может приходиться несколько сотен хромофоров. У хорошо изученных пурпурных бактерий встречаются фотоантенны трех типов, обозначаемые соответственно LH1, LH2 и LH3 (рис. 2), причем только первая из них связана с реакционным центром.

Поглощение света фотоантенной инициирует целый ряд процессов переноса энергии, сильно различающихся по времени. Наименьшее время – около 100 фс – требуется для переноса энергии от каротиноидов к хлорофиллам, причем квантовый выход этого процесса практически равен единице. Перенос энергии между бактериохлорофиллами B800 в антенне LH2 при комнатной температуре занимает 0.8 пс, между бактериохлорофиллами B850 – 0.4-0.5 пс. Процесс B800→B850 происходит за 0.7-1.2 пс. Перенос энергии возбуждения от антенны LH2 к антенне LH1 имеет два характерных времени – 4.6 и 26.3 пс. Энергия возбуждения передается от антенны LH1 к реакционному центру за 35 пс. Столь большое время переноса связано с тем, что энергия связи LH1 – RC мала из-за большого размера реакционного центра, который необходим для осуществления его функций. Большое расстояние между реакционным центром и антенной LH1 требуется также для того, чтобы окисленный донор в реакционном центре не окислял хлорофиллы LH1, что привело бы к тушению переноса энергии в антенне. Кроме того, при быстром поступлении энергии реакционный центр не успеет ее «переварить»: после разделения зарядов ему требуется некоторое время, чтобы вернуться в рабочее состояние и быть готовым получить новую порцию энергии.

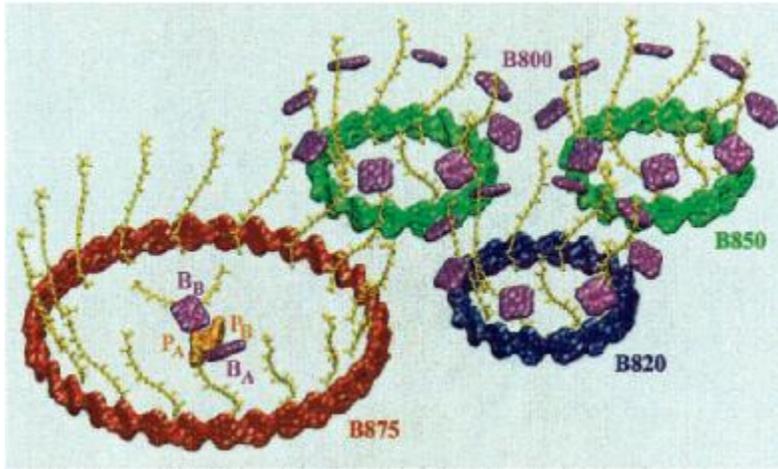


Рис. 2. Примерное расположение фотоантенн пурпурных бактерий в клеточной мембране. Желтым цветом показаны каротиноиды, оранжевым – специальная пара бактериохлорофиллов в реакционном центре, красным, зеленым и синим цветом – бактериохлорофиллы B875 (антенна LH1), B850 (антенна LH2) и B820 (антенна LH3), соответственно. Фиолетовым цветом изображены бактериохлорофиллы B800, входящие в состав антенн LH2 и LH3, а также пара бактериохлорофиллов ( $B_A$  и  $B_B$ ) в реакционном центре.

Существенным для понимания динамических процессов в фотосистеме является тот факт, что по направлению от периферических хромофоров к реакционному центру энергия возбуждения составляющих ее молекул понижается, а избыток энергии возбуждения рассеивается по колебательным степеням свободы белкового окружения. Благодаря этому перенос энергии в реакционный центр имеет направленный характер и происходит с большой эффективностью. Учет этого явления, называемого энергетическим каскадом, обязателен при построении теоретических моделей энергетического переноса в фотосистемах.

Квантовая теория открытых систем в формализме Редфилда позволяет описать перенос энергии электронного возбуждения в фотосистеме пурпурных бактерий, а также аналогичных ей супрамолекулярных ансамблях молекул-хромофоров. В рамках стандартного формализма этой теории можно учесть взаимодействие хромофоров с белком и на основе простых, физически обоснованных предположений получить аналитические выражения для элементов тензора Редфилда. Вот как мы это сделали [6].

*Модель переноса энергии в фотосистемах*

Наша модель фотосистемы включает систему хромофоров, находящихся в сферических полостях, созданных белковым окружением. Один из хромофоров в начальный момент времени находится в возбужденном электронном состоянии. Электронное возбуждение передается по системе хромофоров посредством диполь-дипольного взаимодействия, при этом часть энергии возбуждения рассеивается по колебательным степеням свободы белка. Гамильтониан системы складывается из гамильтонианов отдельных хромофоров и энергии их взаимодействия между собой:

$$H_S = \sum_n H_n + \frac{1}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{\substack{a=1 \\ b=1 \\ a \neq b}}^N \frac{\left[ \left( \vec{\mu}_a, \vec{\mu}_b \right) - 3 \left( \vec{\mu}_a, \vec{e}_{ab} \right) \left( \vec{\mu}_b, \vec{e}_{ab} \right) \right]}{R_{ab}^3}$$

где  $H_n$  – гамильтониан  $n$ -ого изолированного хромофора,  $\vec{m}_a, \vec{m}_b$  – операторы дипольного момента хромофоров  $a$  и  $b$ ,  $R_{ab}$  – расстояние между их центрами,  $\vec{e}_{ab}$  – единичный вектор, направленный вдоль прямой, соединяющей их центры,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды (белка). В качестве базиса для определения собственных состояний и энергий фотосистемы используются функции вида

$$\Psi_0 = \prod_{i=1}^N \psi_i$$

$$\Psi_k = \psi_k^* \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \psi_i; \quad k = 1 \dots n$$

где  $\psi_i, \psi_i^*$  – собственные волновые функции хромофора с номером  $i$  в основном и возбужденном состоянии;  $n$  – общее число хромофоров в системе. Нулевая функция соответствует основному состоянию фотоантенны, а  $k$ -ая – электронному возбуждению  $k$ -го хромофора.

Так как белок в видимой области спектра не поглощает, при построении его модели нет необходимости рассматривать электронные переходы и достаточно ограничиться учетом колебательного движения в гармоническом приближении, выраженном через нормальные координаты:

$$H_B = \sum_N H_N = \sum_N \left( -\omega_N^2 \frac{\mathbf{h}^2}{2\kappa_N} \frac{\partial^2}{\partial Q_N^2} + \frac{\kappa_N}{2} Q_N^2 \right),$$

где  $\kappa_N$  и  $\omega_N$  – силовая постоянная и циклическая частота  $n$ -ой нормальной моды,  $Q_N$  –  $N$ -ая нормальная координата.

Оператор дипольного момента  $N$ -ой колебательной моды в линейном по нормальной координате приближении имеет вид:

$$\vec{m}_N(Q_N) = \vec{m}_N|_{Q_N=0} + Q_N \left( \frac{\partial \vec{m}}{\partial Q_N} \right)_{Q_N=0},$$

где  $\vec{m}$  – оператор дипольного момента всего белка.

Полный гамильтониан взаимодействия системы хромофоров и белка выглядит так:

$$V = \sum_{j,J} \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_{jJ}^3} \left[ \left( \vec{m}_j, \vec{m}_J \right) - 3 \left( \vec{m}_j, \vec{e}_{jJ} \right) \left( \vec{m}_J, \vec{e}_{jJ} \right) \right],$$

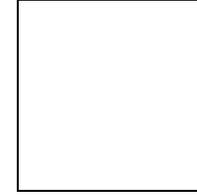
где  $\vec{m}_j$  – оператор дипольного момента  $j$ -ого хромофора,  $\vec{m}_J$  – оператор дипольного момента  $J$ -ой моды окружения,  $R_{jJ}$  – расстояние между ними,

$\vec{e}_{jJ}$  – единичный вектор, направленный вдоль прямой, их соединяющей,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость белка, а суммирование идет по всем молекулам наблюдаемой системы и по всем модам. С этим оператором взаимодействия элементы тензора Редфилда принимают следующую форму:

$$\Gamma_{mkl n}^+ = \frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \sum_{\alpha, \alpha'} \int_0^\infty \sum_{N, N'} \sum_{A, A'} \left[ \frac{\left[ \left( \vec{\mu}_{\alpha, mk}, \vec{\mu}_{A, N'N} \right) - 3 \left( \vec{\mu}_{\alpha, mk}, \vec{e}_{\alpha A} \right) \left( \vec{\mu}_{A, N'N}, \vec{e}_{\alpha A} \right) \right]}{R_{\alpha A}^3} \right] \times \left[ \frac{\left[ \left( \vec{\mu}_{\alpha', ln}, \vec{\mu}_{A', NN'} \right) - 3 \left( \vec{\mu}_{\alpha', ln}, \vec{e}_{\alpha' A'} \right) \left( \vec{\mu}_{A', NN'}, \vec{e}_{\alpha' A'} \right) \right]}{R_{\alpha' A'}^3} \right] \times dt \times \langle N' | \rho(0)_B | N' \rangle \exp(it(-\omega_{ln} + \omega_{N'N}))$$

где  $|N\rangle$  и  $|N'\rangle$  – векторы состояния белка, хромофоры обозначены индексом б, колебательные моды – индексом  $A$ , а матричные элементы операторов дипольных моментов имеют вид

$$\vec{m}_{a, mk} = \langle m | \vec{m}_a | k \rangle,$$



В этом выражении осуществляется тройное суммирование: по хромофорам, по колебательным модам белка и по колебательным состояниям одной моды. Интегралы в этом выражении можно рассчитать аналитически, если сделать следующие предположения о структуре белкового окружения:

а) оно однородно по составу, т.е. даже в малой его области присутствуют все колебательные моды, что и во всем окружении, причем в тех же пропорциях;

б) оно изотропно, т.е. даже малая его область содержит колебательные моды одного сорта, в равных долях ориентированные во всех направлениях;

в) существует непрерывное распределение колебательных мод по частотам  $\omega(\omega)$ .

Используя свойства правила отбора для гармонического осциллятора, заменив суммирование по колебательным модам интегрированием и используя для нормировки спектра белка валентное колебание C=O, мы получили следующие выражения для элементов тензора Редфилда:

$$\Gamma_{mkl n}^+ = \frac{\pi \sum_{\alpha, \alpha'} I_{\alpha\alpha'}^{mkl n}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \times \xi(|\omega_{nl}|, T_0) \times \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega_{nl}) \right)$$

$$\Gamma_{mkl n}^- = \frac{\pi \sum_{\alpha, \alpha'} I_{\alpha\alpha'}^{mkl n}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \times \xi(|\omega_{mk}|, T_0) \times \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{mk}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega_{mk}) \right)$$

где функция  $\zeta$  определяется свойствами карбонильной группы:

$$\xi(\omega, T_0) = A(\omega) \frac{(\mu_{01}^{C=O})^2 \rho_{C=O} \omega_{C=O} \left(1 + \coth\left(\frac{\hbar\omega_{C=O}}{2kT_0}\right)\right)}{\int_0^\infty A_{C=O}(\omega) d\omega \omega \left(1 + \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0}\right)\right)},$$

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость окружения,  $I_{\alpha\alpha'}^{mkl'n}$  – числа, зависящие от пространственного расположения хромофоров и ориентации их дипольных моментов,  $\omega_{nl}$  – частоты переходов между собственными состояниями системы хромофоров,  $O(\omega)$  – ступенчатая функция,  $A(\omega)$  – ИК-спектр окружения,  $\rho_{C=O}$  – плотность групп C=O в белке,  $\mu_{C=O}$  – дипольный момент колебательного перехода в группе C=O,  $T$  – температура окружения,  $T_0$  – температура, при которой был измерен его спектр.

Каждый элемент тензора диссипации  $\Gamma^\pm$  выражается в виде произведения трех сомножителей, первый из которых зависит только архитектуры системы хромофоров (их пространственного расположения и взаимной ориентации), второй и третий – от структуры белкового окружения, а третий еще и от температуры всей системы.

Считая, что взаимодействие между хромофорами имеет диполь-дипольную природу и диагонализуя гамильтониан  $H_S$  в базисе, состоящем из произведений собственных волновых функций индивидуальных молекул, можно с помощью данных формул рассчитать значения  $R_{klmn}$ , исходя из молекулярных характеристик хромофоров и физико-химических свойств окружения. В этом и состоит предложенная нами удобная, хотя и несколько упрощенная, теоретическая схема моделирования переноса энергии в фотосистеме.

### Фотосистемы пурпурных бактерий

Эту схему мы применили к расчету динамики переноса энергии в фотоантенне LH2 (при изначальном возбуждении хлорофилла B800) и комплексе антенны LH1 с реакционным центром (при изначальном возбуждении хлорофилла B875) бактерий *Rps. acidophila*. Мы полагали, что решающее влияние на скорость и квантовый выход переноса энергии в антенне оказывают характеристики и пространственное расположение именно хлорофиллов, поэтому каротиноиды были исключены из рассмотрения.

Информация о пространственном строении антенн и реакционного центра доступна в базе данных RCSB. Для расчета были использованы экспериментальные энергии возбуждения молекул-хромофоров и дипольные моменты, полученные с помощью полуэмпирических расчетов. ИК-спектр

белка при  $T_0 = 300$  К был смоделирован с помощью метода молекулярной механики с гармоническим потенциалом на основе его структуры (RCSB).

Для численного решения уравнений Редфилда мы использовали секулярное приближение, состоящее в пренебрежении быстро осциллирующими недиагональными элементами матрицы плотности. Для анализа результатов расчета и определения временных характеристик процессов использована нелинейная регрессия с биэкспоненциальной аппроксимацией зависимостей заселенностей хромофоров от времени:

$$q(t) = c_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + c_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) + (1 - c_1 - c_2),$$

для заселенности изначальное возбужденного хромофора и

$$q(t) = c_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right)\right) + c_2 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right)\right)$$

для заселенностей остальных. Времена  $t_1$  или  $t_2$ , соответствующие большему из весовых коэффициентов, сопоставлены с экспериментально определенными временами переноса энергии (табл. 1.).

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных характеристик миграции энергии в фотосистеме пурпурной бактерии *Rps. acidophila*

Стадия	Элемент	Время	Время переноса,
B800→B800	LH2	3.50	0.8
B850→B850		0.71	0.4-0.5
B800→B850		1.35	0.7-1.2
B875→B875	LH1 + PC	0.45	0.7
B875→PC		22.3	35

Квантовый выход переноса в реакционный центр, по данным расчета, составил 0.93, что согласуется с экспериментально определенным значением 85-90%. Согласие расчетных временных характеристик переноса энергии с экспериментальными является вполне удовлетворительным в свете того, что при расчете не были использованы феноменологические параметры, а только физико-химические характеристики компонентов фотосистемы, измеренные с определенной погрешностью. Таким образом, данная модель пригодна для определения влияния различных параметров фотосистем на скорость и квантовый выход переноса энергии в них.

### Искусственные фотосистемы

Для изучения влияния структуры фотосистем на их свойства мы применили эту модель к 8 искусственным фотосистемам (рис. 3) различной архитектуры – линейной, кольцевой и двухкольцевой, каждая из которых состоит из 16 бактериохлорофиллов В875 и реакционного центра, идентичного РЦ пурпурных бактерий в таком же белковом окружении. Фотосистемы каждого типа отличаются друг от друга ориентацией дипольных моментов перехода. Радиус кольцевых антенн равен 2.3 нм, расстояние между хромофорами в линейных антеннах равно 0.9 нм, расстояние между кольцами в двухкольцевых антеннах равно 1.7 нм. Характеристики переноса энергии в реакционный центр по данным моделирования при 300 К приведены в таблице 2.

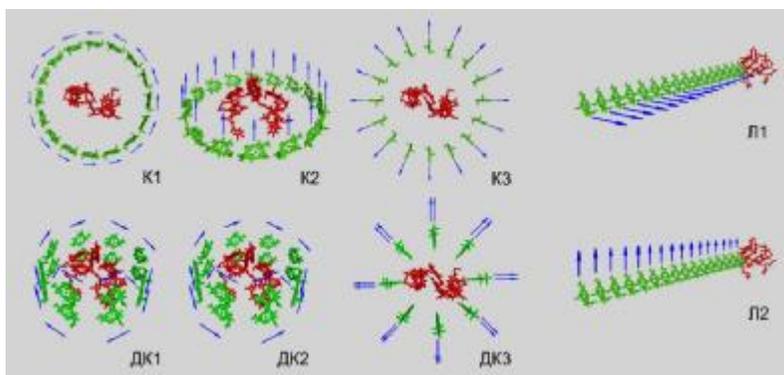


Рис. 3. Модельные искусственные фотосистемы – кольцевые, линейные и двухкольцевые. Бактериохлорофиллы В875 обозначены зеленым, реакционный центр – красным. Стрелки указывают направление дипольного момента перехода молекулы.

Таблица 2. Характеристики переноса энергии в модельных фотосистемах

Фотосистема	Время переноса	Время переноса	Квантовый
К1	0.81	7.61	0.955
К2	0.45	2.24	0.068
К3	0.47	1.83	0.066
Л1	6.97	5.34	0.103
Л2	5.60	4.71	0.104
ДК1	0.62	9.33	0.589
ДК2	0.66	17.94	0.817
ДК3	0.84	4.49	0.199

Анализ данных таблицы 2 показывает, что линейные системы являются неэффективными как по скорости, так и по квантовому выходу переноса энергии. В кольцевых и двухкольцевых антеннах перенос энергии между ближайшими хромофорами происходит с высокой скоростью, а время переноса энергии к реакционному центру сильно зависит от ориентации молекул и их дипольных моментов. Самые неожиданные результаты содержатся в последнем столбце таблицы. Из него следует, что изменение ориентации молекул при их фиксированном расположении может вызвать увеличение или уменьшение квантового выхода переноса энергии в несколько раз для двухкольцевых антенн и более, чем на порядок – для кольцевых.

Таким образом, основными факторами, оказывающими влияние на эффективность фотоантенны при заданном белковом окружении, являются архитектура комплекса хромофоров, их ориентация и близость к реакционному центру.

Подводя итог, перечислим основные направления развития теоретических исследований динамики открытых биохимических систем:

- 1) совершенствование квантовохимических методов расчета свойств органических молекул-хромофоров в возбужденных электронных состояниях;
- 2) определение параметров взаимодействия системы хромофоров с белковым окружением, исходя из строения последнего;
- 3) выявление ключевых параметров, которые определяют скорость и эффективность процессов переноса энергии в биохимических системах;
- 4) разработка принципов дизайна искусственных биомиметических систем, способных эффективно преобразовывать световую энергию в химическую.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00889).

#### Литература

- [1] Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990.
- [2] Weiss U., Quantum dissipative systems, 2<sup>nd</sup> ed. – World Scientific, Singapore, 1999.
- [3] Блум К., Теория матрицы плотности и ее приложения. – М.: Мир, 1983.
- [4] Redfield A.G., Adv. Magn. Res., 1965, v. 1, p. 1.

[5] Еремин В.В., Глебов И.О. Скорость потери энергии и когерентности в одномерной колебательной системе, взаимодействующей с термостатом. – Теор. мат. физика, 2007, т. 153, № 1, с. 130-144.

[6] Белов А.С., Еремин В.В. Квантоводинамическое описание диссипативного переноса энергии в фотосистемах. 1. Модель взаимодействия хромофоров с белком в рамках теории Редфилда. – Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2009, т. 50, № 4, с. 219-227.

@ Еремин В.В.

УДК 541.49+544.18+547.256.2.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С  
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

А.Э. Загидуллина

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland

Алюминийорганические соединения являются важнейшим классом металлоорганических соединений и широко используются в тонком органическом синтезе и промышленности. Неотъемлемым свойством алюминийорганических соединений является их высокая склонность к димеризации и комплексообразованию с растворителем, что оказывает существенное влияние на их химическое поведение. Обычно подобные взаимодействия отрицательно сказываются на реакционной способности алюминийорганических соединений, однако известны примеры и активирующего влияния растворителя.

Так, сравнительно недавно показано, что дихлорметан и дихлорэтан, используемые в качестве растворителей, оказывают активирующий эффект в реакциях восстановительного алкилирования ортоформатов и циклических ацеталей триэтил- и триизобутилалюминием, что открывает интересные синтетические возможности в химии алюминийорганических соединений. Поэтому исследование методами квантовой химии механизма активирующего влияния хлорсодержащих растворителей на реакции с участием триалкилалюминиевых соединений представляется актуальной задачей.

Цель работы заключается в квантово-химическом исследовании неэмпирическими методами особенностей комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса.

1. Выбор квантово-химического метода исследований

Оптимальный метод исследования особенностей комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса определялся путем сравнения экспериментальных данных геометрических параметров  $AlMe_3$  и  $Al_2Me_6$  и термодинамических параметров реакции димеризации  $AlMe_3$  с расчетными значениями, найденными в приближениях RHF/6-31G(d,p), MP2(fc)/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(fd,p) и MP4/6-311G(fd,p)/MP2/6-31G(d,p).

Таблица 1. Средние абсолютные отклонения расчетных значений геометрических параметров  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  относительно экспериментальных данных

Метод	$\text{AlMe}_3$		$\text{Al}_2\text{Me}_6$	
	ДР, Å	Дб, °	ДР, Å	Дб, °
RHF/6-31G(d,p)	0.030	0.0	0.038	1.3
MP2/6-31G(d,p)	0.014	0.0	0.032	1.3
B3LYP/6-31G(fd,p)	0.017	0.0	0.034	1.1

Судя по представленным результатам (табл. 1), использованные приближения хорошо описывают геометрическое строение  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  и могут с успехом применяться для установления особенностей геометрического строения триалкилаланов.

Таблица 2. Средние абсолютные отклонения расчетных значений термодинамических параметров реакции димеризации  $\text{AlMe}_3$  относительно экспериментальных данных

Метод	* $\Delta(\text{D}_r\text{H}^0_{298})$ кДж/моль	$\Delta(\text{D}_r\text{S}^0_{298})$ Дж/(моль · К)	* $\Delta(\text{D}_r\text{G}^0_{298})$ кДж/моль
	MP2(fc)/6-31G(d,p)	7.5	42.2
MP2/6-31G(d,p)	0.7	7.5	2.4
B3LYP/6-31G(d,p)	44.4	0.7	44.7
B3LYP/6-31G(fd,p)	49.9	6.1	51.8
MP4/6-311G(fd,p)**	3.9	7.5	0.8

\* Ошибка BSSE в случае  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  не учитывалась, так как димер не является слабо связанным комплексом

\*\* Поиск равновесной геометрии и колебательная задача решались в MP2/6-31G(d,p)

Судя по расчетным данным (табл. 2), наименьшие ошибки расчета термодинамических параметров реакции димеризации наблюдаются для методов, использующих учет электронной корреляции по методу Меллера-Плессе. Следует отметить, что метод MP4 не намного точнее метода MP2.

Поэтому для изучения особенностей комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса нами в последующем использовано приближение MP2/6-31G(d,p).

## 2. Комплексообразование триметилалюминия и триэтилалюминия с дихлорметаном и дихлорэтаном

### 2.1. Строение комплексов

Пространственное строение наиболее устойчивых конформеров комплексов  $\text{AlMe}_3$  (1) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2-6) и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (7-11) состава 1:1 и 2:1, найденное в MP2/6-31G(d,p), представлено на рис. 1, 2.

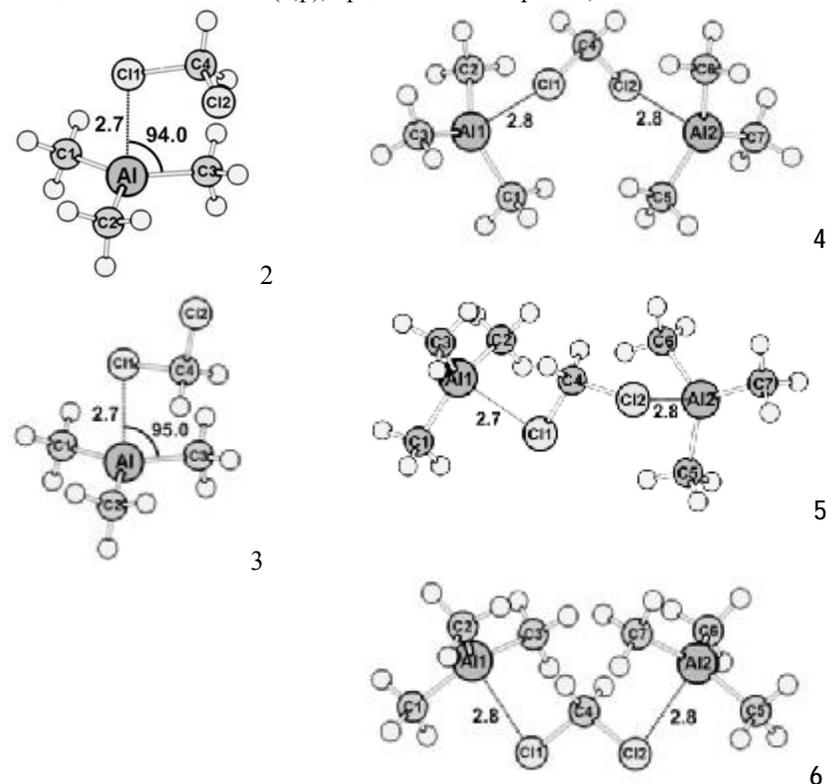
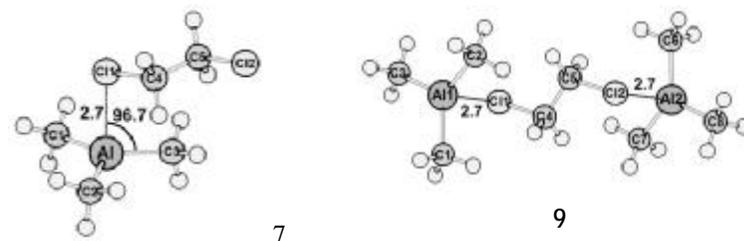


Рис.1. Строение комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  состава 1:1 (2-3) и 2:1 (4-6).



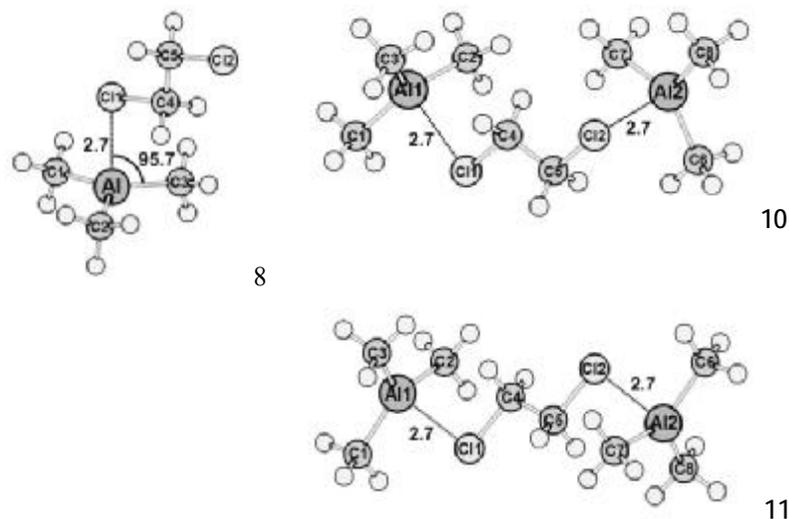


Рис.2. Строение комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  состава 1:1 (7-8) и 2:1 (9-11).

Взаимодействие  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  приводит к образованию комплексов с двумя вариантами ориентации молекулы хлоралкана относительно  $\text{AlMe}_3$  вследствие возможности взаимодействия вакантной орбитали атома алюминия с различными орбиталями атома хлора. Соответственно, в случае комплексов состава 2:1 возможно образование трех наиболее устойчивых конформеров комплексов за счет смешанного варианта взаимной ориентации молекул хлоралкана и  $\text{AlMe}_3$ .

Таблица 3. Расчетные значения разницы полных энергий конформеров комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  состава 1:1 и 2:1, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Соединение	$\Delta E^0$	Соединение	$\Delta E^0$
2	0	7	0
3	0.3	8	2.6
4	0	9	0
5	1.2	10	2.4
6	3.1	11	7.0

Судя по расчетным данным (табл. 3), ориентация, соответствующая

конформерам 2, 4, 7 и 9, является наиболее выгодной, ориентация, соответствующая конформерам 3, 6, 8 и 11, является наименее выгодной, а смешанный вариант, соответствующий конформерам 5 и 10, занимает промежуточное положение.

В случае  $\text{AlEt}_3$  наиболее устойчивые конформеры комплексов с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  состава 1:1 имеют пространственное строение, схожее с аналогичными конформерами комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

В силу симметричности  $\text{AlMe}_3$  ( $D_{3h}$ ) его орбитали ВЗМО и ВЗМО-1 являются вырожденными. При комплексообразовании с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  происходит понижение симметрии (до  $C_1$ ), вследствие чего вырождение между ВЗМО и ВЗМО-1 исчезает (рис. 3). При этом влияние  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  на изменение орбитального строения значительно меньше, чем в случае  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

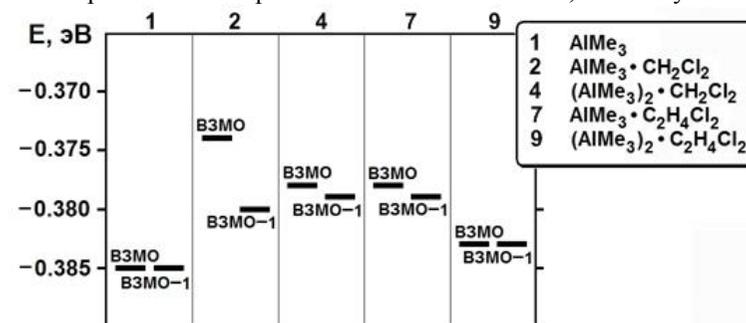


Рис. 3. Энергии ВЗМО и ВЗМО-1  $\text{AlMe}_3$  и его комплексов с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  состава 1:1 и 2:1, найденные в MP2/6-31G(d,p).

Установлено, что комплексообразование во всех случаях приводит к повышению энергии ВЗМО по сравнению с исходным  $\text{AlMe}_3$ , что может свидетельствовать о повышении реакционной способности  $\text{AlMe}_3$  при комплексообразовании с указанными хлоралканами.

При проведении анализа атомных заселенностей граничных молекулярных орбиталей в случае  $\text{AlMe}_3$  атомная заселенность атомов углерода рассмотрена как сумма атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО-1 вследствие вырожденности этих молекулярных орбиталей по энергии, которая в силу симметричности молекулы одинакова для всех атомов углерода (табл. 4).

Таблица 4. Суммарные значения атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО-1 атомов углерода в  $\text{AlMe}_3$  и его комплексах с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , рассчитанные в MP2/6-31G(d,p)

	1	2	7	4	9
$C_1$	0.923	0.939	0.836	0.922	0.804
$C_2$	0.923	0.899	0.051	0.903	0.533
$C_3$	0.923	0.940	0.492	0.952	0.045

В комплексах 2, 4, 7 и 9 за счет понижения симметрии происходит не только снятие вырождения между ВЗМО и ВЗМО–1, но и проявление разности в значениях атомных заселенностей на граничной молекулярной орбитали для атомов углерода в молекуле  $\text{AlMe}_3$ .

## 2.2. Термодинамические параметры реакций комплексообразования

Вследствие того, что алюминийорганические соединения склонны к димеризации и комплексообразованию с основаниями Льюиса, в данной работе рассмотрена термодинамическая предпочтительность реакций димеризации  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  и их комплексообразования с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  в газовой фазе.

Таблица 5. Расчетные значения термодинамических параметров реакций димеризации  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  и их комплексообразования с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , найденные в MP2/6-31G(d,p)

Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль
$2 \text{AlMe}_3 = \text{Al}_2\text{Me}_6$	-82.2
$\text{AlMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{AlMe}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-11.2
$2 \text{AlMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-20.4
$\text{AlMe}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{AlMe}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-20.7
$2 \text{AlMe}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-32.0
$2 \text{AlEt}_3 = \text{Al}_2\text{Et}_6$	-90.8
$\text{AlEt}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{AlEt}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-27.2
$\text{AlEt}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{AlEt}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-31.9

Судя по расчетным значениям  $\Delta_r H_{298}^0$  (табл. 5), комплексообразование  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  является термодинамически выгодным процессом, хотя и уступает реакции димеризации триалкилалюминия.

### 3. Комплексообразование литийалюминийтетраметила и литийалюминийтетраэтила с дихлорметаном и дихлорэтаном

#### 3.1. Строение комплексов

Пространственное строение наиболее устойчивых конформеров возможных комплексов  $\text{LiAlMe}_4$  (12) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (13, 14) и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (15, 16), найденное в MP2/6-31G(d,p), представлено на рис. 4.

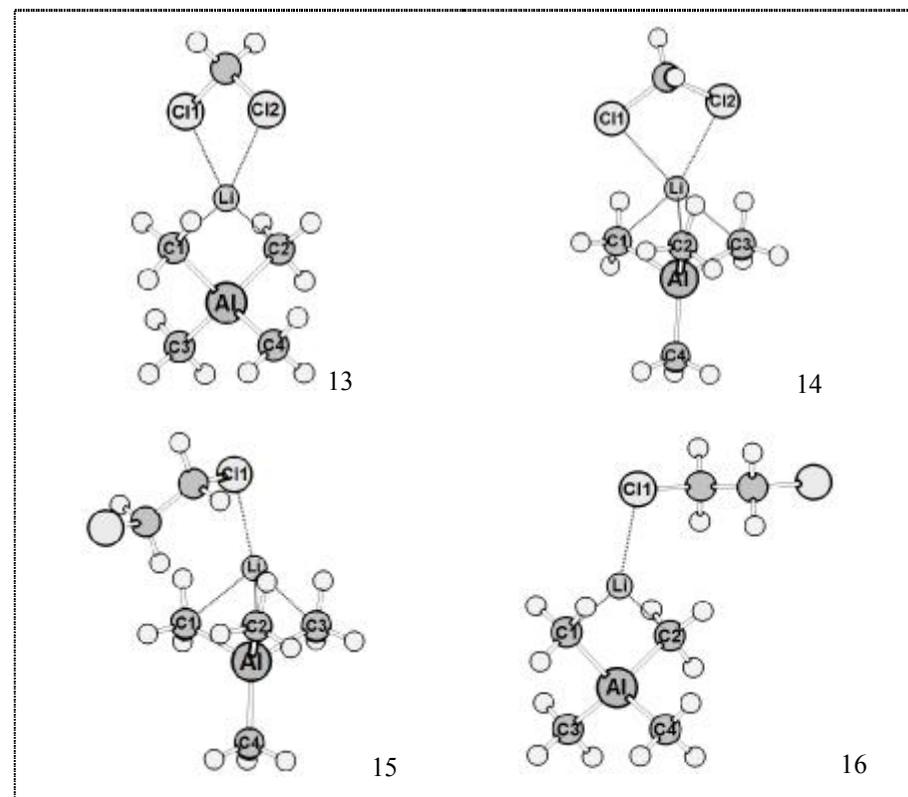


Рис. 4. Пространственное строение комплексов  $\text{LiAlMe}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (13, 14) и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (15, 16).

Взаимодействие  $\text{LiAlMe}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  приводит к образованию комплексов с различными вариантами взаимной ориентации молекулы хлоралкана относительно  $\text{LiAlMe}_4$  вследствие наличия двух наиболее устойчивых конформеров  $\text{LiAlMe}_4$ .

Таблица 6. Расчетные значения разницы полных энергий конформеров комплексов  $\text{LiAlMe}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , найденные в MP2/6-31G(d,p)

Соединение	$\Delta E^0$ кДж/моль	Соединение	$\Delta E^0$ кДж/моль
13	0	15	0
14	4.5	16	4.9

Анализ строения найденных комплексов показывает, что в комплексах  $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  координируется за счет взаимодействия двух атомов хлора с катионом лития, координационное число которого в отличие от неассоциированного  $\text{LiAlMe}_4$  равно четырем. Причем в наиболее выгодном конформере (табл. 6) литий дополнительно взаимодействует с двумя атомами углерода. В случае комплексов  $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  координация молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  происходит за счет взаимодействия одного атома хлора с литием и наиболее выгодный конформер характеризуется дополнительным взаимодействием лития с тремя атомами углерода.

В случае  $\text{LiAlEt}_4$  наиболее устойчивые конформеры комплексов с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  имеют пространственное строение, схожее с аналогичными конформерами комплексов  $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

В силу симметричности исходного  $\text{LiAlMe}_4$  ( $C_{3v}$ ) граничные молекулярные орбитали ВЗМО и ВЗМО–1 атомов углерода являются вырожденными. При комплексообразовании с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  происходит понижение симметрии (до  $C_1$ ), вследствие чего вырождение между ВЗМО и ВЗМО–1 исчезает (рис. 5). При этом влияние  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  на изменение орбитального строения  $\text{LiAlMe}_4$  значительно меньше, чем в случае  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

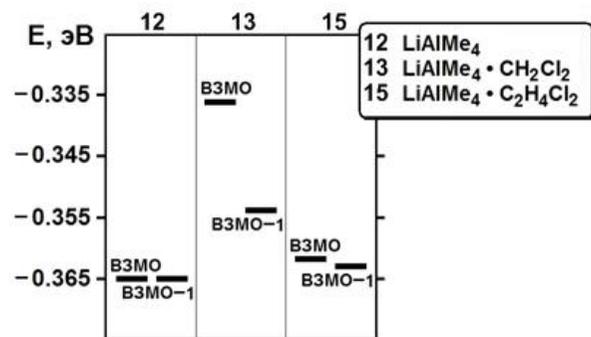


Рис. 5. Энергии ВЗМО и ВЗМО–1  $\text{LiAlMe}_4$  и его комплексов с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , найденные в MP2/6-31G(d,p)

Комплексообразования с хлоралканами приводит к повышению энергии ВЗМО относительно исходного  $\text{LiAlMe}_4$  в случае  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , не приводя к значительным изменениям в случае  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (рис. 5).

При проведении анализа атомных заселенностей граничных молекулярных орбиталей в случае  $\text{LiAlMe}_4$  атомная заселенность атомов углерода рассмотрена как сумма атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 вследствие вырожденности этих молекулярных орбиталей по энергии (табл. 7).

Таблица 7. Суммарные значения атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 атомов углерода в  $\text{LiAlMe}_4$  и его комплексах с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,

рассчитанные в MP2/6-31G(d,p)			
	12	13	15
$C_1$	0.960	0.709	0.973
$C_2$	0.961	0.753	0.946
$C_3$	0.960	0.709	0.964
$C_4$	0.010	0.750	0.010

В результате образования комплексов с хлоралканами атомная заселенность атомов углерода на граничных молекулярных орбиталях по сравнению с исходным  $\text{LiAlMe}_4$  значительно снижается в случае  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и остается практически неизменной в случае  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , что может свидетельствовать о понижении реакционной способности  $\text{LiAlMe}_4$  при комплексообразовании с указанными хлоралканами.

### 3.3. Термодинамические параметры реакций комплексообразования

Хлоралканы, являясь слабыми основаниями Льюиса, координируются по литию как наиболее электронодефицитному атому. При этом для комплексов  $\text{LiAlMe}_4$  и  $\text{LiAlEt}_4$  возможна диссоциация под действием растворителя. Поэтому нами рассмотрены реакции комплексообразования  $\text{LiAlMe}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{LiAlEt}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и их диссоциации под действием растворителя в газовой фазе.

Таблица 8. Расчетные значения термодинамических параметров реакций комплексообразования  $\text{LiAlMe}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{LiAlEt}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и их диссоциации, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Реакция	$D_r H_{298}^0$ кДж/моль
$\text{LiAlMe}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{LiAlMe}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-58.2
$\text{LiAlMe}_4 + 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{LiMe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlMe}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	122.6
$\text{LiAlMe}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{LiAlMe}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-54.6
$\text{LiAlMe}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{LiMe} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{AlMe}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	118.0
$\text{LiAlEt}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{LiAlEt}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-42.3
$\text{LiAlEt}_4 + 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{LiEt} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlEt}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	140.6

Как следует из представленных данных (табл. 8), в среде хлорсодержащих растворителей  $\text{LiAlMe}_4$  и  $\text{LiAlEt}_4$  преимущественно взаимодействуют с хлоралканом, образуя достаточно прочные комплексы и не склонны к диссоциации под действием хлоралкана.

#### 4. Комплексообразование триметилалюминия с галоген-анионами

##### 4.1. Структура комплексов

Пространственное строение возможных комплексов  $\text{AlMe}_3$  (1) с  $\text{F}^-$  (17, 18) и  $\text{Cl}^-$ -анионами (19, 20) состава 1:1 и 2:1, найденное в  $\text{MP2/6-31+G(d,p)}$ , представлено на рис. 6.

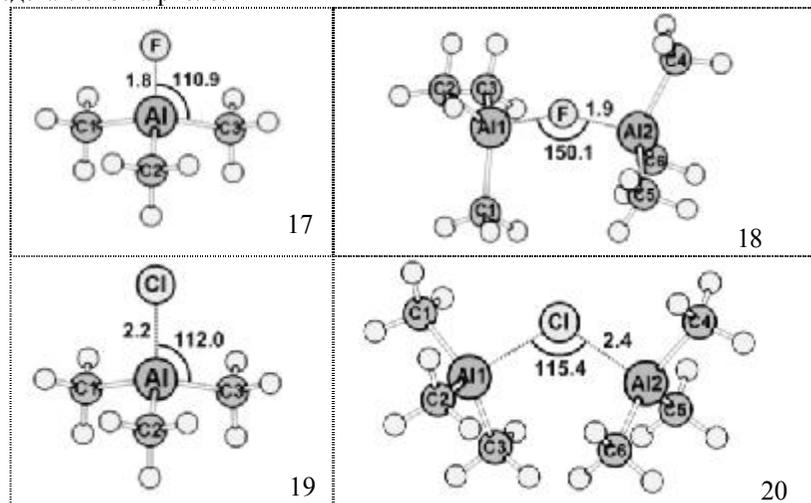


Рис. 6. Пространственное строение комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ -анионами состава 1:1 (17, 19) и 2:1 (18, 20).

В случае  $\text{AlEt}_3$  наиболее устойчивые конформеры комплексов с  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ -анионами состава 1:1 имеют пространственное строение, схожее с аналогичными конформерами комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ -анионами.

Во всех случаях центральный атом (Al) является четырехкоординированным. Расположение лигандов соответствует тригональной пирамиде (искаженный тетраэдр), в вершине которой находится галоген-анион. При этом в случае комплексов 2:1 галоген-анион является общим.

За счет изменения характера гибридизации атома алюминия ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ) связь  $\text{Al}-\text{C}$  в комплексах с галоген-анионами несколько длиннее, чем в случае мономеров. Наибольшее увеличение длины связи  $\text{Al}-\text{C}$  наблюдается в случае комплексов состава 1:1. Таким образом, в комплексах состава 2:1 взаимодействие  $\text{AlMe}_3$  с галоген-анионами должно проявляться в меньшей степени.

В силу симметричности исходного  $\text{AlMe}_3$  и его комплексов с галоген-анионами состава 1:1 ( $C_{3v}$ ) граничные молекулярные орбитали ВЗМО и ВЗМО-1 являются вырожденными.

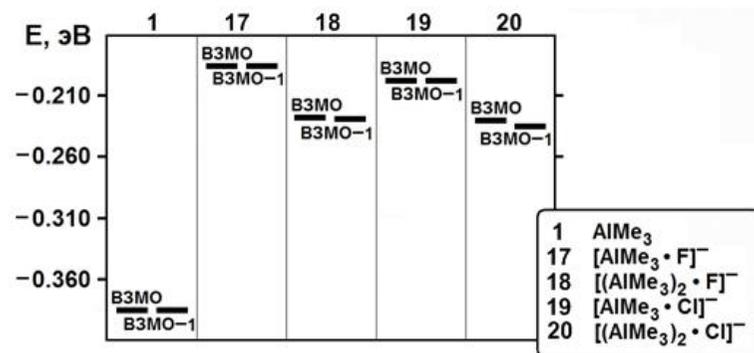


Рис. 7. Энергии ВЗМО и ВЗМО-1  $\text{AlMe}_3$  и его комплексов с  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ -анионами состава 1:1 и 2:1, найденные в  $\text{MP2/6-31+G(d,p)}$

Комплексообразование во всех случаях приводит к повышению энергии ВЗМО по сравнению с  $\text{AlMe}_3$  (рис. 7), что может свидетельствовать о повышении реакционной способности  $\text{AlMe}_3$  при комплексообразовании с указанными галоген-анионами.

При проведении анализа атомных заселенностей граничных молекулярных орбиталей в случае  $\text{AlMe}_3$  и его комплексов состава 1:1 с галоген-анионами атомная заселенность атомов углерода рассмотрена как сумма атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО-1 вследствие вырожденности этих молекулярных орбиталей по энергии, которая в силу симметричности молекул одинакова для всех атомов углерода (табл. 9).

Таблица 9. Суммарные значения атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО-1 атомов углерода в  $\text{AlMe}_3$  и его комплексах с  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ -анионами, рассчитанные в  $\text{MP2/6-31+G(d,p)}$

	1	17	19	18	20
$C_1$	0.923	1.002	0.889	0.576	0.506
$C_2$	0.923	1.002	0.890	0.470	0.440
$C_3$	0.923	1.001	0.889	0.415	0.456

В результате образования комплексов с галоген-анионами состава 1:1 атомная заселенность атомов углерода на граничных молекулярных орбиталях по сравнению с исходным  $\text{AlMe}_3$  повышается в случае  $\text{F}^-$ -анионов и понижается в случае  $\text{Cl}^-$ -анионов. В случае комплексов состава 2:1 наблюдается значительное понижение атомной заселенности атомов углерода на граничных молекулярных орбиталях.

#### 4.2. Термодинамические параметры реакций комплексообразования

Вследствие того, что алюминийорганические соединения склонны к димеризации и комплексообразованию с основаниями Льюиса, в данной работе рассмотрена термодинамическая предпочтительность реакций димеризации  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  и их комплексообразования с F- и Cl-анионами в газовой фазе.

Таблица 10. Расчетные значения термодинамических параметров реакций димеризации  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  и их комплексообразования с F- и Cl-анионами, найденные в MP2/6-31+G(d,p)

Реакция	$D_r H_{298}^0$ кДж/моль
$2 \text{AlMe}_3 = \text{Al}_2\text{Me}_6$ *	-82.2
$\text{AlMe}_3 + \text{F}^- = \text{AlMe}_3 \cdot \text{F}^-$	-345.4
$2 \text{AlMe}_3 + \text{F}^- = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{F}^-$	-520.0
$\text{AlMe}_3 + \text{Cl}^- = \text{AlMe}_3 \cdot \text{Cl}^-$	-208.8
$2 \text{AlMe}_3 + \text{Cl}^- = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{Cl}^-$	-321.5
$2 \text{AlEt}_3 = \text{Al}_2\text{Et}_6$ *	-90.8
$\text{AlEt}_3 + \text{F}^- = \text{AlEt}_3 \cdot \text{F}^-$	-553.3
$\text{AlEt}_3 + \text{Cl}^- = \text{AlEt}_3 \cdot \text{Cl}^-$	-238.5

\* Термодинамические параметры рассчитаны в MP2/6-31G(d,p)

Судя по расчетным значениям  $D_r H_{298}^0$  (табл. 10), комплексообразование  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  с галоген-анионами является термодинамически более предпочтительным процессом в сравнении с их димеризацией, вследствие чего в присутствии галоген-анионов должно происходить разрушение  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  и  $\text{Al}_2\text{Et}_6$ .

Таким образом, комплексообразование  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  с галоген-анионами, сопровождающееся изменением в электронном строении, должно приводить к повышению их реакционной способности также за счет перехода  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  из димерной в мономерную форму.

#### Выводы

1. По данным расчетов в приближении MP2/6-31G(d,p) установлено существование комплексов  $\text{AlMe}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  состава 1:1 и 2:1 и  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  состава 1:1 с различной взаимной ориентацией молекул. Показано, что комплексообразование с хлоралканами должно приводить к повышению реакционной способности  $\text{AlMe}_3$  за счет увеличения электронной плотности на атомах углерода в  $\text{AlMe}_3$  и нарушения симметричности ее распределения.
2. На основании расчетных значений  $D_r E_{298}^0$  установлено, что комплексообразование  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  является термодинамически выгодным процессом, однако уступает реакции димеризации триалкилалюминия.

3. Установлено, что в комплексах  $\text{LiAlMe}_4$  и  $\text{LiAlEt}_4$  с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  координация хлоралкана осуществляется по катиону лития с участием двух атомов хлора в случае  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и одного атома хлора в случае  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Показано, что в реакциях комплексообразования с хлоралканами наряду с незначительным повышением энергии ВЗМО происходит уменьшение электронной плотности на атомах углерода в  $\text{LiAlMe}_4$ , что в целом должно приводить к снижению его реакционной способности.
4. Расчетами в приближении MP2/6-31+G(d,p) изучено строение комплексов  $\text{AlMe}_3$  с F- и Cl-анионами состава 1:1 и 2:1 и  $\text{AlEt}_3$  с F- и Cl-анионами состава 1:1. Показано, что в результате комплексообразования  $\text{AlMe}_3$  с F- и Cl-анионами должно происходить значительное повышение реакционной способности  $\text{AlMe}_3$  за счет увеличения энергии ВЗМО. По данным расчетных значений  $D_r E_{298}^0$  установлено, что реакция комплексообразования  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{AlEt}_3$  с F- и Cl-анионами является более предпочтительным процессом и в присутствии галоген-анионов должно происходить разрушение димера триалкилалюминия.

@3 Загидуллина А.Э., 2009

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

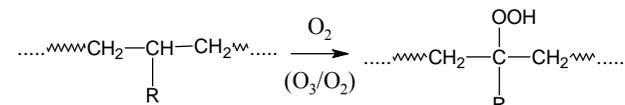
Хакимзянов Р.И., Базунова М.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В процессе получения, переработки, хранения и эксплуатации полимеры находятся в контакте с кислородом воздуха и подвергаются химическим превращениям. Всё это приводит к изменению физико-химических, физико-механических, оптических и электрофизических свойств полимеров. Поэтому, с одной стороны, основная часть исследований по окислению полимеров проводилась в связи с проблемой подавления процессов окислительной деструкции при переработке полимеров в изделия и при их эксплуатации [1]. С другой стороны, в последние годы окисление всё шире используется в качестве метода модифицирования полимеров [2, 3].

Введение кетонных, альдегидных и карбоксильных групп в макромолекулы гидрофобных полимеров при их окислении существенно изменяет их физические и химические свойства. Вследствие появления полярных групп повышается сродство с красителями и адгезионные свойства. Известно, что появление гидроксигрупп в макромолекулах полиолефинов (ПО) увеличивает их гидрофильность, что позволяет надеяться на модификацию их свойств в самых различных аспектах и, в частности, на повышение их ассимиляции микроорганизмами. Последнее обстоятельство имеет большое значение для экологии, так как производство ПО в мире нарастает с каждым годом [2].

В некоторых случаях методами окислительного модифицирования необходимо улучшить лишь характеристики полимерной поверхности, сохранив неизменными свойства материалов в объёме, а также форму полимерного материала (волокно, плёнка, объёмное изделие). Это необходимо, например, при изменении в нужном направлении смачиваемости, сорбционных, адгезионных и электрических характеристик материалов [4]. Окисление является также удобным методом предварительной активации полимерной поверхности, приводящим к возникновению кислородсодержащих функциональных групп, способных быть активными центрами при дальнейшем химическом модифицировании. Например, окисление ПО сопровождается образованием гидропероксидных (ГП) групп (рис. 1).

Рисунок 1. Окисление карбоцепных полимеров (R = -CH<sub>3</sub>, -H)

Последующее термическое разложение ГП – групп приводит к возникновению на поверхности свободных радикалов и инициированию роста привитых цепей [2].

Известно, что при температурах ниже 90°C реакция окисления полимеров проходит в основном на поверхности материала и не сопровождается термоокислительной деструкцией полимера в объёме.

В литературе описано окисление полипропиленового волокна в среде толуола окислением кислородом воздуха при температуре 70-120 °C как в присутствии радикальных инициаторов, так и без них. При технической реализации данных способов эти процессы приводят к загрязнению окружающей среды парами органических растворителей и требуют включения в технологическую схему производства стадии регенерации растворителя.

Поэтому целесообразным является изучение простых и технологичных методов поверхностного окисления материалов из полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ) и их отходов как метода создания вторичных полимерных материалов и исследование свойств полученных образцов.

На кафедре ВМС и ОХТ БашГУ для проведения поверхностной окислительной модификации отходов волокнистых, гранулированных и плёночных материалов из полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) предложено использовать такие способы, как окисление кислородом воздуха в водной среде и в газовой фазе, озонирование [5]. Результаты данных исследований представлены в таблице 1.

Для подтверждения изменения свойств поверхности модифицированных образцов исследована их окрашиваемость азокрасителями и смачиваемость. Окрашиваемость всех полученных окисленных образцов на основе ПП-волокна и ПЭ-плёнки азокрасителями существенно лучше, чем окрашиваемость немодифицированных материалов. Об увеличении гидрофильности поверхности говорят данные по уменьшению краевого угла смачивания модифицированных образцов. Например, краевой угол смачивания поверхности окисленных отходов ПЭ-плёнок водой уменьшается, в среднем, на 10-12° по сравнению с исходной плёнкой.

Таблица 1. Условия окисления материалов на основе ПО и их отходов

Объект	Условия окисления					Конц. ГП- групп в материале, $10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$	Краевой угол смачивания
	Среда	Окислитель	Инициатор	Время, час	T, °C		
ПП-волокно (ГОСТ 26574-85)						0,45	
Отходы ПП-волокна						1,5	
Отходы ПП-волокна		возд*		4	85	3,4	
Отходы ПП-волокна	H <sub>2</sub> O	возд*	2,7 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,37 мг/мл FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O	4	85	3,2	
Отходы ПП-волокна		O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> *		1	20.	3,3	
ПЭ – пленка (ГОСТ 17811-78)						0,31	87 <sup>0</sup>
Отходы ПЭ – пленки	H <sub>2</sub> O	возд*	2,7 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,37 мг/мл FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O	4	85	0,38	69 <sup>0</sup>
Отходы ПЭ – пленки		возд*		4	85	1,8	72 <sup>0</sup>

Отходы ПЭ – пленки		O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> *		1	20	2,8	72 <sup>0</sup>
Бален	H <sub>2</sub> O	возд*	2,7 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,37 мг/мл FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O	4	85	0,12	

\* - расход воздуха 7,2 л/ч

\*\* - скорость пропускания озонкислородной смеси 30 л/ч, производительность озонатора по озону 12,5 ммоль/ч.

Также для оценки свойств полимерных материалов, полученных путём окислительного модифицирования, проведено сравнение склонности к набуханию и сорбции модифицированных и немодифицированных образцов.

Данные по сорбционным свойствам исследованных образцов полимерных материалов по отношению к парам воды представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследования сорбционных свойств материалов на основе ПП и ПЭ и их отходов

Образец полимерного материала	Концентрация кислородсодержащих групп на поверхности образца, моль/г	привес материала после сорбции, %
ПЭ- пленка, подвергнутая старению в ест. условиях (17 месяцев)	$1,46 \cdot 10^{-3}$	0.20
ПЭ-плёнка (ГОСТ 10354-82)	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0.08

ПЭ-плёнка (ГОСТ 10354-82) свежоокисл.	$1,20 \cdot 10^{-3}$	0.49
Бален (ТУ 2211-074-05766563-2005) неокисл.	$0,12 \cdot 10^{-3}$	0.34
Бален (ТУ 2211-074-05766563-2005) окисл.	$1,86 \cdot 10^{-3}$	0.40
отходы ПП-волокна неокисл.	$1,76 \cdot 10^{-3}$	0.30
отходы ПП-волокна окисл.	$3,11 \cdot 10^{-3}$	0.38

Как следует из данных таблицы 2, материалы, подвергнутые окислительному модифицированию (старению или окислению кислородом воздуха в водной среде), обладают большей сорбционной способностью по парам воды, чем немодифицированные. Вероятно, это связано, во-первых, с накоплением кислородсодержащих групп и, соответственно, с усилением гидрофильных свойств поверхности, а во-вторых, с изменением вида надмолекулярных образований макромолекул полимера на поверхности, приводящим к разрыхлению структуры. Возможно, что и усиление способности модифицированных образцов отходов ПП-волокна и ПП-гранул (балена) к набуханию в декалина, связано тоже со второй причиной (см. таблицу 3).

Таблица 3. Константы набухания образцов материалов на основе ПП в декалине, 19,5<sup>0</sup>С

Образец полимерного материала	Константа набухания в декалине
бален (ТУ 2211-074-05766563-2005)	$7,95 \cdot 10^{-3} \pm 3,5 \cdot 10^{-4}$
бален окисл.	$1,17 \cdot 10^{-2} \pm 2,7 \cdot 10^{-3}$
ПП-волокно	$5,03 \cdot 10^{-3} \pm 2,7 \cdot 10^{-4}$
ПП-волокно окисл.	$1,35 \cdot 10^{-2} \pm 3,5 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, окислительные превращения полимерных материалов и их отходов приводят к изменению физико-химических свойств их поверхности, поэтому данный вид превращений может использоваться как метод создания вторичных полимерных материалов с сохранёнными свойствами образцов в объёме и изменёнными в нужном направлении поверхностными свойствами. Полученные модифицированные образцы обладают лучшими адгезионными и сорбционными свойствами, чем немодифицированные, что даёт основание предположить, что имеется возможность их использования в качестве многофункциональных добавок в различных композиционных материалах, в полимерно-битумных композициях и т.д.

#### Литература

- [1] Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. – 354 с.
- [2] Новосёлова Л.Ю. Об окислении волокнистого материала их отходов изделий из полипропилена // Пластические массы. 2002. №11. С. 42.
- [3] Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химические реакции полимеров полипропилена и полиэтилена. Томск: Издательство Томского университета, 1990. - 340 с.
- [4] В.И. Повстугар, В.И. Кондолопов, С.С. Михайлова. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. - 190 с.
- [5] Баунова М.В., Хакимзянов Р.И., Бабаев М.С., Колесов С.В. Окисление отходов волокнистых и пленочных материалов из полиэтилена и полипропилена // Вестник Башкирского университета, 2008, Т.13, №3, с. 501-504.

@Хакимзянов Р.И., 2009

ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЙ  
СОСТАВ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ  
ДЛЯ ТУШЕНИЯ ВОЗГОРАНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Суфияров И.И.<sup>1</sup>, Базунова М.В.<sup>1</sup>, Кильдияров А.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, <sup>2</sup>ООО «Завод  
Технохимсинтез», г. Уфа, Россия

Расширение масштабов химического производства, обращение на одном предприятии горючих жидкостей различных классов – полярных и неполярных, разнообразие условий, в которых происходят пожары, экономически обусловили создание композиций универсальных пенообразователей.

Ранее, на основании совместных работ кафедры ВМС и ОХТ БашГУ и ГУП «Опытный завод АН РБ» предложены следующие составы плёнообразующего пенообразователя для подслоного тушения углеводородных жидкостей [1], основными компонентами которых являются, во-первых, фторсодержащие ПАВ, в качестве которых могут использоваться производные (амиды, аммонийные соли) перфторкарбоновых кислот или перфтороксоалкилкарбоновых кислот, например, ПАВ под торговой маркой «Фарофак», а во-вторых, триэтаноламинные соли высших алкилсульфатов, которые являются действующими веществом пенообразователя «Ялан», производимого на ГУП «Опытный завод АН РБ» (г. Уфа), мас. %:

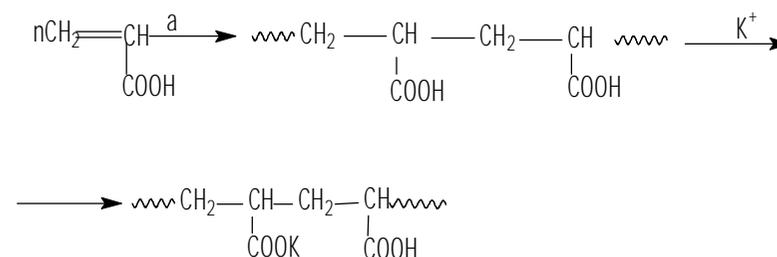
фторированное ПАВ	2,5 – 5,2
соли алкил(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> и C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )сульфатов	7,5 – 30,9
кокоамидоалкилглицинат	5,0 – 10,3
неионогенное ПАВ	0,3 - 0,6
этиленгликоль	0,0 - 10;
бутилцеллозольв	7,5 – 15,5
вода	остальное

Этим пенообразователям присвоили торговые названия ПО 6ЦВФ, ПО 1ЦВФ, ПО 3 ЦВФ. Данные композиции не пригодны для тушения водорастворимых полярных жидкостей, например спиртов, которые интенсивно разрушают обычную пену. В связи с этим целесообразной является разработка композиции универсального пенообразователя для тушения неполярных и полярных жидкостей на базе фторсодержащего пенообразователя ПО 6ЦВФ, производство которого начато на ГУП «Опытный завод АН РБ»

Известно, что составы универсальных пенообразователей для тушения полярных жидкостей содержат, помимо основного ПАВ и

необходимых компонентов, улучшающих эксплуатационные характеристики, добавки синтетических и природных полимеров, например соли альгиновой кислоты, тиксотропные полисахариды и др [2]. Принцип действия таких пенообразователей основан на образовании разделительной изолирующей гелеобразной плёнки между пеной и горючей жидкостью в результате коагуляции содержащегося в пенном растворе полимера [3].

В разработанных нами композициях сочетание плёнообразующих и «противоспиртовых» свойств достигается введением в состав фторсодержащего плёнообразующего пенообразователя, добавок солей полиакриловой кислоты. Данная полимерная добавка синтезирована полимеризацией акриловой кислоты (без предварительной очистки мономера от ингибитора) в водном растворе с последующей нейтрализацией раствором гидроксида калия или моноэтаноламинном (рисунок 1).



a: растворитель H<sub>2</sub>O, t=80 °С, инициатор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Рисунок 1. Получение солей полиакриловой кислоты

Композиции фторсодержащих пенообразователей с полимерной добавкой готовятся простым смешением компонентов при 40 – 50 °С.

Полученные пенообразующие составы представляют собой легкоподвижную, нерасслаивающуюся однородную и прозрачную жидкость без кристаллического осадка со слабым специфическим запахом.

Проведено установление оптимальной концентрации полимерной добавки в пенообразующем растворе путём качественной и количественной оценки свойств пены. В таблице 1 представлены данные о зависимости кратности и устойчивости пены от концентрации добавки солей ПАК в пенообразующем растворе [4].

Таблица 1: Кратность и устойчивость\* пены над слоем этанола, полученной из рабочих растворов пенообразователя ПО 6ЦВФ (6 объёмных %) содержащих добавки солей полиакриловой кислоты (ПАК)

№ п/п	Концентрация солей ПАК, масс. %	Кратность пены		Устойчивость пены, с		Примечание
		калиевая соль ПАК	моноэтанол-аминная соль ПАК	калиевая соль ПАК	моноэтанол-аминная соль ПАК	
1.	—	8,6	8,0	1500	1500	между пеной и слоем спирта большая полость – 20 % от объёма пены
2.	0,2	8,0	7,8	>1800	>1800	пена не густая
3.	0,4	8,0	7,8	>1800	>1800	
4.	0,6	—	6,5	1000	—	между пеной и слоем спирта полость – 10 % от объёма пены
5.	0,8	8,4	7,9	1500	1600	в пене имеются пустоты объёмом 1 – 2 см <sup>3</sup>

\*механическая генерация пены

Результаты опытов над слоем бутанола показали аналогичные результаты.

Таким образом, установлено оптимальное содержание калиевых и моноэтанол-аминных солей полиакриловой кислоты (0,4 мас. %) в составе пенообразователя, обеспечивающее предотвращение разрушения пены полярной горючей жидкостью при одновременном сохранении требуемых физико-химических характеристик пены (кратности, устойчивости и др.).

Предлагаемые составы несложны в приготовлении и, предположительно, коррозионно-неактивны. Их можно готовить на существующем оборудовании. Для получения пены может быть использована стандартная аппаратура.

#### Литература

[1] Шароварников А. Ф., Шароварников С. А. Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав. Свойства. Применение. М.: Пожнаука, 2005. – 335 с.

[2] Суфияров И.И., Бабунова М.В., Назаров А.М. Разработка композиции фторсодержащего пенообразователя. Тезисы докладов научно-практической конференции студентов и аспирантов химического факультета, посвящённой 100-летию основания Башкирского государственного университета. Уфа: РИЦ БашГУ, 2009. – с. 58.

[3] Зимон А.Д. Коллоидная химия. М.: «Агар», 2003. - 319 с.

[4] Порядок применения пенообразователей для тушения пожаров. Рекомендации. М.: ВНИИПО, 2007. - 59 с.

© Кильдияров А.Р., 2009

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ  
СОРБЕНТОМ И РАСТВОРОМ

Э. Р. Валинурова\*, А. Р. Гимаева, Ф. Х. Кудашева

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450074, ул. Заки Валиди, 32.

Тел./факс: +7 (347) 2736701

E-mail: [GimaevaAR@mail.ru](mailto:GimaevaAR@mail.ru)

Проблема загрязнения водных ресурсов является актуальной в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду. В списках приоритетных загрязняющих веществ одно из первых мест занимают тяжелые металлы, соединения которых относятся к консервативным веществам, токсичным для живых организмов.

В настоящем сообщении представлены результаты исследований сорбционной способности и селективности углеродного волокна, его окисленного образца и березового активированного угля по отношению к ионам тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовали активированное углеродное гидратцеллюлозное волокно (АУВ), окисленный его образец и березовый активированный уголь.

Образец окисленного активированного углеродного волокна (ОАУВ) получали методом жидкофазного окисления кипячением в концентрированной азотной кислоте с последующей его отмывкой бидистиллированной водой. Характеристики сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики сорбентов

Адсорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Предельный адсорбционный объем пор, см <sup>3</sup> /г		Общая кислотность, мг-экв/г
		по воде	по бензолу	
БАУ-А	740-840	0.27	0.33	1.27
АУВ	1288.3	0	0.59	0.97
ОАУВ	1015.3	0.10	0.58	1.02

Сорбцию проводили в статических условиях при комнатной температуре и постоянном перемешивании из модельных растворов,

концентрации ионов металлов в исходных и равновесных растворах определяли фотоколориметрическими методами [1]. Количество сорбированных ионов рассчитывали по разнице его содержания в растворах до и после сорбции.

Величину адсорбции (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_p)}{q} \cdot V$$

где:  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации сорбата, мг/мл;  $q$  – навеска сорбента, г;  $V$  – объем анализируемого раствора, мл.

Углеродные волокна, полученные на основе гидратацеллюлозы содержат, в основном, карбонильные и карбоксильные функциональные группы, которые обуславливают их склонность к ионному обмену. Наиболее простым и доступным методом получения карбоксилсодержащих волокон на основе целлюлозы является ее окисление. Общая кислотность волокна при этом возрастает более чем в 4 раза. Однако процесс окисления чрезвычайно сложен - наряду с карбоксильными группами образуются и другие функциональные группы (табл. 2). Поскольку при этом основными функциональными группами являются карбоксильные и фенольные, то их участие в ионном обмене определяется кислотностью среды.

Таблица 2. Содержание функциональных групп (мг-экв/г) на поверхности углеродных адсорбентов

Адсорбент	Содержание функциональных групп, мг-экв/г		
	Карбоксильные	Фенольные	Лактонные
БАУ-А	0,15	0,81	0,31
АУВ	0,97	0	0
ОАУВ	2,38	1,24	0,64

Предварительно были изучены оптимальные параметры сорбции. Установлено, что максимальное извлечение ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  на ОАУВ наблюдается при pH=3, на АУВ - при pH=5-6, на БАУ-А – при pH=3, ионов  $Cr^{3+}$  на ОАУВ - при pH=4-5, а ионов  $Cd^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на ОАУВ - при pH=6. Дальнейшее повышение pH приводит к связыванию катионов металлов в нерастворимые гидроксиды.

Для определения сорбционной емкости адсорбентов были построены изотермы Ленгмюра, спрямление которых осуществляли в координатах  $c_p/a=f(c_p)$ .

В качестве примеров изотерм сорбции на рис.1 приведены изотермы сорбции бихромат-ионов на исследуемых углеродных адсорбентах.

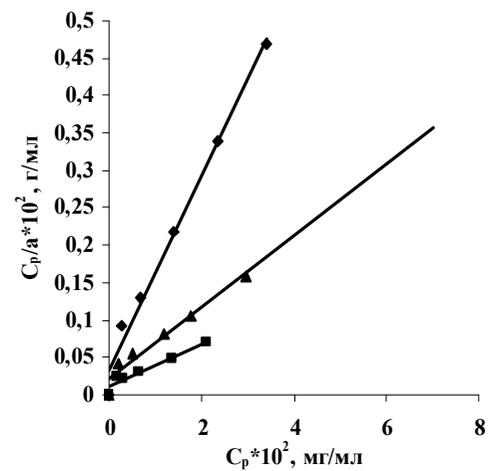
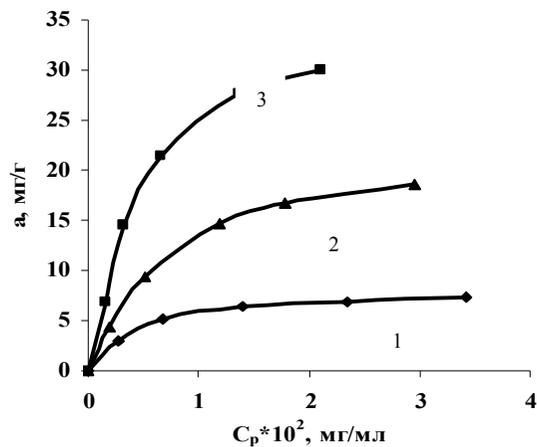


Рис.1. Изотермы сорбции Ленгмюра для ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  на углеродных адсорбентах: 1 – БАУ-А, 2 – АУВ, 3 – ОАУВ.

Видно, что сорбция на ОАУВ идет лучше. Изотермы сорбции на БАУ-А и АУВ несколько схожи, что связано с близким строением углеродного скелета и химией поверхности этих адсорбентов. Резкий подъем изотермы сорбции на АУВ свидетельствует о большей микropористости АУВ.

Установлено, что при контакте бихромат-ионов с поверхностью углеродных сорбентов происходит их восстановление до катионов хрома (II), которые и сорбируются волокном. Восстановление происходит тем

быстрее и полнее, чем меньше pH. АУВ обладает большей восстановительной способностью по сравнению с другими адсорбентами, и это восстановление происходит быстрее чем на БАУ и ОАУВ.

Ионы  $Cr^{3+}$  не сорбируются на АУВ и БАУ-А, что вероятно связано с нахождением этих ионов в растворе в виде устойчивых аквакомплексов. На окисленном волокне сорбция увеличивается с увеличением степени окисленности поверхности адсорбента.

Ионы железа (III) сорбируются лишь на ОАУВ, сорбция также сопровождается восстановлением ионов железа (III) до ионов железа (II). Ионы кадмия (II) и железа (III) не сорбируются на БАУ-А.

Емкости углеродных адсорбентов по ионам тяжелых металлов, рассчитанные из спрямленных изотерм Ленгмюра приведены в табл.3.

Таблица 3. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов

Ион металла	Емкость монослоя $a_m$ , мг/г			Константа $B \cdot 10^2$ в уравнении		
	БАУ-А	АУВ	ОАУВ	БАУ-А	АУВ	ОАУВ
$Cr_2O_7^{2-}$	17.0	36.0	34.0	0.012	0.008	0.002
$Cr^{3+}$	-	-	37.0	-	-	0.003
$Fe^{3+}$	-	-	10.2	-	-	0.003
$Cd^{2+}$	-	9.7	13.8	0.012	0.008	0.002

Для количественной оценки распределения катионов между сорбентом и раствором рассчитывали значения коэффициентов распределения  $K_d$  в области низких концентраций:

$$K_d = (C_n - C_p)V / 1000gC_p$$

Коэффициент селективности D, характеризующий эффективность разделения катионов А и В, определяли по формуле:

$$D_{B/A} = K_d(A) / K_d(B)$$

Таблица 4. Коэффициенты селективности адсорбентов к ионам тяжелых металлов

Образец волокна	$Cr_2O_7^{2-}/Cd^{2+}$	$Cr_2O_7^{2-}/Fe^{3+}$	$Cd^{2+}/Fe^{3+}$
АУВ	44.2	-	-
ОАУВ	1.6	4.6	7.9

Установлено, что сорбенты наиболее селективны по отношению к бихромат-ионам, которые при взаимодействии с волокном восстанавливаются до ионов хрома (III).

Выводы:

1. Сорбционная способность адсорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов находится в зависимости от содержания COOH-групп в их составе. Обменная емкость окисленного образца максимальна и достигает 37,0 мг/г по ионам хрома (III);

2. Сорбенты наиболее селективны по отношению к бихромат-ионам;

3. Сорбционная способность ОАУВ по отношению к изучаемым ионам уменьшается в ряду:



Литература:

1. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М: Химия. 1971. С. 303-305.

© Э. Р. Валинурова\*, А. Р. Гимаева, Ф. Х. Кудашева

УДК 547.917

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСАЗОЛИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА, В КАЧЕСТВЕ ГЛИКОЗИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА

Л.Р. Мустафина<sup>1</sup>, Л.Х.Файзуллина<sup>1</sup>, М.Г.Сафаров<sup>1</sup>, Л.В.Спирихин<sup>2</sup>,  
Ф.А.Валеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО Башкирский государственный университет  
450074 Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: (347) 223 67 98 E-mail: [orgchem@bsu.baschedu.ru](mailto:orgchem@bsu.baschedu.ru)

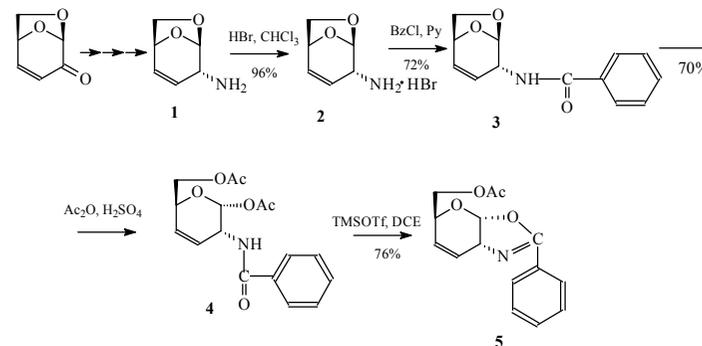
<sup>2</sup> Учреждение Российской Академии Наук Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН,  
450054 Уфа, просп. Октября, 71.

Факс: (347) 235 60 66. E-mail: [salikhov@anrb.ru](mailto:salikhov@anrb.ru)

Один из известных методов гликозилирования основан на использовании оксазолинов [1-5]. С целью получения оксазолина, несущего ненасыщенный углеводный фрагмент, мы осуществили синтез из 2-аминопроизводного левоглюкозенона 1 [6].

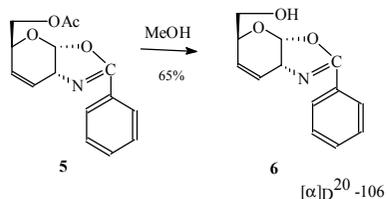
Требуемое бензоилпроизводное 4 получили переводением аминсахара 1 в гидробромид 2, с последующей обработкой хлористым бензоилом. Стадии раскрытия 1,6-ангидромостика в N-бензилпроизводном 3 и замыкание в цикл под действием TMSOTf привели к получению целевого оксазолина 5 (схема 1).

Схема 1



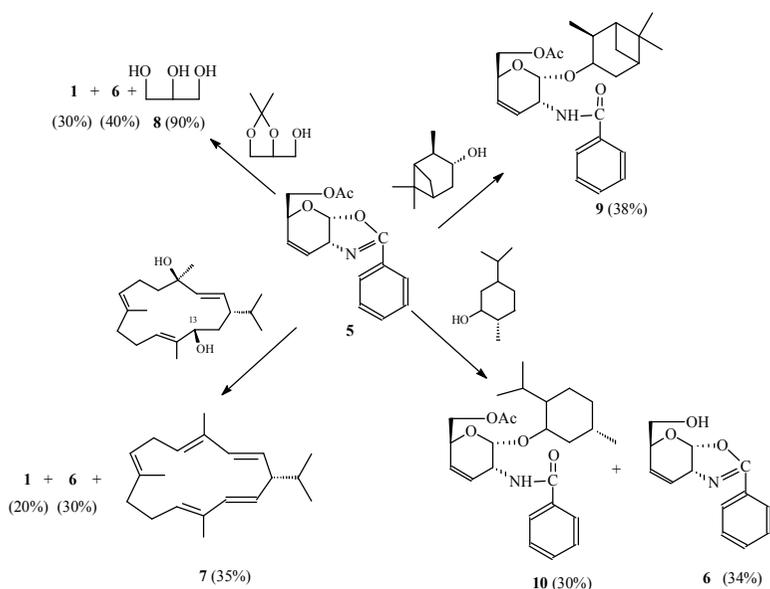
С целью синтеза гликозидов имеющих ненасыщенный углеводный фрагмент, мы гликозилировали: 13-гидроксипроизводное изоцемброла, L-ментол, изопинокамфеол, ацетонид глицерина.

Схема 2



Так как попытка гликозилирования на простой модели метанола привела к метанолизу оксазолина 5 с образованием спирта 6 (схема 2). При гликозилировании спиртов в дихлорэтаноле в присутствии каталитических количеств НВг нам удалось получить гликозиды 9 и 10 (схема 3).

Схема 3



Взаимодействие 13-гидроксипроизводного изоцебрала и ацетонида глицерина с оксазолином 5 не привели к ожидаемым продуктам, протекала побочная реакция, переэтерификация, с образованием соединения 6. По всей вероятности, в кислой среде протекает быстрее дегидратация и снятие защиты, чем расщепление связи С-О. Гликозилированием *L*-ментола и изопинокамфеола получили соответствующие гликозиды 9 и 10.

Таким образом, получен новый гликозаминирующий агент - оксазолин с высоким выходом, перспективный в синтезе гликозидов, имеющих ненасыщенный сахарный фрагмент.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре "Bruker AM-300" с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС, растворитель, там, где не указан,  $\text{CDCl}_3$ . Углы оптического вращения измерены на приборе "Perkin-Elmer-141". Температуры плавлений измерены на приборе Кофлера модификации S 30A/G (ГДР). Аналитическую ТСХ осуществляли на пластинах Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар), анисовый проявитель. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле марки L-40/100 («Chemapol») ЧСФР) в расчете 30-100 г на 1 г вещества, системы растворителей и  $R_f$  указаны в каждом конкретном случае.

1,6-Ангидро-2-амино-2,3,4-тридезоксид-β-D-эритро-гекс-3-енопираноза (1). Получена согласно методике [6].  $R_f$  0.3 (этилацетат).  $[\alpha]_D^{20}$  -240° (с 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , δ, м.д.: 1.5 уш.с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 2.8 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 3.7 Гц), 3.64 д.д (1H,  $\text{C}^6\text{H}^{\text{экзо}}$ , J 6.4, 4.7 Гц), 3.72 д (1H,  $\text{C}^6\text{H}^{\text{эндо}}$ , J 6.4 Гц), 4.58 д.д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 4.6, 4.4 Гц), 5.35 с (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 5.68 д.д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 9.8, 3.9 Гц), 6.0 д.д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 9.8, 4.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , δ, м.д.: 51.22 ( $\text{C}^2$ ), 70.22 ( $\text{C}^6$ ), 70.85 ( $\text{C}^5$ ), 104.83 ( $\text{C}^1$ ), 128.55 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ). Найдено (%): С 56.81, Н 7.12, N 11.70.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Вычислено (%): С 56.68, Н 7.13, N 11.02.

Гидробромид 1,6-ангидро-2-амино-2,3,4-тридезоксид-β-D-эритро-гекс-3-енопиранозы (2). К раствору 0.168 г (1.3 ммоль) амина 1 в 2 мл  $\text{CHCl}_3$  при перемешивании добавили 0.2 мл 46%-ного раствора НВг (1.3 ммоль) в 2 мл  $\text{CHCl}_3$ . В течении 15 мин выпадали кристаллы. Растворитель упарили. Получили 0.264 г (97%) соли 2.

N-(7,8-Диоксабицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ил)бензамид (3). 0.264 г (1.3 ммоль) соли 2 растворили в 3.25 мл пиридина, при 0°С добавили 0.197 мл свежеперегнанного хлористого бензоила. В течении 5 ч выпадали кристаллы. После чего, реакцию массу вылили в ледяную воду, экстрагировали этилацетатом (3x5). Перекристаллизацией получили 0.281 г (96%) имида 3.  $R_f$  0.3 (этилацетат). Т.пл. 104-106°С.  $[\alpha]_D^{20}$  -96.3° (с 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , δ, м.д.: 3.76 д.д (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 6.5, 4.1 Гц), 3.88 д (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 6.5 Гц), 4.52 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 4.58 д.д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 4.1, 4.3 Гц), 5.10 с (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 5.26 д.д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 9.6, 2.4 Гц), 6.25 д.д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 9.6, 4.3 Гц), 7.48 м (2H, Ph), 7.60 т (1H, 7.3 Гц), 8.14 д (5H, Ph), 10.9 уш.с (NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , δ, м.д.: 48.0 ( $\text{C}^2$ ), 70.4 ( $\text{C}^6$ ), 70.5 ( $\text{C}^5$ ), 101.8 ( $\text{C}^1$ ), 124.4 ( $\text{C}^3$ ), 128.6 ( $\text{C}^4$ ), 127.1, 128.5, 133.7, 133.9 (Ph), 166.7 (HNC=O). Найдено (%): С 67.41, Н 5.12, N 6.07.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено (%): С 67.52, Н 5.67, N 6.06.

(-)-(2S,5R,6R)-6-Ацетокси-5-бензоиламино-2-ацетоксиметил-5,6-дигидро-2H-пиран (4). При перемешивании и охлаждении до 0°С к раствору 0.1 г (0.43 ммоль) имида 3 в 8 мл  $\text{Ac}_2\text{O}$  по каплям добавили раствор 0.08 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 3.85 мл  $\text{Ac}_2\text{O}$ . Смесь перемешивали в течение 39 ч при комнатной температуре. Затем налили в раствор лед-вода, содержащий 22 г  $\text{NaHCO}_3$ .

После перемешивания реакционной массы в течении 2 ч при комнатной температуре экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (5x10). Органические слои объединили, сушили  $\text{MgSO}_4$ , упарили, остаток хроматографировали, получили 0.086 г (60%) соединения 4.  $R_f$  0.35 (этилацетат). Т.пл. 130-132 $^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{20}$ -56.15 $^\circ$  (с 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.02 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.20 д (2H,  $\text{CH}_2$ , J 4.6 Гц), 4.68 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 4.98 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 6.02 м (2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 6.32 д (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 4.0 Гц), 7.45 м (3H, Ph), 7.78 м (1H, Ph), 8.10 м (1H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.07 ( $\text{CH}_3$ ), 45.9 ( $\text{C}^5$ ), 65.7 ( $\text{CH}_2$ ), 71.7 ( $\text{C}^2$ ), 92.7 ( $\text{C}^6$ ), 125.4 ( $\text{C}^4$ ), 128.5 ( $\text{C}^3$ ), 127.0, 128.5, 133.6, 133.7 (Ph), 165.1 ( $\text{CONHPh}$ ), 167.1 ( $\text{COOCH}_3$ ), 170.7 ( $\text{COOCH}_3$ ). Найдено (%): С 61.81, Н 5.19, N 4.01.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ . Вычислено (%): С 61.25, Н 5.75, N 4.20.

(-)-(1S,3S,6R)-3-Ацетоксиметил-7-аза-2,9-диокса-8-фенилбицикло-[4.3.0]нон-4,7-диен (5). Раствор 0.17 мл (0.99 ммоль)  $\text{TMSOTf}$  в 3.7 мл дихлорэтана добавили к 0.242 г (0.9 ммоль) соединению 4 в 5 мл дихлорэтана. Смесь перемешивали при 15 $^\circ\text{C}$  до исчезновения исходного (контроль по ТСХ). Реакционную массу пропустили через тонкий слой  $\text{SiO}_2$ , растворитель упарили, остаток хроматографировали, получили 0.160 г (76%) соединения 5.  $R_f$  0.5 (гексан:этилацетат=6:1). Т.пл. 89-92 $^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{20}$ -81.8 $^\circ$  (с 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.10 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.12 д.д (1H,  $\text{CH}_2$ , J 11.8, 6.1 Гц), 4.25 д.д (1H,  $\text{CH}_2$ , J 11.8, 3.8 Гц), 4.48 м (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 4.62 м (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 6.0 д.д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 10.4, 1.8 Гц), 6.22 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 6.34 д (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ , J 7.1 Гц), 7.42 м (3H, Ph), 7.98 м (2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 45.9 ( $\text{C}^6$ ), 65.2 ( $\text{CH}_2$ ), 66.0 ( $\text{C}^3$ ), 101.5 ( $\text{C}^1$ ), 126.0 ( $\text{C}^5$ ), 127.1, 128.2, 128.4, 128.6 (Ph), 131.8 ( $\text{C}^4$ ), 163.9 ( $-\text{HN}=\text{COPh}$ ), 170.8 ( $\text{COOCH}_3$ ). Найдено (%): С 65.81, Н 5.12, N 5.00.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ . Вычислено (%): С 65.92, Н 5.53, N 5.13.

(-)-(1S,3S,6R)-3-Гидроксиметил-7-аза-2,9-диокса-8-фенилбицикло-[4.3.0]нон-4,7-диен (6). 0.035 г (0.12 ммоль) Оксазолидина 5 в 4 мл сухого метанола кипятили 2 ч. Затем растворитель упарили, остаток хроматографировали, получили 0.02 г (65%) соединения 6.  $R_f$  0.3 (гексан:этилацетат=6:1).  $[\alpha]_D^{20}$ -106 $^\circ$  (с 1.0,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.70 д.д (1H,  $\text{CH}_2$ , J 11.9, 5.5 Гц), 3.80 д.д (1H,  $\text{CH}_2$ , J 11.9, 2.8 Гц), 4.35 м (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 4.62 д.д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , 5.5, 2.8 Гц), 6.0 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 6.20 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 6.36 д (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ , J 7.1 Гц), 7.48 м (3H, Ph), 8.0 м (2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 59.6 ( $\text{C}^6$ ), 64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 68.3 ( $\text{C}^3$ ), 101.8 ( $\text{C}^1$ ), 125.9 ( $\text{C}^5$ ), 128.2, 128.4, 128.6, 129.6 (Ph), 131.7 ( $\text{C}^4$ ), 164.0 ( $-\text{HN}=\text{COPh}$ ). Найдено (%): С 67.51, Н 5.62, N 6.30.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено (%): С 67.52, Н 5.67, N 6.06.

Общая методика гликозилирования спиртов

В раствор 1 моль оксазолидина 5 и 1 моль спирта в 5 мл дихлорэтана при перемешивании добавили каталитические количества  $\text{NBr}$  ( $\text{HCl}$ ). Смесь перемешивали при 15 $^\circ\text{C}$  до исчезновения исходного (контроль по ТСХ). Затем растворитель упарили, остаток хроматографировали.

(-)-(1S,3S,6R)-3-Гидрокси-6-пинен-7-аза-2,9-диокса-8-фенилбицикло-[4.3.0]нон-4,7-диен (9).  $R_f$  0,47 (ПЭ:этилацетат=1:1). 0.013г (38%) гликозида 8. Т.пл.50 $^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{20}$ -71.8 $^\circ$  (с 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 0.75 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,0 м (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 м (5H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.3 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.6 т (1H, CH, J 10.6, 4.4), 3.8 д (1H, CH, J 6.5), 4.35 м (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^6\text{H}$  J 8.0, 4.12 Гц), 4.75 м (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^3\text{H}$  J 8.8, 4.4 Гц), 5.45 с (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 5.54 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 6.3 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 6.5), 7.45 м (3H, Ph), 8.0 д (2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.77 ( $\text{CH}_3$ ), 4.77 ( $\text{CH}_3$ ), 16.23 ( $\text{CH}_3$ ), 26.73 ( $\text{CH}_3$ ), 22.59 ( $\text{CH}_2$ ), 34.06 ( $\text{CH}_2$ ), 37.61 ( $\text{CH}_3$ ), 44.60 (CH), 46.30 (C), 48.44 ( $\text{C}^6$ ), 53.29 (CH), 64.1 (C), 69.9 ( $\text{CH}_2$ ), 70.1 ( $\text{C}^3$ ), 95.7 (CH), 101.4 ( $\text{C}^1$ ), 123.6- 127.8 (CH,  $\text{CH}_2$ ), 127.9 ( $\text{C}^5$ ), 128.0, 129.2, 131.0, 131.2 (Ph), 133.9 ( $\text{C}^4$ ), 165.7 (Ph). 172.7 ( $-\text{HN}=\text{COPh}$ ).

(-)-(1S,3S,6R)-3-Гидроксиментол-7-аза-2,9-диокса-8-фенилбицикло-[4.3.0]нон-4,7-диен (10).  $R_f$  0,5 (ПЭ:этилацетат=1:1). 0.014г (30%) гликозида 7 и спирта 0.016 г 6 (60%). Т.пл.119 $^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{20}$ -58.8 $^\circ$  (с 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{C}_6\text{D}_6\text{-CCl}_4$ ): 0.49 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J 7.1 Гц), 0.68 д (3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.9 м (6H,  $\text{CH}_3$ , 3CH), 1.25 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 м (1H, CH), 3.3 м (1H, CH, J 7,3), 4.0 м (2H,  $\text{CH}_2$ , J 11.9, 5.5 Гц), 4.38 м (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^1\text{H}$ , J 11.9, 2.8 Гц), 4.9 м (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 5.0 м (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 5.65 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 6.25 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 9.7), 7.2 м (3H, Ph), 7.7 д (2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 15.68 ( $\text{CH}_3$ ), 20.73 ( $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.15, 34.6, 43.40 ( $\text{CH}_2$ ), 22.7, 32.0, 46.6, 81.5(CH), 49.1 ( $\text{C}^6$ ), 65.8 ( $\text{CH}_2$ ), 67.0 ( $\text{C}^3$ ), 102.8 ( $\text{C}^1$ ), 126.65- 128.46 (CH,  $\text{CH}_2$ ), 125.9 ( $\text{C}^5$ ), 128.2, 128.4, 128.6, 129.6 (Ph), 131.7 ( $\text{C}^4$ ), 165.4 (Ph). 169.2 ( $-\text{HN}=\text{COPh}$ ).

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье «08-03-97033-р\_поволжье\_а» и НИИ-1725.2008.3.*

Литература

1. Fritz M., Kamp F- P, Wulff H. Uber die struktur der acetobromvelrbindungen des D- glucosamins// Chem. Ber.- 1955.-№ 88.- P.2011- 2019.
2. Fritz M., Kamp F- P, Petersen H. Die acetoanalogenverbindungen des D- glucosamins// Chem. Ber.- 1957.- № 90.- P. 521- 527.
3. Vincent Bailliez, Alain Olesker and Jeannine Cleophax, Synthesis of polynitrogenated analogues of glucopyranoses from levoglucosan// Tetrahedron 60 (2004) 1079- 1085.
4. Туманова Е. А., Патов С. А., Пунегов В. В., Кучин А. В., Фролова Л. Л., Гликозилирование монотерпеноидов, входящих в состав эфирных масел растений, методом Кеннигса- Кнорра// Chem. And Computational Simulation. Butlerov Communications.2002. No. 7.89.
5. Бовин Н. В., Землянухина Т. В., Хорлин А. Я., Изомеризация трифторацетамидопропил- 2- ацетамидо- 2- дезокси- в- D-

галактозиранозида в б- аномер. Удобный метод синтеза искусственного Т-антигена// Биоорганическая химия том. 12, № 4, 1986.

6. Валеев Ф. А., Калимуллина Л. Х., Салихов Ш.М., Шитикова О.В., Цыпышева И. П., Сафаров М. Г., Синтез 2- аминопроизводных левоглюкозенона// Химия природ. Соедин.- 2004.- № 6.- С. 429- 432.

@ Мустафина Л.Р.

УДК 541.64+546.22

ПОВЫШЕНИЕ АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.Т. Габитов, Р.Ф. Нафикова, С.В. Колесов, Р.М. Ахметханов  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В производстве полимерных материалов на основе ПВХ для повышения их термоокислительной устойчивости используют органические соединения с функциями антиоксиданта. Характерной особенностью этой группы стабилизаторов является способность предотвращать или существенно подавлять каталитическое действие кислорода воздуха при энергетических воздействиях на ПВХ. Как правило, для стабилизации антиоксиданты индивидуально не применяются, но они значительно усиливают действие металлсодержащих стабилизаторов, обеспечивая необходимые свойства материалов из ПВХ [1].

Промышленные антиоксиданты должны обладать высокой антиокислительной эффективностью, хорошо распределяться в полимерной композиции, быть доступными и не дорогими продуктами.

Химические соединения, отвечающие перечисленным техническим требованиям, безусловно, представляют практический интерес при создании полимерных материалов на основе ПВХ и могут быть найдены среди давно и хорошо известных продуктов.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по использованию элементной серы в качестве антиоксиданта при получении полимерных материалов на основе ПВХ различного назначения.

Элементную серу испытывали в качестве антиоксиданта взамен дифенилолпропана (ДФП) в пластифицированных поливинилхлоридных полимерных рецептурах кабельного пластика марок ОМ-40 и И-40-13А, в рецептуре ленты ПВХ-липкой, а также в рецептуре ПВХ-пленки общего назначения марки «ОН».

Эффективность элементной серы в сравнении с дифенилолпропаном оценивали по перерабатываемости и ряду эксплуатационных характеристик, пленок соответствующих ПВХ-рецептур.

ПВХ-композиции готовили смешением компонентов в лабораторном смесителе при температуре 95 – 115 °С в течение 20 минут. Образцы в виде пленок получали из ПВХ-композиций методом термопластификации на лабораторных вальцах в течение 7 минут при температуре валков 150 -160 °С.

Эксплуатационные характеристики оценивали по стандартным методикам. Время термостабильности определяли индикаторным методом согласно ГОСТ 14041-91 (Метод определения термостабильности ПВХ,

сополимеров винилхлорида и композиций на их основе с помощью индикатора конго-красный).

Показатель текучести расплава определяли на пластометре Франка согласно ГОСТ 11645-73 (Пластмассы. Метод определения текучести расплавов термопласта).

Прочность при разрыве и относительное удлинение ПВХ-материалов определяли с использованием разрывной машины марки РМ-250 при скорости растяжения образцов 100 мм/мин согласно ГОСТ 1236-81 (Пленки полимерные. Метод испытаний на растяжение).

Результаты испытаний элементной серы в рецептурах ПВХ-материалов представлены в таблицах 1-4.

При приготовлении ПВХ-композиций, содержащих элементную серу, а также при их термомеханической переработки (вальцевание, экструдирование) технологических затруднений не возникало.

Оптимальная концентрация элементной серы в рецептурах ПВХ-материалов составляет 0,02-0,03 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ, что в 5-15 раз меньше концентрации ДФП в регламентных рецептурах. В случае введения серы в композиции более 0,05 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ при термомеханической переработке композиции ощущается специфический запах серы.

Как видно из экспериментальных результатов, в ПВХ-композициях элементная сера по своей эффективности не уступает фенольному антиоксиданту – ДФП. При этом наблюдается улучшение некоторых эксплуатационных показателей (таблицы 1-4). Высокая антиокислительная эффективность серы, как было показано ранее в [2], связана с разрушением элементной серой, образующихся в процессе термоокислительной деструкции ПВХ-пластиков гидروпероксидов.

При практическом использовании малых количеств серы в ПВХ-композициях возникает проблема ее точного дозирования и равномерного распределения в полимерной композиции. Представляется возможным и целесообразным введение серы в пластифицированные ПВХ-композиции в виде раствора в пластификаторе.

Растворимость элементной серы в диоктилфталате и диоктилсебацinate при 20 °С составляет 0,41 и 0,13 % мас.,

Таблица 1. Результаты испытаний элементной серы в рецептуре кабельного пластика ОМ-40 марки О-40

Наименование показателей	Нормы	Регламента	Опытная рецептура
--------------------------	-------	------------	-------------------

	ГОСТ 5960-72	рецептура с ДФП 0,3 мас. ч.	с серой 0,02 мас. ч.	с серой 0,05 мас. ч.
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>	н.м.*. 110	122	124	128
Относительное удлинение, %	н.м. 280	358	358	343
Сопротивление раздиру, кгс/см <sup>2</sup>	н.м. 40	49	47	52
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см	н.м. 1·10 <sup>10</sup>	2,8·10 <sup>12</sup>	3,1·10 <sup>12</sup>	2,9·10 <sup>12</sup>
Термостабильность, 180 °С, мин.	-	165	170	177
Потери в массе при 160 °С в течение 6 ч, %	н.м. 3,0	2,4	1,9	1,7
Температура хрупкости, °С	н.в.** – 40	выдерж.	выдерж.	выдерж.
ПТР, 170 °С, г/10 мин.	-	62,8	60,6	58,7

\* -н.м. – не менее; \*\*- н.в. – не выше

соответственно. Сера полностью растворяется в указанных концентрациях в сложнэфирных пластификаторах при 20 °С за 7-8 часов. При температуре близкой к температуре плавления серы раствор образуется за 5-7 минут. Даже такая незначительная растворимость серы в пластификаторе позволяет легко вводить необходимые ее количества в ПВХ-пластики.

Таблица 2. Результаты испытаний элементной серы в рецептуре кабельного пластика И-40-13А

Наименование показателей	Нормы ГОСТ	Регламентная	Опытная рецептура
--------------------------	------------	--------------	-------------------

	6433.2	рецептура с ДФП 0,3 мас.ч.	с серой 0,02 мас.ч	с серой 0,05 мас.ч.
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>	н.м. 180	184	188	190
Относительное удлинение, %	н.м. 200	212	228	225
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 <sup>0</sup> С, Ом·см	н.м. 5·10 <sup>13</sup>	3,1·10 <sup>14</sup>	3,2·10 <sup>14</sup>	3,1·10 <sup>14</sup>
Термостабильность, 180 <sup>0</sup> С, мин.	-	> 4 час	> 4 час	> 4 час
ПТР, 160 <sup>0</sup> С, г/10 мин.	-	7,1	8,3	6,5

Эффективным способом решения проблемы дозирования и равномерного распределения в полимерных композициях малых количеств элементной является также использование предварительно приготовленного концентрата стабилизатора в полимерном носителе.

Получение концентрата серы в полимерном носителе легко осуществляется методом высокотемпературного сдвигового измельчения, когда нагретый полимер и кристаллические добавки подвергаются множественному разрушению, превращаясь в высокодисперсные порошки и хорошо совмещаются при одновременном воздействии высокого давления и сдвиговой деформации в диспергаторах роторного типа специальной конструкции [3]. В качестве полимера носителя можно использовать полиэтилен высокого давления или сополимеры этилена с винилацетатом (сэвилен). Следует отметить, что концентраты серы в сэвиленах одновременно с функцией стабилизатора – антиоксиданта могут выполнять функцию полимерного модификатора ПВХ-композиций, поскольку содержат в своем составе до 75 % мас. сополимера, который часто используется для модификации физико-механических свойств ПВХ-материалов [1].

Таблица 3. Результаты испытаний элементной серы в рецептуре ленты ПВХ-липкой

Наименование показателей	Норма ТУ 6-01-0200331 4-122-91	Регламентная рецептура с ДФП 0,1 мас.ч.	Опытные рецептуры	
			с серой 0,02 мас.ч.	с серой 0,05 мас.ч.
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>	н.м. 170	218	235	229
Относительное удлинение, %	н.м. 190	254	268	267
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 <sup>0</sup> С, Ом·см	н.м. 1·10 <sup>11</sup>	2,0·10 <sup>12</sup>	2,1·10 <sup>12</sup>	1,9·10 <sup>12</sup>
Температура хрупкости, <sup>0</sup> С	н.в. - 30	выдерж.	выдерж.	выдерж.
Термостабильность, 170 <sup>0</sup> С, мин.	-	> 5 час	> 5 час	> 5 час
ПТР, 160 <sup>0</sup> С, г/10 мин.	-	5,1	4,9	5,0

Следует отметить, что в белых рецептурах кабельного пластика, содержащих в качестве термостабилизатора свинецсодержащие добавки использование серы приводит к появлению серого оттенка, что, очевидно, связано с взаимодействием серы с термостабилизатором [1]. В этой связи серу в качестве антиоксиданта рекомендуется использовать в темноокрашенных рецептурах.

Таблица 4. Результаты испытаний элементной серы в рецептуре ПВХ пленки марки «ОН»

Наименование показателей	Норма ГОСТ 16272-72	Регламентная рецептура	Опытные рецептуры	
			с серой 0,02 мас.ч.	с серой 0,05 мас.ч.
Прочность при	н.м. 183	188	206	191

разрыве, кг/см <sup>2</sup>				
Относительное удлинение, %	н.м. 221	260	254	248
Термостабильность, 170 °С, мин.	-	35	55	62
Температура хрупкости, °С	н.в. - 25	выдерж.	выдерж.	выдерж.

В условиях ЗАО «Каустик» г. Стерлитамак выпущена опытная партия кабельного пластиката марки О-40 рецептуры ОМ-40 с использованием элементной серы взамен дифенилолпропана. Полученная партия кабельного пластиката соответствует требованиям ГОСТ 5960-72. В ГУП «Уфимкабель» проведено технологическое опробование опытного пластиката на экструзионной линии МЕ-1-90 при наложении оболочки на силовую кабель марки ВВГ-ПЗх1,5. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что опытная партия пластиката О-40 по технологичности не отличается от пластиката серийного производства.

Таким образом, на основании результатов лабораторных экспериментов и опытно-промышленных испытаний можно констатировать, что элементная сера, обладая высокой антиокислительной эффективностью, доступностью и низкой стоимостью может быть использована в качестве промышленного антиоксиданта пластифицированных ПВХ – материалов.

#### Библиография

1. К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. // М., Химия, 1979, 272 с.
2. С.В. Колесов, Р.М. Ахметханов, Э.И. Нагуманова, Н.Н. Кабальнова, Р.Р. Ахметханов, Г.Е. Заиков Элементная сера как стабилизатор полимеров винилхлорида. // Журнал прикладной химии, 2004, № 11, с. 1877-1879.
3. Е.А. Акопян, А.Ю. Кармилов, В.Г. Никольский, А.М. Хачатрян, Н.С. Ениколопян Упруго-деформационное измельчение термопластов.// Доклады АН СССР, 1986, т. 291, №1, с. 133-136.

@ Габитов И.Т.

УДК 547.665.127.46

#### СИНТЕЗ ГИДРОКСИ- И КЕТОПРОИЗВОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АНАЛОГОВ ФОСФОЛИПИДОВ И СФИНГОМИЕЛИНОВ

Плакушкина Д.Ю., Игнатьева И.Б.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Путём направленного введения кислородсодержащих функций в различные положения углеводородного остатка жирной кислоты образуются соединения, являющиеся представителями многочисленного класса окисленных липидов [1]. Они обладают высокими регенеративными, репаративными и бактерицидными свойствами, кардиотонической и спазмолитической активностью [2,3]. Кроме того, проводя дальнейшие превращения по кето- или гидроксигруппе, можно получить аналоги фосфолипидов и азотсодержащих производных, являющихся аналогами сфингомиелинов и сфингазинов.

Данная работа проводилась с целью получения синтонов на основе олеиновой кислоты для дальнейшего фосфорилирования и синтеза аналогов природных фосфолипидов, проявляющих антиоксидантное и мембранопротекторное действие, а также азотирования с целью получения аналогов сфинголипидов, представляющих интерес для лечения онкологических заболеваний.

В качестве объекта исследования выбрана олеиновая кислота. И хотя она является доступным реагентом (по последним данным 1 кг=6\$), однако её технический препарат содержит примесь изомерной 10,11-октадеценовой кислоты. Поэтому для получения более чистого образца, олеиновую кислоту выделяли из оливкового масла стандартным методом, который заключается в омылении триглицеридов спиртовым раствором едкого кали. После подкисления реакционной массы 10%-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующей экстракцией диэтиловым эфиром и удаления растворителя, получили смесь жирных кислот с выходом 90%. Смесь разделяли мочевиным методом, состоящим в образовании комплекса с карбамидом насыщенных и полиненасыщенных жирных кислот и выпадения его в осадок. В результате чего получили 85%-ную олеиновую кислоту с выходом 77% в пересчёте на исходное масло.

Использованы различные варианты окислительного превращения олефинов по б-положению у двойной связи. Обнаружено, что строение получающихся продуктов зависит от структуры субстрата, выбора окислителя и их соотношения.

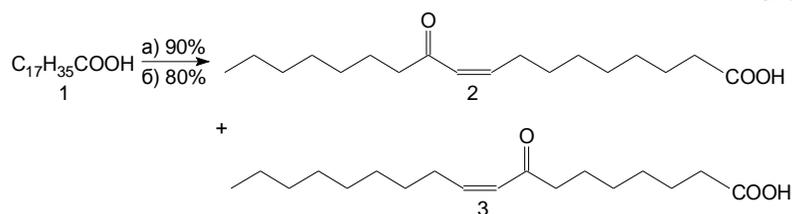
Так, окисление олеиновой кислоты (1) диоксидом селена в этаноле (при соотношении субстрат:SeO<sub>2</sub>, 1:1) при кипячении в течение трёх часов не дало результатов. Изменение соотношения на 1:2 и увеличение времени

проведения реакции до 35 часов, привело к смеси, содержащей 8- и 11-кетопроизводные (2,3) олеиновой кислоты (схема 1) с общим выходом 90%.

В последнее время всё более актуальным становится замена обычных органических растворителей на экологически безопасные. К последним относятся ионные жидкости, которые представляют собой соль, состоящую из органического катиона и неорганического аниона и находящуюся в жидком состоянии при условиях, в которых неорганические соли – твёрдые.

В исследовательских целях нами изучено влияние ионной жидкости на основе 3-метилимидазола на процесс окисления олеиновой кислоты. Проводили окисление олеиновой кислоты  $\text{SeO}_2$ , добавляя его порциями к смеси олеиновой кислоты и ионной жидкости без использования традиционных растворителей, при нагревании до 100°C. Это позволило сократить количество используемого в реакции окисления диоксида селена, а также уменьшить время проведения реакции до трёх часов. Как оказалось выход кетокислот при замене этанола на ионную жидкость [bmim][PF<sub>6</sub>] (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат) несколько меньше, чем при стандартном окислении – 80%, однако с точки зрения экологической безопасности этот способ оказался наиболее эффективным (схема 1).

Схема 1



- a)  $\text{SeO}_2/\text{EtOH}$ , t°C  
 б)  $\text{SeO}_2/[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , 100°C

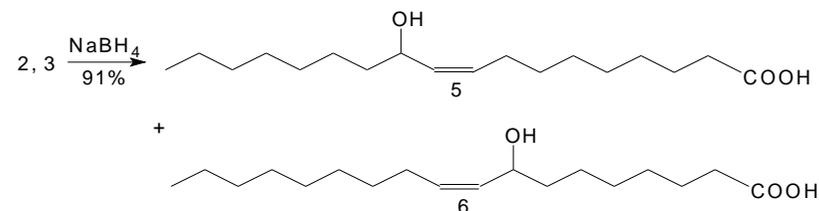
Образование кетокислот подтверждено появлением в ИК-спектре полосы поглощения кето-функции, сопряженной с двойной связью, при 1712  $\text{cm}^{-1}$ .

Доказательством также является восстановление полученных кетопроизводных действием  $\text{NaBH}_4$ . В ИК-спектре появляется сигнал в области 3446  $\text{cm}^{-1}$  и исчезает поглощение в области 1712  $\text{cm}^{-1}$ .

С целью проведения реакций по гидроксигруппе (например, фосфорилирование), полученные оксопроизводные восстанавливали боргидридом натрия в среде эфира при комнатной температуре. Получили 8- и 11-гидроксиолеиновые кислоты (5,6) с выходом 91%.

Образование гидроксипроизводных подтверждается появлением в ИК-спектре сигнала свободной OH-группы в области 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$ .

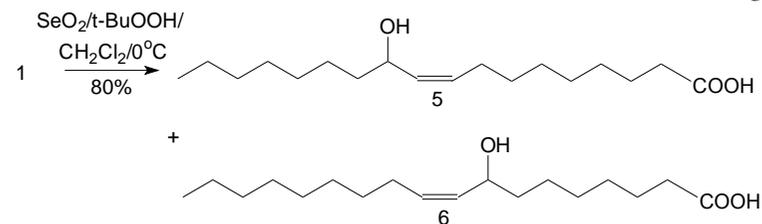
Схема 2



Менее глубоким оказалось окисление олеиновой кислоты диоксидом селена в среде толуола. В ИК-спектре обнаружены сигналы как для кето-, так и для гидроксипроизводных.

Введение спиртовой функции в б-положение у двойной связи олеиновой кислоты удаётся достигнуть окислением олеиновой кислоты *трет*-бутилгидроперекисью в присутствии каталитических количеств  $\text{SeO}_2$  в среде хлористого метилена при 0°C в течение трёх часов. Образование гидроксикислот (5,6) с общим выходом 80%, подтверждается появлением в ИК-спектре сигнала свободной OH-группы в области 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Сигнала сопряженной кето-функции в спектре этих соединений в области 1680-1720  $\text{cm}^{-1}$  не обнаруживается (схема 3).

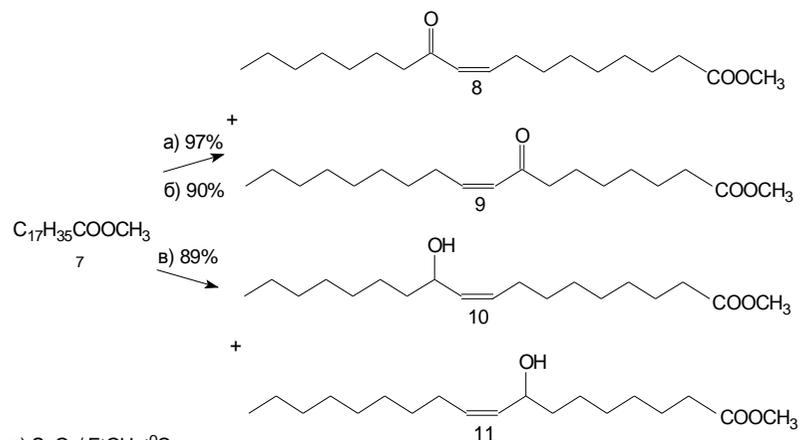
Схема 3



Для сравнения реакционной способности окислению подвергали и метиловый эфир олеиновой кислоты (7). Для этого олеиновую кислоту переводили в метиловые эфиры различными способами: этерификацией кислоты метиловым спиртом в присутствии каталитического количества серной кислоты в среде бензола, избытком метанола в среде бензола с использованием в качестве катализатора *n*-TsOH, а также действием диазометана. Этерификация диазометаном использовалась для аналитических целей. С препаративной целью эфир получали по Фишеру. Этерификация с использованием в качестве катализатора *n*-TsOH в избытке метанола протекает с большим выходом, чем в присутствии серной кислоты.

Установлено, что все используемые реагенты окисляют метиловый эфир олеиновой кислоты энергичнее, чем свободную кислоту (схема 4).

Схема 4



Выход метиловых эфиров кето- и гидроксioлеиновых кислот (8-11) при этом повышается, как в случае окисления  $SeO_2$  в этаноле, ионной жидкости, так и в случае окисления  $t-BuOOH$  в  $CH_2Cl_2$ .

#### Литература

1. Van Ornum S.G., Champeau R.M., Pariza R. Ozonolysis Application in Drug Synthesis. Chem. Rev., 2006. - 106 v.
2. Charman W. // J. Med. Chem., 2002. - 4321 p.
3. Ажгихин И.С. Простагландины. - М.: Химия, 1978. - 356 с.

@ Плакушкина Д.Ю.

УДК 541.49:543.421/.424:547.854.4:577.164.2

#### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАЦИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н. С. Гуськова\*, В. И. Кропачева, Ю. С. Зимин

ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет»

Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450074, ул. З. Валиди, 32.

Тел.: + 7 (347) 273 67 27.

E-mail: [NSGuskova@rambler.ru](mailto:NSGuskova@rambler.ru)

*Методом спектрофотометрии изучено взаимодействие урацила и его производных с аскорбиновой кислотой (витамином С). Определен состав и рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексных соединений.*

*Ключевые слова: аскорбиновая кислота, урацил и его производные, комплексообразование, константы устойчивости.*

Создание лекарственных препаратов, обладающих улучшенными фармакологическими свойствами, является актуальной задачей современной химии и медицины. Перспективным решением данной задачи является комбинирование веществ, обладающих физиологической активностью. В качестве таких медицинских препаратов могут выступать комплексные соединения урацила и его производных с аскорбиновой кислотой (витамином С). Интерес к урацилам вызван их высокой биологической активностью (иммуномодулирующей, противовоспалительной, противовирусной и др.) и низкой токсичностью. Аскорбиновая кислота относится к водорастворимым витаминам и выполняет в организме ряд жизненно важных функций. Известно [1], что она участвует в регулировании окислительно-восстановительных процессов углеводного обмена, синтезе коллагена, обмене фолиевой кислоты и аминокислот, способствует регенерации тканей при заживлении ран. Аскорбиновая кислота также регулирует свертываемость крови, нормализует проницаемость капилляров, стимулирует обезвреживающую функцию печени, нормализует обмен холестерина, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие [1].

Таким образом, исследование комплексообразования урацила и его производных с аскорбиновой кислотой представляет несомненный научный интерес. В связи с этим, настоящая работа посвящена изучению возможности образования комплексов на основе данных соединений.

#### Экспериментальная часть

Урацил и 6-метилурацил использовали квалификации «х. ч.». Производные 6-метилурацила (5-нитро-, 5-бром- и 5-гидрокси-) синтезировали в лаборатории фармакофорных циклических систем ИОХ

УНЦ РАН. В эксперименте использовали фармакопейную аскорбиновую кислоту. Растворителем служила свежеперегнанная бидистиллированная вода.

Комплексообразование урацила и его производных с аскорбиновой кислотой изучали методом спектрофотометрии на максимуме длины волны поглощения субстратов ( $\lambda = 255-275$  нм). УФ-спектры растворов снимали на спектрофотометре UV-2401 PC фирмы SHIMADZU в кварцевых кюветах толщиной 1 см относительно воды. Получение комплексов осуществляли при комнатной температуре в равновесных условиях в водных растворах при низких концентрациях исходных реагентов ( $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  моль/л). При этом pH растворов, измеренных на pH-метре Radelkis 211/2, варьировалась в пределах от 4.5 до 5.7.

#### Результаты и их обсуждение

УФ-спектры нейтральных и кислых водных растворов урацила и его производных содержат две характерные полосы поглощения в областях 200-220 и 255-275 нм. В качестве примера на рис. 1 приведены УФ-спектры 6-метилурацила (6-МУ) и 5-гидрокси-6-метилурацила (5-ОН-6-МУ). Согласно литературным данным [2, 3], первая полоса относится к поглощению хромофорной группы  $\text{—C}=\text{O}$ , вторая – к поглощению сопряжения  $\text{—C}=\text{C—C}=\text{O}$  урацильного кольца. На основании полученных результатов и данных работы [4] можно утверждать, что в области изученных в настоящей работе условий проведения процесса комплексообразования урацил и его производные находятся преимущественно в дикето-форме. Это важно, поскольку физиологической активностью обладает именно дикето-форма пиримидинового основания.

Спектр аскорбиновой кислоты характеризуется наличием одного максимума поглощения при 265 нм, который относится к поглощению сопряжения  $\text{—C}=\text{C—C}=\text{O}$  [1].

После добавления к водным растворам урацилов аскорбиновой кислоты в УФ-спектрах наблюдались изменения интенсивностей пиков полос поглощения в областях 200-220 и 255-275 нм. Эти данные свидетельствуют об образовании комплексных соединений.

На первом этапе исследований методом изомолярных серий [5] был установлен состав полученных комплексов.

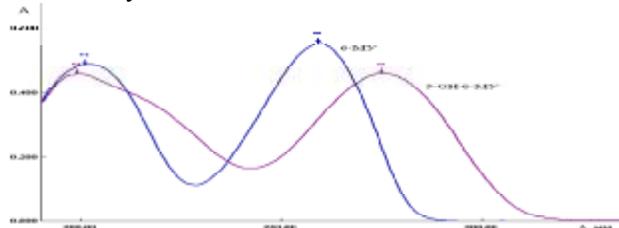


Рис. 1. УФ-спектры 6-метилурацила и 5-гидрокси-6-метилурацила,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, растворитель – вода.

Метод изомолярных серий основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения. Кривая зависимости выхода комплекса и, следовательно, интенсивности сигнала от состава раствора характеризуется экстремальной точкой, положение которой отвечает стехиометрии образующегося комплексного соединения. На рис. 2 представлена изомолярная диаграмма комплекса аскорбиновой кислоты (АК) с 5-нитро-6-метилурацилом (5-NO<sub>2</sub>-6-МУ). Из диаграммы видно, что образуется комплекс состава 1:1.

Зависимости изменения оптической плотности  $\Delta A$  от состава изомолярных растворов, полученные для аскорбиновой кислоты с другими изученными в данной работе урацилами, оказались аналогичны рис. 2 и также свидетельствуют об образовании комплексов состава 1:1.

На следующем этапе работы были определены константы устойчивости комплексных соединений аскорбиновой кислоты с урацилом и его производными. Методом изомолярных серий условную константу устойчивости комплекса определяли по выражению, в котором используются 2 точки изомолярной кривой:

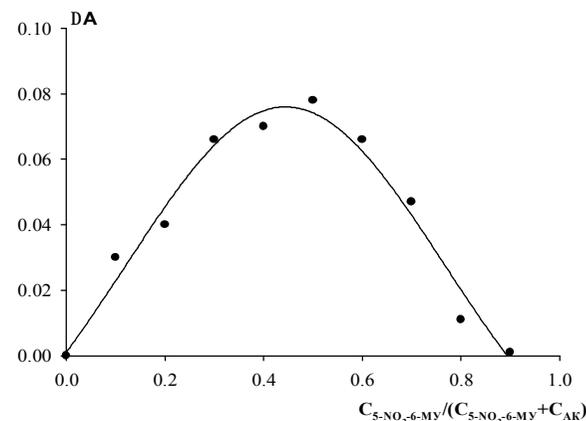


Рис. 2. Изомолярная диаграмма для комплекса аскорбиновой кислоты с 5-нитро-6-метилурацилом, 22°C,  $C_{AK} + C_{5-NO_2-6-MU} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль / л,  $\lambda = 260$  нм, растворитель – вода.

$$K = \frac{c'_K}{(c'_y - c'_K)(c''_{AK} - c'_K)} = \frac{c''_K}{(c''_y - c''_K)(c''_{AK} - c''_K)}, \quad (1)$$

где  $c'_{AK}, c''_{AK}, c'_y, c''_y$  – начальные концентрации аскорбиновой кислоты и урацила, соответственно;  $c'_K, c''_K$  – равновесные концентрации комплекса.

При  $l = 1$  см и  $c_K = \Delta A^i / \Delta \epsilon$  получили:

$$K = \frac{\Delta A' / \Delta \epsilon}{(c[1 - \chi'] - \Delta A' / \Delta \epsilon)(c\chi' - \Delta A' / \Delta \epsilon)} = \frac{\Delta A'' / \Delta \epsilon}{(c[1 - \chi''] - \Delta A'' / \Delta \epsilon)(c\chi'' - \Delta A'' / \Delta \epsilon)}. \quad (2)$$

Здесь

$\Delta A^i = A_K - A_y - A_{AK}$ ,  $\Delta \epsilon = \epsilon_K - \epsilon_y - \epsilon_{AK}$ ,  $\chi^i = c^i_{AK} / c$ ,  $c = c_y + c_{AK}$  – суммарная концентрация компонентов в изомолярной серии.

Затем решали это уравнение относительно неизвестного значения  $\Delta \epsilon$ :

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\Delta A' (\Delta A'')^2 - \Delta A'' (\Delta A')^2}{A'' [\chi' - (\chi'')^2] + A' [(\chi'')^2 - \chi']}}. \quad (3)$$

Рассчитав  $\Delta \epsilon$ , определяли концентрацию комплекса  $c_K$  для любого изомолярного раствора и находили константу устойчивости  $K$ :

$$K = \frac{c_K}{(c_y - c_K)(c_{AK} - c_K)}. \quad (4)$$

Вычисленные в настоящей работе константы устойчивости комплексных соединений приведены в таблице.

Таблица. Константы устойчивости комплексов урацила и его производных с аскорбиновой кислотой, 22°C

Урацил и его производные	$K \cdot 10^{-5}$ , л/моль
урацил	$2.1 \pm 0.1$
6-метилурацил	$0.36 \pm 0.03$
5-гидрокси-6-метилурацил	$0.93 \pm 0.06$
5-бром-6-метилурацил	$7.4 \pm 0.8$
5-нитро-6-метилурацил	$25.8 \pm 2.4$

Из таблицы видно, что устойчивость образующихся комплексных соединений существенно зависит от строения урацилов. Значения констант устойчивости комплексов урацила и его производных с аскорбиновой

кислотой уменьшаются в ряду: 5-нитро-6-метилурацил > 5-бром-6-метилурацил > урацил > 5-гидрокси-6-метилурацил > 6-метилурацил.

Установлено, что константы равновесия для комплексов 6-метилурацила и ряда его замещенных (в положении 5) с аскорбиновой кислотой удовлетворительно описываются уравнением Тафта (рис. 3):

$$\lg K = \lg K_0 + \rho \cdot \sigma^*,$$

где  $K$  и  $K_0$  – константы равновесия реакции аскорбиновой кислоты с 6-метилурацилом и его производными для данного и стандартного заместителей, соответственно;  $\rho$  – константа реакционной серии для данной реакции;  $\sigma^*$  – индукционная постоянная Тафта [6].

Положительное значение константы реакционной серии  $\rho = 0.49$  (рис. 3) свидетельствует о том, что реакция аскорбиновой кислоты с 6-метилурацилом и его производными ускоряется электроноакцепторными заместителями.

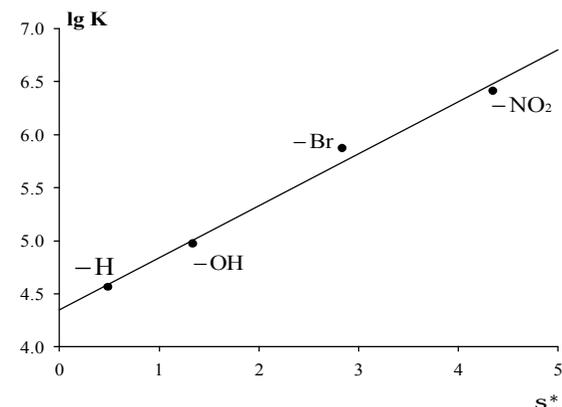


Рис. 3. Зависимость константы устойчивости комплекса 6-метилурацила и его производных с аскорбиновой кислотой от природы заместителей, 22°C

Таким образом, урацил и его производные вступают в реакцию комплексообразования с аскорбиновой кислотой, что дает хорошие предпосылки совместного использования этих веществ при создании лекарственных препаратов.

#### Литература

1. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия. – М.: Мир, 1999. – 176 с.

2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
3. Iza N., Gil M., Marcillo J. Identification and tautomeric species of uracil by second derivative UV absorption spectroscopy // J. Mol. Struct. – 1988. – V. 175, № 1. – P. 31-36.
4. Иванов С.П. Изучение кето-енольного равновесия некоторых производных урацила в водных растворах // Дисс... канд. хим. наук. – Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 2003. – 143 с.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Ленинград: Химия, 1986. – 432 с.
6. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. – М.: Наука, 1988. – 110 с.

@© Н. С. Гуськова

УДК 54 (0703)

РЕАЛИЗАЦИЯ СВЯЗИ АКАДЕМИЧЕСКОЙ НАУКИ С  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ УЧИТЕЛЯ

Гумерова Ляйсан Ильдусовна

Научно-образовательная лаборатория «Восхождение» БГПУ им. М.  
Акмуллы

Будучи студенткой 5 курса БГПУ им. М. Акмуллы, я освоила в курсе «Технология и методика обучения химии» систему развивающего обучения учащихся благодаря профессору, кандидату биологических наук Сатбалдиной С. Т. В настоящее время прохожу исследовательскую практику в НИИ органической химии при РАН РБ по изучению триазола под руководством Казакова В.П.

Большой интерес, проявляемый в настоящее время к химии гетероциклических соединений и, в частности, производных amino-1,2,4-триазолов (АТР) связан со своеобразием строения и свойств аминоазолов. Химия аминоазолов сопряжена с такими общетеоретическими вопросами, как электронное строение цикла, ароматичность, влияние заместителей на реакционную способность гетероциклов в реакциях нуклеофильного замещения, таутомерия.

Известно, что множество лекарственных препаратов – производные 1,2,4-триазола. Изучение комплексных соединений этого класса представляется весьма перспективным направлением работы, поскольку с помощью комплексообразования возможно существенно модифицировать физиологическую активность как неорганических солей, так и гетероциклических лигандов.

Триазолы – органические соединения класса гетероциклов, пятичленный цикл с тремя атомами азота и двумя атомами углерода в цикле. Брутто-формула  $C_2H_3N_3$ , молекулярная масса 69,6.

Существует два изомерных триазола: 1,2,3-триазол (вицинальный триазол, озотриазол) и 1,2,4-триазол (симметричный триазол, пирродиазол). Незамещенные или C- замещенные триазолы могут существовать в двух таутомерных формах.

Триазолы и их алкил- или арилпроизводные представляют собой бесцветные кристаллы или высококипящие жидкости. Хорошо растворимы в большинстве органических растворителей; незамещенные триазолы растворимы в воде. Проявляют кислотные и слабые основные свойства.

Физические свойства 1,2,4-триазола:

Температура кипения	(разлагается): 260°C
Температура плавления:	120-121°C
Относительная плотность (вода = 1):	1.1
Растворимость в воде, г/100 мл при 20°C:	125
Температура вспышки:	170.0°C
Температура самовоспламенения:	490°C.

Триазолы относятся к бр-электронным ароматическим системам. Вступают в реакции электрофильного замещения по атомам углерода или азота. Наиболее характерны реакции алкилирования и ацилирования. В щелочной среде 1,2,4-триазолы алкилируются до 1-алкилпроизводных и с дальнейшим образованием четвертичных солей по атому N-4. В кислой среде электрофильное замещение триазолов не происходит, так как они в кислой среде превращаются в неактивные триазолиевые катионы. Устойчивы к нагреванию, действию кислот и оснований, некоторых окислителей (KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и восстановителей (Zn в CH<sub>3</sub>COOH, Na в NH<sub>3</sub>, LiAlH<sub>4</sub>).

1,2,4-триазолы синтезируют из производных гидразина методами конденсации, а также из других гетероциклов. Наиболее важные методы синтеза основаны на создании и циклизации структур типа N – C – N – N – C и C – N – C – N – N.

Приобретая квалификацию педагога, я заинтересована в передаче знаний, которые я получаю на переднем крае науки в академическом институте, учащимся в школе, пользуясь современной технологией развивающего обучения методом восхождения от «абстрактного» к «конкретному».

При этом реализую деятельностную парадигму образования, сущность которой заключается в том, что ученик не выслушивает информацию, которую доводит бы до него традиционно работающий учитель, а сам добывает знания в результате реализации собственных действий. Для этого я, как учитель развивающего обучения, реализую систему собственных действий, направленных на доскональное изучение самих учащихся. В соответствии с этими знаниями организовываю и управляю их собственной (внутренне мотивированной) учебной деятельностью, снабжая их всеми необходимыми средствами для реализации их деятельности. В этих условиях ученик, обучавшийся ранее в рамках традиционной парадигмы образования, которого учили, и он был объектом педагогического воздействия, превращается мной в учащегося, который сам хочет учиться и выступает при этом субъектом деятельности.

В соответствии с деятельностной парадигмой учащиеся приобретают способность изучать триазол по восхождению. Происходит это в условиях формирования у них потребностей, мотивов изучения и

выявления значения триазола для учащихся, связанных с изучением химических и эксплуатационных свойств производных этого соединения, определяющих перспективность их практического использования в жизнедеятельности человека.

Производные триазолов применяются как биологически активные вещества различного действия, обладают противобактериальной активностью (например, флуконазол 2- (2,4-дифторфенил)- 1,3-бис (1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-пропанол – распространенный синтетический лекарственный препарат группы триазолов для местного лечения кандидозы и других микозов), противовоспалительной и нейролептической активностью (3,5-дизамещенные-1H-1,2,4-триазолы снижают риск психических расстройств), противосудорожным и успокаивающим действием (производные триазола CONHR), гипотензивной активностью (снижают давление). Триазолам (8-Хлор-6-(орто-хлорфенил)-1-метил-1H-S-триазоло-[4,3a][1,4] бензодиазепин) обладает выраженным снотворным эффектом. Также производные триазолов стимулируют сердечную деятельность, обладают спазмолитической активностью, т.е. вызывают расширение сосудов, улучшают микроциркуляцию крови в организме. Используются как лиганды в металлоорганических комплексах, как оптические отбеливатели, полупродукты для получения пластификаторов, ингибиторы коррозии, катализаторы. На основе триазолов получают высокоактивные гербициды и фунгициды, успешно защищающие урожай от болезней и вредителей.

Следовательно, изучая триазол по технологии развивающего обучения, я осваиваю с учащимися передний край науки химии.

@ Гумерова Л.И.

Люминесценция — свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. Впервые люминесценция была описана в XVIII веке. Особого внимания люминесценция не привлекала вплоть до 1948 года, когда советский учёный С. И. Вавилов предложил использовать люминесценцию в анализе химических веществ. В быту явление люминесценции используется, главным образом, в люминесцентных лампах и электронно-лучевых трубках кинескопов.

#### Типы люминесценции

Люминесцентное свечение тел принято делить на следующие виды:

фотолюминесценция — свечение под действием света (видимого и УФ-диапазона). Она, в свою очередь, делится на:

- флуоресценцию (время жизни 10<sup>-9</sup>-10<sup>-6</sup> с);
  - фосфоресценцию (10<sup>-3</sup>-10 с);
  - хемилюминесценция — свечение, использующее энергию химических реакций;
    - катодолюминесценция — вызвана облучением быстрыми электронами (катодными лучами);
    - сонолюминесценция — люминесценция, вызванная звуком высокой частоты;
    - рентгенолюминесценция — свечение под действием рентгеновских лучей.
  - радиолюминесценция — при возбуждении вещества  $\gamma$ -излучением;
  - триболюминесценция — люминесценция, возникающая при растирании, раздавливании или раскалывании люминофоров. Триболюминесценция вызывается электрическим разрядами, происходящими между образовавшимися наэлектризованными частями — свет разряда вызывает фотолюминесценцию люминофора.
    - электролюминесценция- возникает при пропускании электрического тока через определенные типы люминофоров.
  - В настоящее время наиболее изучена фотолюминесценция.
- У твердых тел различают три вида люминесценции:
- мономолекулярная люминесценция — акты возбуждения и испускания света происходят в пределах одного атома или молекулы;

- метастабильная люминесценция — акты возбуждения и испускания света происходят в пределах одного атома или молекулы, но с участием метастабильного состояния;

- рекомбинационная люминесценция — акты возбуждения и испускания света происходят в разных местах.

Первоначально понятие люминесценции относилось только к излучению видимого света, в настоящее время оно применяется и к излучению в ближнем ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах.

Природные явления люминесценции — северное сияние, свечение некоторых насекомых, минералов, гниющего дерева — были известны с очень давних времён, однако систематически изучать люминесценцию стали с конца 19 века (Э. и А. Беккерели, Ф. Ленард, У. Крукс и другие). Интерес к исследованию свечения различных веществ привёл В. К. Рентгена к открытию рентгеновских лучей, а в 1896 А. Беккерель, занимавшийся изучением люминофоров, открыл явление радиоактивности. В установлении основных законов люминесценции, а также в развитии её применений исключительное значение имели работы советской школы физиков, созданной С. И. Вавиловым.

Хемилюминесценция — люминесценция (свечение) тел, вызванная химическим воздействием (например, свечение фосфора при медленном окислении). Хемилюминесценция связана с экзотермическими химическими процессами. Хемилюминесценция, протекающая в живых организмах (свечение насекомых, червей, рыб), называется биолюминесценцией и связана с окислительными процессами.

Использование хемилюминесценции: химические источники света, Светящиеся браслеты для дискотек тоже работают на явлении хемилюминесценции.

Клеточная хемилюминесценция очень широкое понятие, к которому относятся все виды свечения, сопровождающие химические реакции в живых клетках. К клеточной хемилюминесценции можно отнести биолюминесценцию — свечение, обусловленное определенными ферментативными реакциями, которое видимо простым глазом, кроме того, свечение в ультрафиолетовой области спектра, оказывающее воздействие на другие клетки, и все виды сверхслабого свечения. Иначе, клеточная хемилюминесценция — свечение животных и растительных живых клеток, связанное с протекающими в них биохимическими реакциями. Многие виды светового излучения нашли применение в научных исследованиях, например, в аналитической биохимии.

Начало изучения хемилюминесценции биологических объектов связано с работами итальянских астрономов Л. Колли и У. Фаччини. Около пятидесяти лет назад эти ученые описали свечение непигментированных тканей растений. Свечение, не видимое невооруженным глазом, изучалось

школой А.Г. Гурвича, который назвал его митогенетическим. Оно находилось в ультрафиолетовой области спектра и изучалось по его биологическому воздействию.

В 60-х годах прошлого столетия наблюдалось интенсивное изучение данного феномена, как в растительных, так и в животных тканях. Наиболее интенсивные исследования велись в нашей стране в лабораториях Б.Н. Тарусова, Ю.А. Владимировой, А.И. Журавлева. В первых работах интерес к хемилюминесценции объяснялся поиском принципиальных доказательств образования возбужденных и свободнорадикальных состояний в темновых биологических реакциях. Позднее хемилюминесценция стала обычным лабораторным методом, что связано с совершенствованием техники регистрации слабых световых потоков, позволяющей улавливать излучение отдельных клеток с целью получения микроскопического изображения свечения.

Применение хемилюминесценции открывает уникальные возможности для изучения образования и дальнейших превращений кислородных радикалов, путем активации клетки, природы стимулов. Данное обстоятельство необходимо для характеристики состояния клетки и в связи с прогностическими задачами. Дело в том, что не все вопросы, касающиеся механизмов образования и превращений форм активированного кислорода, генерации квантов света спонтанного и активированного свечения, ферментативных стадий и др., можно считать полностью установленными. Следовательно, изучение хемилюминесценции клеток можно рассматривать как процесс постоянного накопления фактов, углубляющих понимание очень важных процессов, происходящих в живой клетке.

Возможность исследования механизма химических реакций с помощью этого явления появилась после выявления основных закономерностей ХЛ (ее соотношения со скоростью реакций, элементарными актами образования возбужденных состояний и миграции энергии возбуждения), а также благодаря созданию высокочувствительных фотоэлектронных умножителей, позволяющих проводить количественные измерения весьма слабых световых потоков. Перспективность хемилюминесцентного метода исследования реакций связана с ее уникальными возможностями: интенсивность наблюдаемой ХЛ пропорциональна скорости реакции, и ее можно измерять, когда световой поток составляет всего несколько сот квантов в секунду, и когда это количество достигает величины в миллионы раз большей. В этом и состоит одна из привлекательных особенностей использования хемилюминесцентного метода для исследования как быстрых, так и медленных химических процессов.

Выполняя выпускную квалифицированную работу в ИОХ УНЦ РАН в лаборатории физической химии Казакова В.П. и изучая люминесценцию различных химических соединений, я совместно с профессором, к.б.н., Сатбалдиной С.Т. в рамках научно-образовательной лаборатории «Восхождение» хотели вооружить учащихся в школе способностью изучать люминесценцию.

Для этого нами разработаны и осуществлены проекты учебной деятельности учащихся в логике восхождении от абстрактного к конкретному в 3 этапа.

1. Ориентировочно-мотивационный этап: составляет действия учителя, направленное на организацию действий учащихся по вызыванию у них потребностей, внешних и внутренних мотивов, целей изучения люминесценции и плана ее реализации.

2. Операционально-исполнительский этап: составляет действия учащихся в группах по реализации плана, а учитель организывает и управляет их действиями. Основными пунктами плана являются:

- осмысление истории и перспективы развития исследований ученых о люминесценции;
- последующее выстраивание логики восхождения к пониманию люминесценции от абстрактного к конкретному, с акцентом на формирующийся учащимися способ ее изучения;
- наблюдение и раскрытие методов изучения люминесценции, которые в последующем переводят в способ;
- контроль и оценка освоения этого способа.

3. Рефлексивно-оценочный этап: составляет действия учащихся направленное на контролирование и оценивание степени усвоения данного материала:

- перевод в групповой работе способа в способность, возбуждая познавательный интерес учащихся;
- коллективное разрешение противоречий: с одной стороны люминесценция необходима, а с другой – вредна.

Способность к Люминесценции обнаруживают различные вещества (Люминофоры). Чтобы вещество было способно люминесцировать, его спектры должны носить дискретный характер, то есть его уровни должны быть разделены зонами запрещенных энергий. Поэтому металлы в твердой и жидкой фазе, обладающие непрерывным энергетическим спектром, не дают Л.: энергия возбуждения в металлах непрерывным образом переходит в тепло.

Вторым необходимым условием Люминесценции, является превышение вероятности излучательных переходов над вероятностью безызлучательных. Повышение вероятности безызлучательных переходов

влечёт за собой тушение Люминесценции. Вероятность безызлучательных переходов зависит от многих факторов, например, возрастает при повышении температуры (температурное тушение), концентрации люминесцирующих молекул (концентрационное тушение) или примесей (примесное тушение). Такое тушение Люминесценции связано с передачей энергии возбуждения молекулам тушителя или её потерей при взаимодействии люминесцирующих молекул между собой и с тепловыми колебаниями среды. Следовательно, способность к Люминесценции зависит как от природы люминесцирующего вещества и его фазового состояния, так и от внешних условий. При низком давлении люминесцируют пары металлов и благородные газы (это явление применяется в газоразрядных источниках света, люминесцентных лампах и газовых лазерах). Люминесценция жидких сред в основном характерна для растворов органических веществ.

Яркость Люминесценции кристаллов зависит от наличия в них примесей (так называемых активаторов), энергетические уровни которых могут служить уровнями поглощения, промежуточными или излучательными уровнями. Роль этих уровней могут выполнять также энергетические зоны (валентная и проводимости). Кристаллы, обладающие Люминесценцией, называются *кристаллофосфорами*.

Основные физические характеристики Люминесценции:

- способ возбуждения (для фотолюминесценции — спектр возбуждения);
- спектр излучения (изучение спектров излучения Люминесценция составляет часть спектроскопии);
- состояние поляризации излучения;
- выход излучения, то есть отношение поглощённой энергии к излученной (для фотолюминесценции вводится понятие квантового выхода Люминесценции — отношения числа излученных квантов к числу поглощённых).

Поляризация Люминесценции связана с ориентацией и мультипольностью излучающих и поглощающих атомных систем.

Изучение спектра, кинетики и поляризации излучения Люминесценции позволяет исследовать спектр энергетического состояния вещества, пространственную структуру молекул, процессы миграции энергии. Для исследования Люминесценции применяются приборы, регистрирующие свечение и его распределение по спектру, — спектрофотометры. Для измерения времён затухания применяются тауметры и флуорометры. Люминесцентные методы являются одними из наиболее важных в физике твёрдого тела. Люминесценция некоторых веществ лежит в основе действия лазеров. Люминесценция ряда

биологических объектов позволила получить информацию о процессах, происходящих в клетках на молекулярном уровне (Биолюминесценция). Для исследования кристаллофосфоров весьма плодотворно параллельное изучение их Люминесценции и проводимости. Широкое исследование Люминесценции обусловлено также важностью её практических применений. Яркость Люминесценции и её высокий энергетический выход позволили создать люминесцентные источники света с высоким КПД, основанные на электролюминесценции и фотолюминесценции (Люминесцентная лампа). Яркая Люминесценция ряда веществ обусловила развитие метода обнаружения малых количеств примесей, сортировки веществ по их люминесцентным признакам и изучение смесей, например нефти (Люминесцентный анализ). Катодолюминесценция лежит в основе свечения экранов электронных приборов (осциллографов, телевизоров, локаторов и так далее), в рентгенокопии используется рентгенолюминесценция. Для ядерной физики очень важным оказалось использование радиолюминесценции (Люминесцентная камера, Сцинтилляционный счётчик). Люминесценция широко применяется для киносъёмки и в дефектоскопии (Люминесцентная киносъёмка, Дефектоскопия). Люминесцентными красками окрашивают ткани, дорожные знаки и так далее.

@ Итуллина А.Н.

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МЕНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ  
ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНАИванова Е.В.<sup>1</sup>, Шарипов Б.Т.<sup>2</sup>, Валеев Ф.А.<sup>2</sup>

1. ГОУ ВПО “Башкирский государственный университет”;

2. Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН

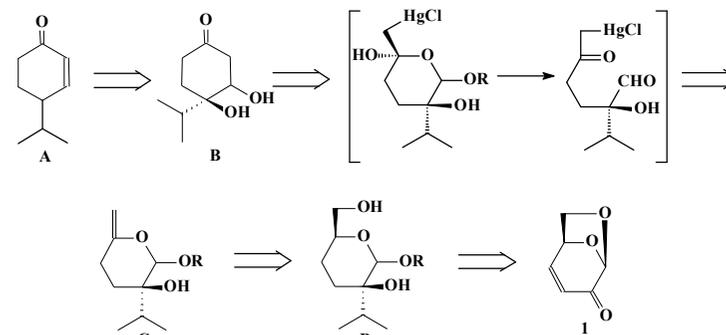
В синтезе природных соединений большое значение имеет выбор хиральной матрицы, от степени “приближения” которой к целевой структуре зависит эффективность разрабатываемой схемы. Моносахариды и их производные являются идеальными исходными веществами для синтеза сложных природных соединений. Одной из причин особой привлекательности углеводов в качестве исходных веществ для получения синтонов, содержащих нужное сочетание хиральных центров, является способность молекулы сахара к многочисленным и достаточно разнообразным трансформациям с изменением углеродного скелета и функциональных групп. Вместе с тем, присутствие в молекуле моносахарида углеродных атомов с различной абсолютной стереохимией предоставляет широкие возможности для варьирования структурной с целью получения необходимого фрагмента.

Наконец, хотелось бы отметить такое важное преимущество углеводов перед другими хиральными предшественниками, как необычайно широкую доступность и дешевизну, этого непрерывно самовоспроизводящегося в биосфере сырья.

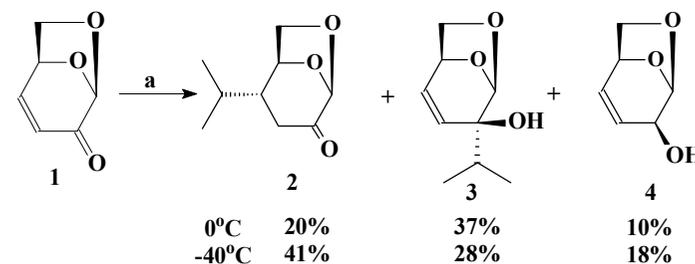
В силу перечисленных особенностей моносахариды и их производные нашли широкое применение в синтезе хиральных природных соединений в сравнении с другими типами небольших хиральных молекул.

Левоглюкозенон, как исходное соединение, привлекает внимание синтетиков в качестве удобного хирального субстрата в синтезах природных соединений. Из него были получены гетероциклические, циклопропановые, циклопентановые и циклогексановые производные – базовые хиральные соединения для использования в синтезе природных веществ.

Разработка методов получения енона типа А на основе левоглюкозенона позволило бы создать хиральную субъединицу многопланового использования в синтезах различных ментаноидов на основе тройного конвергентного подхода. Согласно ретросинтетической схеме синтон В может быть получен по известной реакции внутримолекулярной циклизации синтона С, описанной Ферье [1,2]. Синтон D может быть получен из левоглюкозенона 1 путем алкилирования и раскрытия 1,6-ангидроостика. Таким образом, одним из направлений данной работы является получение синтона типа D.



С целью оценки возможностей реализации пути генерации ментанового цикла карбоциклизацией углеводного фрагмента, проведено алкилирование левоглюкозенона 1 изопропилмагнийбромидом; присоединение протекает с образованием смеси кетона 2 и спирта 3. Известно, что левоглюкозенон способен алкилироваться как по реакции 1,4-сопряженного присоединения так и 1,2-присоединения. Процесс также сопровождается образованием спирта 4. Очевидно, процесс присоединения осложняется известным фактом наличия объемного изопропильного радикала, к которому добавляется эффект экранирования кетогруппы 1,6-ангидромостиком. Поэтому в данном случае частично реализуется конкурирующая реакция восстановления кетогруппы.

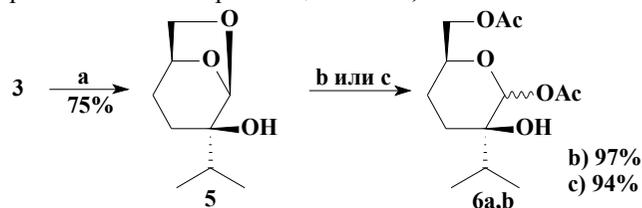


Реагенты и условия: а) Et<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHMgBr.

Гидрирование двойной связи на Ni/Ra в соединение 3 привело к ожидаемому продукту 5, данная операция проведена для уменьшения вероятности ароматизации на стадии внутримолекулярной циклизации при создании карбоциклической системы.

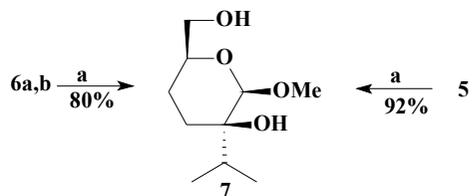
Следующий этап состоял в модификации углеводного фрагмента, путем раскрытия 1,6-ангидромостика. 1,6-Ангидромостик в спирте 5

удалось эффективно раскрыть при использовании  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{ZnCl}_2$  в уксусном ангидриде с образованием аномерных ацетатов 6a,b.



Реагенты и условия: а)  $\text{H}_2$ , Ni/Ra, MeOH; б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ ; в)  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ .

Ацидолиз диацетата 6a,b непосредственно обработкой раствором  $\text{HCl}$ -MeOH приводит к образованию метилацетала 7. Оказалось, что при обработке спирта 5 15%-ным раствором  $\text{HCl}$  в метаноле расщепление 1,6-ангидромостика приводит к метилацеталу 7 с выходом 92%.



Реагенты и условия: а)  $\text{HCl}$ /MeOH.

Полученное соединение 7 является удобным предшественником для изучения возможностей анионной перегруппировки по типу альдольной внутримолекулярной циклизации для получения терпеноидов, содержащих ментановый цикл.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали на спектрометре "Bruker AM-300" с рабочими частотами 300 для <sup>1</sup>H и 75.47 МГц для <sup>13</sup>C соответственно, растворитель  $\text{CDCl}_3$ , использование других растворителей указано в каждом конкретном случае. Температура плавления измерена на приборе Кофлера модификации S 30A/G (ГДР). Аналитическую ТСХ осуществляли на пластинках Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре фирмы Hewlett Packard, хроматограф HP 6890 с масс-селективным детектором HP 5973 и на хромато-масс-спектрометре

Shimadzu-2010EV в режиме ХИАД. Углы оптического вращения измерены на поляриметрах "Perkin-Elmer-341".

(1S,2R,5R)-2-Изопропил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан-4-он (2) и (1S,4S,5R)-4-гидрокси-4-изопропил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен (3) и (1S,4RS,5R)-4-гидрокси-6,8-диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен (4) К 50 мл 1.0 М раствора *i*-PrMgBr в диэтиловом эфире, охлажденному до 0°C (или -40°C) в атмосфере аргона, при перемешивании медленно добавили 5.00 г (39.68 ммоль) левоглюкозенона 1 в 20 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . Через 5 мин (контроль методом ТСХ) в реакционную смесь добавили насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагрели до комнатной температуры. Экстрагировали  $\text{EtOAc}$  (3x50 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным водным раствором  $\text{NaCl}$  и сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упарили, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . При 0°C получили 2.77 г (41%) кетона 2, 1.89 г (28%) спирта 3 и 0.91 г (18%) соединения 4. При -40°C получили 1.35 г (20%) кетона 2, 2.50 г (37%) спирта 3 и 0.51 г (10%) соединения 4. 2: Масло.  $R_f$  0.45 (петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 5:1),  $[\alpha]_D^{20}$  -186.5° (*c* 1.95 г/100мл,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (д/м.д., J/Гц): 0.94 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J 6.8), 0.97 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J 6.8), 1.72-1.85 м (2H, CH), 2.31 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 16.6), 2.65 дд (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 7.8, 16.6), 3.90-3.97 м (2H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ), 4.69 д (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 5.02 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (д/м.д.): 19.98 ( $\text{CH}_3$ ), 20.07 ( $\text{CH}_3$ ), 29.86 ( $\text{CHCH}_3$ ), 34.45 ( $\text{C}^3$ ), 46.91 ( $\text{C}^2$ ), 68.07 ( $\text{C}^7$ ), 74.66 ( $\text{C}^1$ ), 101.03 ( $\text{C}^5$ ), 200.79 ( $\text{C}^4$ ). Масс-спектр: *m/z*: 171 [ $\text{MH}^+$ ]. Найдено, %: C 63.21; H 8.15.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 63.51; H 8.29. 3: Масло.  $R_f$  0.4 (петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 5:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (д/м.д., J/Гц): 0.97 д (6H,  $\text{CH}_3$ , J 6.9), 1.84 м (1H, CH, J 6.9), 2.6 уш.с (1H, OH), 3.66 дд (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 4.0, 6.4), 3.75 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 6.4), 4.63 дд (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ , J 4.0, 4.2), 5.31 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 2.0), 5.61 дд (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 2.0, 9.9), 6.05 дд (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 4.2, 9.9). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (д/м.д.): 17.18 ( $\text{CH}_3$ ), 17.32 ( $\text{CH}_3$ ), 33.69 ( $\text{CHCH}_3$ ), 69.20 ( $\text{C}^7$ ), 71.45 ( $\text{C}^1$ ), 74.45 ( $\text{C}^4$ ), 103.36 ( $\text{C}^5$ ), 129.20 ( $\text{C}^2$ ), 131.05 ( $\text{C}^3$ ). Масс-спектр: *m/z*: 171 [ $\text{MH}^+$ ]. Найдено, %: C 63.43; H 8.35.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 63.51; H 8.29. Спирты 4a,b по спектральным характеристикам идентичны приведенным в [32].

(1S,4R,5R)-4-Гидрокси-4-изопропил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан (5). К раствору 4.00 г (23.53 ммоль) алкена 3 в 10 мл MeOH добавили 0.2 г Ni/Ra (5%). Реакционную массу перемешивали в атмосфере  $\text{H}_2$ . Контроль вели методом ТСХ. Через 48 ч реакционную массу отфильтровали, концентрировали, остаток хроматографировали, получили 3.04 г (75%) спирта 5. Масло.  $R_f$  0.3 (петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 3:1),  $[\alpha]_D^{20}$  -59.3° (*c* 0.77 г/100мл,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (д/м.д., J/Гц): 0.85-0.97 м (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.39 м (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 1.62-1.78 м (1H, CH), 1.79-1.95 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ), 3.56-3.68 м (2H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ), 4.27 с (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 5.1 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (д/м.д.): 16.80 ( $\text{CH}_3$ ), 17.52 ( $\text{CH}_3$ ), 27.63 ( $\text{C}^2$ ), 28.81 ( $\text{C}^3$ ), 30.54 ( $\text{CHCH}_3$ ), 67.83 ( $\text{C}^7$ ), 72.89

(C<sup>4</sup>), 73.50 (C<sup>1</sup>), 104.75 (C<sup>5</sup>). Масс-спектр:  $m/z$ : 173 [MH<sup>+</sup>]. Найдено, %: С 63.97; Н 9.36. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62.77; Н 9.36.

1,6-Ди-О-ацетил-3,4-дидезокси-2-С-изоропил-0-треогексапираноза (6a,b). а) При перемешивании к охлажденному до 0°C раствору 1.00 г (5.81 ммоль) соединения 5 в 10 мл Ас<sub>2</sub>О добавили по каплям готовый раствор 1 мл Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> в 1 мл Ас<sub>2</sub>О. Смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Затем реакцию массу вылили в раствор лед-вода, содержащий NaHCO<sub>3</sub>, и перемешивали до окончания выделения газа. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x100), органические слои объединили, промыли раствором NaHCO<sub>3</sub>, насыщенным раствором NaCl, водой и сушили над MgSO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя остаток хроматографировали, получили 1.55 г (97%) ацетатов 6a,b.

б) При перемешивании к охлажденному до 0°C раствору 1.00 г (5.81 ммоль) соединения 5 в 10 мл Ас<sub>2</sub>О добавили 0.79 г (5.81 ммоль) безводного ZnCl<sub>2</sub>. Смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем реакцию массу вылили в лед и нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>, экстрагировали этилацетатом (3x50), сушили MgSO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя остаток хроматографировали, получили 1.50 г (94%) ацетата 6a,b. Масло. R<sub>f</sub> 0.35 (петролейный эфир – EtOAc, 3:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (д/м.д., J/Гц) в: [δ]=1:1: 0.88 д (6H, CH<sub>3</sub>, J 6.8), [0.88 д (6H, CH<sub>3</sub>, J 6.8)], 1.39-1.49 м (2H, CH, CH<sub>2</sub>), [1.39-1.49 м (2H, CH, CH<sub>2</sub>)], 1.68-1.81 м (1H, CH<sub>2</sub>), [1.68-1.81 м (1H, CH<sub>2</sub>)], 1.85 с (3H, COCH<sub>3</sub>), [1.89 с (3H, COCH<sub>3</sub>)], 1.92 с (3H, COCH<sub>3</sub>), [1.93 с (3H, COCH<sub>3</sub>)], 2.14-2.25 м (1H, CH<sub>2</sub>), [2.14-2.25 м (1H, CH<sub>2</sub>)], [2.5 м (1H, CH<sub>2</sub>)], 2.62 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 13.8), 3.56-4.0 м (3H, CH, CH<sub>2</sub>), [3.56-4.0 м (3H, CH, CH<sub>2</sub>)], [6.2 с (1H, C<sup>1</sup>H)], 6.35 с (1H, C<sup>1</sup>H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (д/м.д.): [16.22 (CH<sub>3</sub>)], [16.22 (CH<sub>3</sub>)], 17.58 (CH<sub>3</sub>), 17.81 (CH<sub>3</sub>), [20.96 (COCH<sub>3</sub>)], 21.13 (COCH<sub>3</sub>), [21.21 (COCH<sub>3</sub>)], 22.02 (COCH<sub>3</sub>), [22.31 (C<sup>4</sup>)], 23.41 (C<sup>4</sup>), 24.51 (C<sup>3</sup>), [24.51 (C<sup>3</sup>)], 32.45 (CHCH<sub>3</sub>), [34.13 (CHCH<sub>3</sub>)], [63.99 (C<sup>6</sup>)], 66.36 (C<sup>6</sup>), 67.81 (C<sup>5</sup>), [69.25 (C<sup>5</sup>)], [82.63 (C<sup>2</sup>)], 82.85 (C<sup>2</sup>), [89.41 (C<sup>1</sup>)], 90.94 (C<sup>1</sup>), 167.31 (CO), 168.84 (CO), [169.48 (CO)], [169.68 (CO)]. Масс-спектр:  $m/z$ : 275 [MH<sup>+</sup>]. Найдено, %: С 57.45; Н 8.19. C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 56.92; Н 8.08.

Метил-3,4-дидезокси-2-С-изопропил-в-D-треогексапираноза (7).

а) К раствору 1.5 г (5.47 ммоль) ацетатов 6a,b в 5 мл метанола добавили при 0°C 15 мл 20%-ного раствора HCl в метаноле. Затем охлаждение убирала, и раствор перемешивали в течение 20 часов. Кислоту нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x30), органические слои объединили и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Реакционную массу упарили на роторном испарителе, остаток подвергли хроматографированию. Получили 0.89 г (80%) соединения 7.

б) К раствору 1.0 г (5.81 ммоль) спирта 5 в 5 мл метанола добавили при 0°C 15 мл 20%-ного раствора HCl в метаноле. Затем охлаждение

убирали, и раствор перемешивали в течение 14 часов. После окончания реакции кислоту нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x30), органические слои объединили и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Реакционную массу упарили на роторном испарителе, остаток подвергли хроматографированию. Получили 1.09 г (92%) метоксиспирта 7. Масло. R<sub>f</sub> 0.4 (петролейный эфир – EtOAc, 1:1), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +74.5° (с 1.2 г/100мл, CHCl<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (д/м.д., J/Гц): 0.83 т (6H, CH<sub>3</sub>, J 7.0), 1.13-1.26 м (1H, C<sup>3</sup>H), 1.52-1.73 м (4H, CH, CH<sub>2</sub>), 3.27 с (3H, OMe), 3.3-3.63 м (3H, C<sup>5</sup>H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 4.4 с (1H, C<sup>1</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (д/м.д.): 16.33 (CH<sub>3</sub>), 16.33 (CH<sub>3</sub>), 22.28 (C<sup>4</sup>), 28.58 (C<sup>3</sup>), 33.45 (CHCH<sub>3</sub>), 54.86 (OMe), 65.11 (C<sup>6</sup>), 68.84 (C<sup>5</sup>), 70.81 (C<sup>2</sup>), 102.44 (C<sup>1</sup>). Масс-спектр:  $m/z$ : 205 [MH<sup>+</sup>]. Найдено, %: С 58.61; Н 9.93. C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 58.80; Н 9.87.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье "08-03-97033-р\_поволжье\_а" и НШ-1725.2008.3.*

#### Литература:

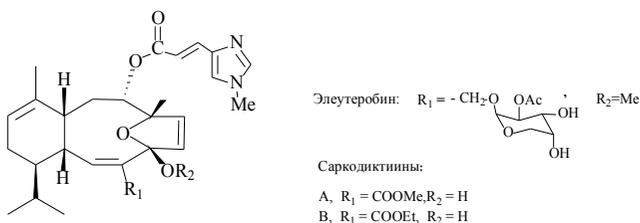
Ferrier R.J., Middleton S. // Chem.Rev. – 1993. – V.93. – P.2779.

Takahashi H., Kittaka H., Ikegami S. // Tet.Lett. – 1998. – V.39. – P.9703.

@ Иванова Е.В.

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭЛЕУТЕЗОИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
НОРБОРНЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТСаметов Д.П.<sup>1</sup>, Кондрова Ю.А.<sup>2</sup>, Краснослободцева О.Ю.<sup>2</sup>, Валеев Ф.А.<sup>2</sup><sup>1</sup>ГОУ ВПО "Башкирский государственный университет", г. Уфа<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
УНЦ РАН, г. Уфа

Элеутезиды – группа морских дитерпеноидов 4,7-оксауницелланового типа, обнаруженная в мягких кораллах, включающая в себя валдивоны, саркодиктиины и элеутеробин.



Особый интерес к этим дитерпеноидам, в частности, элеутеробину и саркодиктиинам, связан с обнаружением у них способности регулировать деление клетки. Биотестирование *in vitro* элеутеробина показало сходную по механизму действия с таксолем цитотоксическую активность по отношению к различным моделям опухолевых клеток молочной железы, почек, яичников и легких [1]. По величине цитотоксичности не уступает таксолу, а в отдельных случаях его превосходит.

Содержание элеутеробина в мягких кораллах, ареал обитания которых ограничивается лишь несколькими группами рифов африканского и австралийского побережий, ничтожно мало (0,01-0,02 % от сухого веса морских организмов). Этого явно недостаточно для изучения их биологических свойств. Поэтому обеспечение развернутых биологических исследований элеутезидов и их аналогов химическим путем представляет собой актуальную задачу современного органического синтеза.

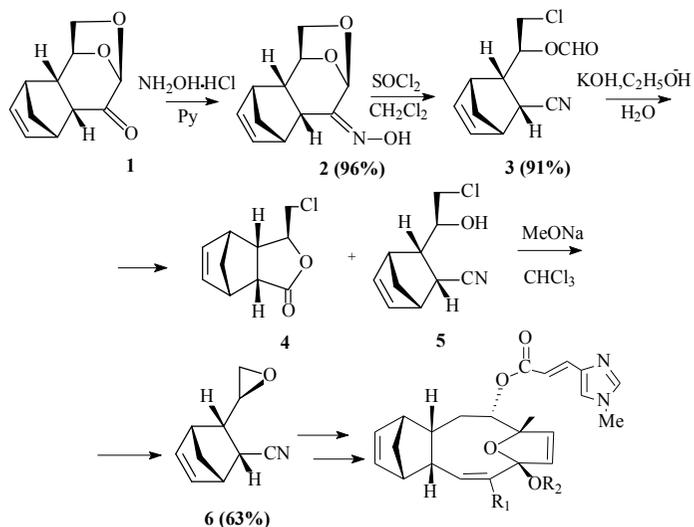
К настоящему времени предложено 2 стратегически различающиеся схемы полного синтеза элеутезидов, осуществленные группами Николау и Данишевски, базирующиеся на использовании карвона и (-)- $\beta$ -фелландрена. Многие подходы к синтезу элеутезидов демонстрируют возможности альтернативных путей построения углеродного кора на основе известных синтонов.

Количество исходных соединений может быть значительно расширено, что позволит упростить синтез, в случае незначительного или полного отсутствия влияния заместителей ментенового цикла на цитотоксическую активность. С целью изучения этого аспекта взаимосвязи структура-активность мы направили усилия на разработку методов получения аналогов элеутезидов, модифицированных по циклу А. Подходящими для этого соединениями являются аддукты Дильса-Альдера левоглюкозенона и 1,3-диенов.

С целью изучения влияния модификации цикла А на цитотоксическую активность, мы направили усилия на синтез аналога, содержащего норборненовый цикл А. Наиболее удобным исходным соединением для этого оказался эндо-аддукт Дильса-Альдера левоглюкозенона и циклопентадиена [2,3]. Так, оксим 2, полученный из аддукта 1, подвергли перегруппировке Бекмана второго рода. Формиат 3 гидролизовали водно-спиртовым раствором КОН, в результате реакции образовалось два соединения - хлоргидрин 5 и лактол 4, которые не удалось разделить хроматографически, поэтому смесь обработали MeONa, в результате чего в индивидуальном виде выделили лактол 4 и эпоксид 5 – представляющий собой удобный интермедиат для синтеза аналогов элеутезидов, содержащих норборненовый цикл.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали на спектрометре "Bruker AM-300" с рабочими частотами 300 для <sup>1</sup>H и 75.47 МГц для <sup>13</sup>C соответственно, растворитель CDCl<sub>3</sub>. Температура плавления измерена на приборе Кофлера модификации S 30A/G (ГДР). Аналитическую ТСХ осуществляли на пластинах Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Элементный анализ проведен на СНNS(O)-анализаторе Евро-2000. Углы оптического вращения измерены на поляриметре "Perkin-Elmer-341".



*Син-оксим* (1*S*,2*S*,3*R*,6*R*,7*R*,8*S*,9*R*)-10,12-диоксатетрацикло-[7.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]тридецен-4-он (2). К раствору 5.6 г (29.2 ммоль) норборненового аддукта (1) в 50 мл Py при перемешивании добавили 10.8 г (155.0 ммоль) NH<sub>2</sub>OH·HCl. Через 30 мин добавили EtOAc, промыли H<sub>2</sub>O, сушили MgSO<sub>4</sub>. Получили 6.0 г (98%) оксима (2). Кристаллы. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -50ε (с 0.58, CHCl<sub>3</sub>). R<sub>f</sub> 0.38 (петролейный эфир: EtOAc, 3:1). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, (δ, м.д.): 36.62 (C<sup>2</sup>), 46.62 (C<sup>3</sup>), 46.99 (C<sup>7</sup>), 48.20 (C<sup>6</sup>), 49.07 (C<sup>13</sup>), 69.72 (C<sup>11</sup>), 74.80 (C<sup>1</sup>), 90.34 (C<sup>9</sup>), 134.36 (C<sup>4</sup>), 135.08 (C<sup>5</sup>), 154.70 (C<sup>8</sup>). Найдено, %: С 63.42; Н 6.22; N 6.49. С<sub>11</sub>Н<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 63.76; Н 6.32; N 6.76.

(1'*S*,1*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-6-(1-Формилокси-2-хлорэтил)-5-цианобицикло-[2.2.1]гепт-2-ен (3). К охлажденному до 0<sup>0</sup>С раствору 6.0 г (30.0 ммоль) оксима (2) в 25 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавили по каплям раствор 3.6 мл SOCl<sub>2</sub> в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Перемешивали при 0<sup>0</sup>С в течение 1 ч (контроль методом ТСХ), затем добавили 10 мл насыщенного водного раствора NaCl. Водный слой экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×10 мл). Объединенные органические слои сушили MgSO<sub>4</sub>, упарили и получили 3.966 г (62%) формиата (3). Кристаллы. T<sub>пл</sub> 68εС. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -42.6ε (с 1.15, CHCl<sub>3</sub>). R<sub>f</sub> 0.6 (петролейный эфир: EtOAc, 4:1). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, (δ, м.д.): 31.33 (C<sup>5</sup>), 44.10 (C<sup>6</sup>), 44.21 (C<sup>4</sup>), 44.97 (C<sup>2</sup>), 46.50 (C<sup>1</sup>), 48.63 (C<sup>7</sup>), 73.36 (C<sup>1</sup>), 120.01 (CN), 134.66 (C<sup>2</sup>), 136.41 (C<sup>3</sup>), 159.77 (ОСНО). Найдено, %: С 58.56; Н 5.41; Cl 15.59; N 6.15. С<sub>11</sub>Н<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 58.54; Н 5.36; Cl 15.71; N 6.21.

(1*S*,2*R*,5*S*,6*S*,7*R*)-5-(Хлорметил)-4-оксатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]дец-8-ен-3-он (4) и (1*S*,2*R*,3*S*,4*R*)-2-циано-3-(1,2-эпоксиэтил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен (6). К 3.834 г (17.0 ммоль) формиата (3) добавили раствор, состоящий из 3.0 г KOH, 10 мл H<sub>2</sub>O и 20 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Через 1 ч (контроль по ТСХ) смесь нейтрализовали 10%-ным раствором HCl до pH=7, экстрагировали EtOAc (3×3 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель упарили. В результате реакции образовалось два соединения, которые не удалось разделить хроматографически. Полученную смесь продуктов 2.214 г растворили в 30 мл CHCl<sub>3</sub> при 0εС добавили MeONa, приготовленный из 0.459 г (18.6 ммоль) Na и 10.3 мл MeOH. Перемешивали в течение 30 мин (контроль по ТСХ), затем добавили H<sub>2</sub>O, экстрагировали EtOAc (3×5 мл), сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отогнали, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>. Получили 1.134 г (63%) эпоксида (6) и 0.376 г (17%) лактона (4).

Лактон (4): Масло. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -67.4ε (с 1.5, CHCl<sub>3</sub>). R<sub>f</sub> 0.46 (петролейный эфир: EtOAc, 3:1). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, (δ, м.д.): 44.24 (C<sup>6</sup>), 45.25 (C<sup>7</sup>), 45.65 (C<sup>1</sup>), 47.10 (C<sup>1</sup>), 48.34 (C<sup>2</sup>), 51.38 (C<sup>10</sup>), 79.92 (C<sup>5</sup>), 134.46 (C<sup>8</sup>), 136.60 (C<sup>9</sup>), 176.86 (C=O). Найдено, %: С 60.29; Н 5.69; Cl 17.72. С<sub>10</sub>Н<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 60.46; Н 5.58; Cl 17.85.

Эпоксид (6): Масло. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -80.3ε (с 1.9, CHCl<sub>3</sub>). R<sub>f</sub> 0.49 (петролейный эфир: EtOAc, 3:1). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, (δ, м.д.): 31.68 (C<sup>2</sup>), 45.22 (C<sup>3</sup>), 46.00 (C<sup>1</sup>), 46.15 (C<sup>2</sup>), 46.96 (C<sup>4</sup>), 48.70 (C<sup>7</sup>), 51.98 (C<sup>1</sup>), 119.81 (CN), 134.51 (C<sup>6</sup>), 135.29 (C<sup>5</sup>). Найдено, %: С 74.68; Н 7.12; N 8.39. С<sub>10</sub>Н<sub>11</sub>NO. Вычислено, %: С 74.51; Н 6.88; N 8.69.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье "08-03-97033-р\_поволжье\_а" и НИИ-1725.2008.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lindel T. // Angew. Chem. - 1998. - V. 37. - № 6. - P. 774.
- Мифтахов М.С., Валеев Ф.А., Гайсина И.П. // Успехи химии. - 1994. - Т.63. - №.10. - С.922.
- Bhate P., Horton D. // Car.Res. - 1983. - V.122. - P.189.

УДК 678.747

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК К НЕФТЯМ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Мусина А.М., Бадикова А.Д., Ширяева Р.Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. Башкирский Государственный университет, г.Уфа

Известно, что содержащиеся в нефти высокомолекулярные парафины при транспортировании по трубопроводам, в танкерах и хранении в различных емкостях кристаллизуются, и структурируют нефть, вызывая ее застывание и, следовательно, являются серьезным препятствием для транспортирования. Для предотвращения или уменьшения кристаллизации парафинов в нефтях и нефтепродуктах к ним добавляются присадки. Это преимущественно полимерные соединения с длинными радикалами в боковой цепи.

С целью расширения сырьевой базы и вовлечения в производство твердого отхода производства терефталевой кислоты была исследована возможность их использования в качестве депрессорных присадок с получением на его основе олигоэфиров [1].

Табл.1.

Характеристики чистой терефталевой кислоты (ЧТФК) и твердого отхода производства терефталевой кислоты (СОК)

Показатель	ЧТФК	СОК
Внешний вид	Белое кристаллическое Вещество	Вещество от белого до желтого цвета
Влажность,% (масс.)	<b>0,02</b>	<b>10,00</b>
Содержание,%(масс.): терефталевая кислота	<b>99,99</b>	<b>85,14</b>
п – толуиловая кислота	<b>0,01</b>	<b>13,85</b>
п-карбоксибензальдегид	<b>0,01-0,03</b>	<b>0,34</b>
бензойная кислота	<b>Следы</b>	<b>0,67</b>

В работе использовался твердый отход производства терефталевой кислоты, представляющий собой порошок от белого до серого цвета, обладающий специфическим запахом, и трудно растворимый в воде. Была разработана методика анализа состава методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе фирмы Hewlett Packard – 10-90 с диодно-матричным детектором в обращенно-фазовом варианте. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Так как основным компонентом отхода является дикарбоновая кислота, была апробирована возможность синтеза на его основе олигоэфиров, получение которых осуществлялось на лабораторной

установке периодического действия, в качестве исходного сырья использовали твердый отход производства терефталевой кислоты и многоатомные спирты в различных соотношениях и варьировании условий (температура и время). Эксперименты осуществлялись на лабораторной установке при температуре 170-180 °С и тщательном перемешивании реагентов.

Полученные образцы были проанализированы согласно гостированным методикам [2]. Количественные и качественные характеристики олигоэфиров представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика полученных олигоэфиров

№ образца	Показатели продукта			
	Внешний вид	Гидроксильное число, мг КОН/г	Кислотное число, мг КОН/г	Молекулярная масса
1	Твердая, хрупкая, светло-желтого цвета	122,00	17,00	936
2	Вязкая масса, коричневого цвета	185,00	2,00	607
3	Вязкая масса, коричневого цвета	176,00	10,00	647
4	Твердая, карамельного цвета	43,00	36,00	2645
5	Твердая, темно-коричневого цвета	110,00	31,00	1051
6	Твердая, парафиноподобная, светло-коричневого цвета	22,00	38,00	5138
7	Темно коричневая жидкость	55,00	18,00	2058

Видно, что значение кислотного числа экспериментальных образцов варьируются от 1 до 40 мг КОН/г, гидроксильного от 20 до 180 мг КОН/г, молекулярной массы от 600 до 5000 г/моль.

Для определения принципиальной возможности использования полученных образцов в качестве присадки к нефтям рассматривали образец №3. Испытания олигоэфира в качестве депрессорной присадки проводилось на Вязкозиметре «Реотест» с цилиндром S 1 при скоростях сдвига от 3 до 1312 с<sup>-1</sup> в интервале температур 15-55 °С при варьировании количества добавки от 0,05 до 0,2 %. Для испытания использовалась нефть Роднинского

месторождения со следующими физико-химическими характеристиками: температура пласта 50 °С, обводненность 0%. Состав углеводородный, % масс.: парафино-нафтеновые -27,7, легкие ароматические - 9,0, средние ароматические – 6,0, тяжелые ароматические – 41,4, смолы бензолные -4,3, смолы спирто-бензолные 9,6, асфальтены -2,0, твердые парафины – 4,7.

В таблице 3 показано, что наблюдается снижение эффективной вязкости от 182,72 до 1.67 МПа\*с, статистического напряжения сдвига 88,80 до 53,28 Па, то есть понижение реологических параметров в 1,34-1,67 раз.

Таблица 3.

**Результаты определения реологических свойств Роднинской нефти от содержания экспериментальной присадки № 3 при температуре 200 С и скорости сдвига 48 с<sup>-1</sup>**

Содержание присадки, % масс	Статистическое напряжение сдвига, ф Па	Эффективная вязкость з нефти, МПа*с	З нефти /з нефти с присадкой	Фнефти/Фнефтьс присадкой
0	88,80	182,72	-	-
0,05	66,12	133,99	1,36	1,34
0,10	59,20	121,81	1,50	1,50
0,20	53,28	109,63	1,67	1,67

Было проведено сопоставление полученных результатов с известными, для этого исследовалось влияние на реологические параметры нефти промышленного образца - сонпара. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

**Результаты определения реологических свойств Роднинской нефти от содержания “СОНПАР” при температуре 200 С и скорости сдвига 48 с<sup>-1</sup>**

Содержание присадки,% масс.	Статистическое напряжение сдвига, ф Па	Эффективная вязкость нефти, МПа*с	Знефти/Знефти с присадкой	Фнефти/Фнефтьс присадкой
0	88,80	182,72	-	-

0,05	59,20	121,81	1,50	1,34
0,10	53,28	109,63	1,67	1,67
0,20	53,28	109,63	1,67	1,67

Как мы видим наблюдается снижение эффективной вязкости от 182,72 до 109,63 МПа\*с, статистического напряжения сдвига 88,80 до 53,28 Па. То есть результаты, полученные с использованием образца № 3 сопоставимы с промышленными.

Расчитана предварительная экономическая эффективность экспериментального образца: для получения одной тонны олигоэфира необходимо затратить 26 500 рублей, что в три раза дешевле известных промышленных аналогов.

Таким образом, показана возможность получения таких целевых продуктов как депрессорные присадки на основе твердого отхода терефталевой кислоты.

Список литературы

1. Патент РФ № 857240.
2. Горопцева А.М., Белгородская Н.В., Бондаренко В.Л. Лабораторный практикум Л.:Химия, 1974.- 350с.

*Научное издание*

Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и  
молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в  
естествознании»

Сборник трудов

Том 3. Химия

*Редактор*  
*Корректор*

*Лицензия на издательскую деятельность*

Подписано в печать  
Бумага офсетная. Формат 60x84/16. Гарнитура Times.  
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.  
Тираж . Изд. № . Заказ .  
Цена договорная.