

ХИМИЯ

СЕКЦИЯ

«МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ»

УДК 544.183.25;547.722.2

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ α -ЗАМЕЩЕННЫХ ДИГИДРОФУРАНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ПРИНСА

Сырлыбаева Р.Р., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Рассматриваемый механизм реакции основан на допущении, что в результате реакции в качестве интермедиата образуется аллилацетат. Механизм реакции, заключается во внутримолекулярной стабилизации карбокатиона 2 с участием карбонильной группы сложного эфира и в образовании диоксолениевого катиона, который в дальнейшем циклизуется в тетрагидрофуран 5.

Изучены особенности циклизации катионов 2а-с в тетрагидрофураны 4а-с с использованием приближения *ab initio* MP2/6-31G(d,p).

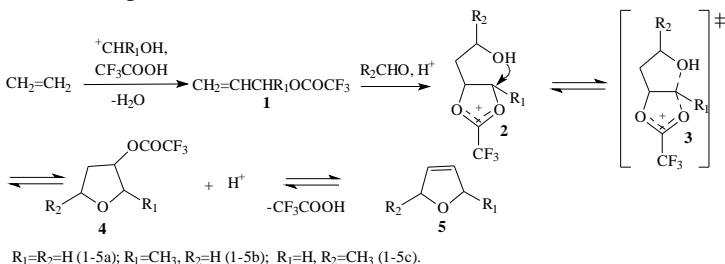


Таблица 1. Расчетные значения некоторых энергетических параметров стадии циклизации алкоксикарбениевых ионов 2(а-с) (MP2/6-31G(d,p)).

| Ион | E^* , кДж/моль | ΔH , кДж/моль | ΔG , кДж/моль |
|-----|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2a | 64,7 | -4,6 | -4,8 |
| 2b | 66,6 | -14,3 | -16,5 |
| 2c | 60,8 | -20,8 | -23,3 |

По сравнению с образованием производного тетрагидрофурана 2а, образование тетрагидрофурана 4с, замещенного в соседнем к трифторацетильному заместителю α -положении, протекает легче как с точки зрения кинетики, так и термодинамики. Присутствие заместителя R_2 выгоднее по термодинамике, но имеет наиболее высокое значение энергии активации среди представленных.

Согласно представленным данным, применение альдегидов с более высокой молекулярной массой, чем формальдегид должно способствовать протеканию реакции.

© Сырлыбаева Р.Р., Вакулин И.В., Галипов Р.Ф., 2009 г.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДВУХ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИРОВАННЫХ ФУРАНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ПРИНСА

Сырлыбаева Р.Р., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Признанная схема образования гидрированных фуранов в среде ТФУК (II) содержит некоторую неопределенность, так как неизвестна причина, по которой фураны образуются только при участии нетерминальных алкенов.

В связи с этим, мы решили рассмотреть другую вероятную схему образования фуранов в условиях реакции Принса (I). В основе этого механизма лежит допущение, что в результате реакции в качестве интермедиата образуется не аллиловый спирт, а аллилацетат. Механизм реакции, заключается во внутримолекулярной стабилизации карбокатиона 2 с участием карбонильной группы сложного эфира и в образовании диоксолениевого катиона. Последний находится в равновесии с замещенным тетрагидрофураном 5.

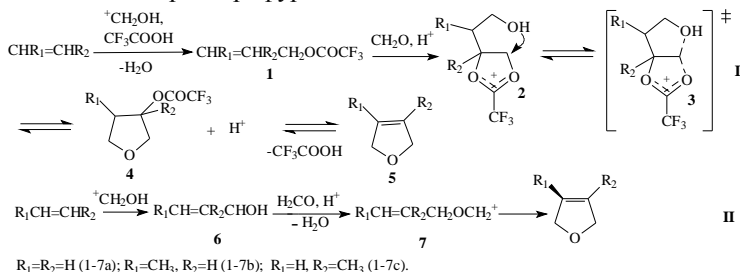


Таблица 1. Расчетные значения некоторых энергетических параметров стадии циклизации алкоксикарбениевых ионов 1(a-f) (MP2/6-31G(d,p)).

| Ион | ΔH , кДж/моль | ΔG , кДж/моль | Ион | ΔH , кДж/моль | ΔG , кДж/моль |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|
| 2a | -4,6 | -4,8 | 7a | 54,0 | 60,4 |
| 2b | -5,2 | -6,5 | 7b | -9,0 | 2,1 |
| 2c | 5,8 | 6,1 | 7c | -35,0 | -25,2 |

Результаты расчетов термодинамических параметров циклизации ионов (табл.1) показали, что циклизация катиона 2с, заместитель в котором находится в положении, характерном для

ионов, образующихся из терминальных алкенов, не должен циклизироваться, что находится в согласии с экспериментальными данными, в отличие от данных для катиона 7с. Однако, согласно схеме I, возможна циклизация незамещенного катиона, в то время как экспериментально получение соответствующего фурана достигнуто не было.

© Сырлыбаева Р.Р., Вакулин И.В., Галипов Р.Ф., 2009 г.

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ РЕШЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Байтимерова А.И.

Стерлитамакская государственная педагогическая академия
им. Зайнаб Бишевой, г.Стерлитамак, Россия

Для понимания физико-химической сущности каталитической реакции, последующего математического моделирования каталитического процесса и определения условий его промышленной реализации необходима, прежде всего, разработка его кинетической и математической моделей.

Для анализа существования решения полученной системы дифференциальных уравнений кинетической модели удобно перейти к геометрической трактовке механизма реакции и применению теории двудольных графов.

Введем обозначения: $X = \{X_1, \mathbf{K}, X_m\}$ – множество веществ, участвующих в реакциях, и множество $S = \{s_1, \mathbf{K}, s_n\}$ – самих реакций. Элементы множеств X и S являются вершинами двудольного графа. Стехиометрический коэффициент a_{ij} , соответствующий тому, сколько единиц вещества X_i вступает в реакцию s_j , обозначается стрелками, идущими от вершины X_i к вершине s_j . Аналогично коэффициент b_{ij} изображается стрелками, идущими от вершины s_j к вершине X_i , и обозначает, что b_{ij} единиц вещества X_i является продуктом реакции s_j . Эти стрелки являются ребрами двудольного графа.

В результате получим конечно ориентированный двудольный граф W : два конечных непересекающихся множества X и S и множество ориентированных ребер a_{ij} и b_{ij} , $n_{ij} = b_{ij} - a_{ij}$. Каждой вершине X_i соответствует функция концентрации C_i , каждой вершине s_j – функция скорости j -ой реакции $r_j(t, C)$. Тогда кинетическая модель представляется системой дифференциальных уравнений на графе W .

На основании теории графов и анализа функций, решение полученной системы уравнений с произвольными неотрицательными начальными данными существует на полуоси $t > 0$. Данное утверждение верно и для процессов с переменным реакционным объемом.

© Байтимерова А.И., 2009 г.

ЗАДАЧА ПОИСКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА

Гнатенко Ю.А.

Стерлитамакская государственная педагогическая академия
им. Зайнаб Бишевой, г.Стерлитамак, Россия

Основным процессом содового производства на предприятии ОАО «Сода» (г. Стерлитамак) является процесс карбонизации. Карбонизация – это насыщение аммонизированного рассола диоксидом углерода, в результате которого образуется гидрокарбонат натрия.

Этот сложный процесс осуществляется с помощью карбонизационных колонн, и, получив на выходе из аппарата суспензию нельзя однозначно сказать, какая из колонн работает лучше. Качество суспензии определяется качеством содержащегося в ней целевого продукта – гидрокарбоната натрия. В связи с этим, возникает задача повышения эффективности процесса на основании математической модели данного процесса.

В рамках математического моделирования процесса [1], решим задачу поиска кинетических параметров процесса карбонизации, т.е. обратную кинетическую задачу. Ее решение найдем, перебирая по определенному алгоритму серию прямых задач на основе кинетической модели реакции и минимизируя выбранный критерий отклонения расчетных и экспериментальных данных [2].

Для решения обратной задачи, а значит и нахождения численных значений кинетических констант, в качестве критерия минимизации

выбирается функционал: $E = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NP} (x_{ij}^{\text{э}} - x_{ij}^{\text{р}})^2$, где NC - количество

компонентов, для которых имеются опытные данные; NP - количество точек измерений в j -ом опыте; $x_{ij}^{\text{э}}$ и $x_{ij}^{\text{р}}$ - экспериментальные и расчетные концентрации компонентов соответственно.

Литература:

1. Афанасенко А.Г., Гнатенко Ю.А. Математическое модель и оптимизация процесса карбонизации аммонизированного рассола // Математическое моделирование. 2008. Т. 20, №9. – С.105-110.
2. Спивак С.И., Губайдуллин И.М., Вайман Е.В. Обратные задачи химической кинетики // Уфа, РИО БашГУ. – 2003.

© Гнатенко Ю.А., 2009 г.

СЕКЦИЯ «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА НА ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССАХ РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ханнанова Л.А., Прочухан Ю.А.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Проблема разрушения эмульсий и создание эффективных и дешевых эмульгаторов представляет большой интерес и остается в центре внимания до последнего времени.

В этой связи представлялось весьма интересным изучить ряд полиоксиэтиленов различной молекулярной массы и выявить ее влияние на процесс обезвоживания нефтей.

Исследование проводили на эмульсиях Волго-Уральской и Западно-Сибирской нефтяных провинций, Сергеевского и Волковского месторождений. Исследования проводили в температурном диапазоне 23 - 55° С, что соответствует технологическим требованиям первичной подготовки нефти и концентрации деэмульгаторов от 10 до 100 г/т нефти. Это является общепринятым концентрационным диапазоном применения деэмульгаторов во всем мире.

Было установлено, что независимо от времени контакта, температуры и исходной концентрации деэмульгатора с увеличением молекулярной массы эффективность снижается. Тенденция снижения эффективности процесса деэмульгирования не зависит ни от исходного количества нефти и воды, ни от природы нефтяного месторождения, т.е. является общей для всех исследованных эмульсий. Отметим, что наиболее оптимальная молекулярная масса полиоксиэтилена в диапазоне от 300 до 900. Превышение этих значений приводит к резкому снижению активности, особенно в области малых концентраций.

Таким образом, как следует из результатов исследования, при традиционных значениях концентраций, при выбранном температурном диапазоне, с увеличением молекулярной массы деэмульгатора его деэмульгирующая активность снижется.

© Ханнанова Л.А., Прочухан Ю.А., 2009 г.

ПОЛУЧЕНИЕ БУРОВОГО РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРЫ

Дьяконова В.А., Чиглинцева М.Н.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Получение бурового реагента связано с окислением лигносульфоната солями поливалентных металлов, в частности бихроматом натрия [1]. При этом образуется хромоорганическое соединение в котором токсичный Cr^{6+} должен быть восстановлен до Cr^{3+} . Известно, что восстановление солей хрома при этом происходит неполностью, поэтому в состав вводятся дополнительные реагенты-восстановители, в частности сульфат железа[2].

Таким образом целью работы явилось использование серосодержащих отходов для более полного восстановления хрома в буровом реагенте.

Получение бурового реагента осуществлялось при варьировании соотношений лигносульфонат – бихромат и лигносульфонат – сера на пилотной лабораторной установке периодического действия при температуре 35-40⁰С и времени 3ч.

Полученные образцы бурового реагента анализировались: показатель разжижения от 55,32 до 60,10%; условная вязкость от 24 до 26 с; содержание влаги от 7,65 до 9,12%; плотность от 1,09 до 1,10 г/см³; показатель фильтрации от 11,2 до 13,6 см³/30 мин; что соответствует требованиям технических условий на буровые реагенты и не уступает аналогичным показателям промышленного образца.

Таким образом использование серосодержащих отходов нефтехимического производства в процессе получения бурового реагента на основе лигносульфоната позволяет получать качественный буровой реагент даже на низкосортном сырье (с высоким содержанием редуцирующих сахаров) и при этом достигается более полное восстановления Cr^{6+} .

Литература

1. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: Недра, 1999. – 424 с.
2. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная промышленность, 1981. – 402 с.

© Дьяконова В.А., Чиглинцева М.Н., 2009 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК К НЕФТЯМ

Мусина А.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Содержащие в нефти высокомолекулярные парафины при транспортировании по трубопроводам, в танкерах и хранении в различных емкостях кристаллизуется, 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 для получения депрессорных присадок с получением на его основе олигоэфиров.

В работе использовался твердый отход производства терефталевой кислоты, представляющий собой порошок от белого до серого цвета, обладающий специфическим запахом, и трудно растворимый в воде. Состав его определялся методом ВЭЖХ. Содержание ТФК составило в % масс. 85,14 %, п - толуиловой кислоты - 13,85 %, бензойной кислоты - 0,34 %, примесей - 0,67 %. Получение олигоэфира [1] 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). Получены олигоэфиры с различными качественными и количественными показателями (значение кислотного числа экспериментальных образцов варьируются от 1 до 40, гидроксильного от 20 до 180, молекулярные массы от 600 до 5000.), Олигоэфиры как присадки к высоковязким и парафинистым нефтям снижают вязкость нефти в 2-2,5 раза, то есть не уступают промышленным образцам.

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

© Мусина А.М., 2009 г.

АДГЕЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Камалова Ю.И., Мусина А.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Нефтяной дорожный битум широко применяется в строительстве автомобильных дорог. В настоящее время вырабатывается большой ассортимент добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) для дорожного строительства. Это позволяет решать вопросы повышения долговечности дорог за счет значительного увеличения адгезионных характеристик вяжущего, качество которого часто низкое [1].

Развитие дорожного хозяйства наряду с применением традиционных термопластических вяжущих требует расширения номенклатуры вяжущих, в частности полученных с помощью ресурсосберегающих технологий. В этом отношении особого внимания заслуживают побочные продукты и отходы химических производств, которые возможно и целесообразно использовать в качестве вяжущих для приготовления смесей типа асфальтобетонных [2].

В связи с этим целью данного исследования явилась разработка адгезионных добавок к битуму на основе твердого отхода производства терефталевой кислоты, содержание основного компонента в котором составляет порядка 80-90%.

Эксперименты по получению полимерных добавок осуществлялись на лабораторной установке периодического действия. Варьировались следующие параметры процесса: температура 160 - 180 °С, соотношение компонентов – 1 - 5% масс. и время. Проводили подбор растворителей, наилучшим стал ацетон.

Полученные образцы с содержанием добавки от 1 до 5% масс. испытывались на адгезию. Результаты испытаний показали, что данные образцы повышают значение адгезии к минеральным наполнителям с 79 до 94%, что значительно улучшает эксплуатационные характеристики нефтяных битумов. Это позволит расширить номенклатуру вяжущих для дорожных материалов с применением дешевого сырья и в то же время утилизировать твердый отход производства терефталевой кислоты.

Список литературы

1. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. – 265 с.
2. Патент РФ № 1112036

© Камалова Ю.И., Мусина А.М., 2009 г.

РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Зарипов С.З., Мусина А.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Во многих промышленных процессах используются агрессивные технологические среды, что приводит к коррозии конструкционных материалов. Одним из наиболее эффективных способов уменьшения потерь металла от коррозии является ингибиторная защита. Однако, применение известных ингибиторов не всегда целесообразно, из-за их дороговизны или особенностей технологического оформления процессов. В связи с этим актуальным является вопрос разработки и поиска новых ингибиторов коррозии [1].

Целью исследования явилась разработка ингибитора коррозии на основе твёрдого отхода производства терефталевой кислоты.

Ингибитор получали на лабораторной установке периодического действия при варьировании соотношений твёрдого отхода производства терефталевой кислоты, азотной кислоты, серной кислоты, этиленгликоля, серы, ацетона, температуры и времени процесса.

Получены образцы ингибитора основным компонентом, которого является гетеро-содержащий олигоэфир. Проведены испытания защитного действия образцов ингибитора.

Испытания защитного действия ингибитора проводили по ГОСТу [2], в 25%-ном растворе соляной кислоты, используя стальные пластины марки Ст-3. Выявлено проявление защитного действия образцов ингибитора со степенью защиты в интервале 73-92%. Наибольшая степень защиты ингибитора достигается при скорости коррозии 1,719 г/м²·ч, что сопоставимо со скоростью коррозии стали, при использовании других известных ингибиторов.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения ингибитора коррозии на основе твёрдого отхода производства терефталевой кислоты.

Литература

Рахманкулов Д.Л., Ингибиторы коррозии. Том 3 / Д.Л. Рахманкулов – М.: Химия, 2005. - 346с.
ГОСТ 9.502-82

© Зарипов С.З., Мусина А.М., 2009 г.

УДК 661.185

ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЙ СОСТАВ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Суфияров И.И.

Башкирский государственный университет,
ГУП «Опытный завод АН РБ», 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.

Водорастворимые полярные жидкости (спирты, кетоны), интенсивно разрушают обычную пену, поэтому составы универсальных пенообразователей, предназначенные для их тушения, содержат, помимо основного ПАВ и необходимых компонентов, улучшающих эксплуатационные характеристики, добавки синтетических и природных полимеров [1]. Принцип действия таких пенообразователей основан на образовании разделительной изолирующей плёнки между пеной и горючей жидкостью в результате коагуляции содержащегося в пенном растворе полимера.

В разработанных нами композициях сочетание плёнкообразующих и «противоспиртовых» свойств достигается введением в состав фторсодержащего плёнкообразующего пенообразователя, производство которого начато на ГУП «Опытный завод АН РБ» (г. Уфа), добавок солей полиакриловой кислоты. Данная полимерная добавка синтезирована полимеризацией акриловой кислоты (без предварительной очистки мономера от ингибитора) в растворе с последующей нейтрализацией раствором гидроксида калия или триэтаноламином. Установлено оптимальное содержание солей полиакриловой кислоты в составе пенообразователя, обеспечивающее предотвращение разрушения пены полярной горючей жидкостью при одновременном сохранении требуемых физико-химических характеристик пены (кратности, устойчивости и др.).

Литература

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

© Суфияров И.И., 2009 г.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хакимзянов Р.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В последние годы окисление всё шире используется в качестве метода модифицирования полимеров. В некоторых окислением необходимо улучшить лишь характеристики полимерной поверхности, сохранив неизменными свойства материалов в объёме, а также форму полимерного материала (волокно, плёнка, объёмное изделие). Окисление является также удобным методом предварительной активации полимерной поверхности, приводящим к возникновению функциональных групп, например, гидропероксидных (ГП), способных быть активными центрами при дальнейшем химическом модифицировании. Поэтому целесообразным является изучение свойств образцов, полученных путём поверхностного окислительного модифицирования изделий из полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полистирола (ПС) и их отходов.

Ранее на кафедре ВМС и ОХТ БашГУ для проведения поверхностной окислительной модификации отходов волокнистых и плёночных материалов из ПП, ПЭ, ПЭТФ и ПС предложено использовать такие способы, как окисление кислородом воздуха в водной среде и в газовой фазе, озонирование. Для оценки свойств полимерных материалов, полученных этими методами, проведено сравнение склонности к набуханию и сорбции модифицированных и немодифицированных образцов. Модифицированные материалы 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 разрушению структуры. Возможно, что и усиление способности модифицированных образцов отходов ПП-волокна и ПП-гранул (балена) к набуханию в декалина, связано тоже со второй причиной.

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.

**ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ
МАГНИТНЫХ ПОРОШКОВ Nd-Fe-B С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В
КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО**

Бабаев М.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Полимерные постоянные магниты, или магнитопласты, изготавливаются из смеси магнитного порошка и связующей полимерной компоненты. Этот вид магнитных материалов имеет ряд ценных качеств, выгодно отличающих их от металлических или керамических магнитов, получаемых спеканием, таких как высокая воспроизводимость и стабильность магнитных свойств, большой срок службы, хорошая механическая прочность и пластичность, устойчивость к коррозии и меньший, чем у обычных магнитов, вес. В производстве малогабаритных магнитов сложной формы, где требуется высокая однородность и повторяемость магнитных характеристик, нашли своё применение магнитопласты неодим-железо-бор. Поэтому, целесообразным является подбор полимерного связующего и нахождение соотношения порошок Nd-Fe-B/связующее, оптимального для успешного экструдирования смеси и получения образцов с удовлетворительными магнитными параметрами.

В качестве магнитного порошка использованы образцы измельчённой быстрозакаленной ленты Nd-Fe-B с размерами частиц не более $2 \cdot 10^{-6}$ м, в качестве связующего выбран высокодисперсный полиэтилен, полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения, с размерами частиц от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ м. Данные размеры частиц компонентов обеспечивают равномерное распределение наполнителя в связующем при механическом смешении. Пресс-масса экструдировалась при температуре плавления полиэтилена.

Магнитные и механические свойства полученных экструзией магнитопластов в значительной мере определяются плотностью полученных образцов. Установлено, что для получения образца высокой плотности, и, соответственно, удовлетворительных магнитных параметров, необходимо, чтобы при формовании прикладывались достаточно высокие давления, которые обеспечивали бы одновременно истекание смеси с компактированием и уплотнением массы.

Таким образом, методом экструзии пресс-массы на основе порошка Nd-Fe-B и порошкового полиэтилена получены образцы магнитопластов, остаточная индукция которых сопоставима с теоретически рассчитанной индукцией.

© Бабаев М.С., 2009 г.

КЛИНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТИВООЖГОВЫХ ХИТОЗАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чернова В.В., Бурангулова Р.Р.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Основным методом оперативного восстановления кожного покрова обожженных с глубокими ожогами является свободная пересадка расщепленных кожных трансплантатов. Основная задача последующего лечения -сохранить аутодермотрансплантант от возможного лизиса в послеоперационный период. Очень перспективным в этой связи может оказаться использование пленочных полимерных покрытий на основе полимера природного происхождения -хитозана.

Целью данной работы стала разработка пленочных хитозановых покрытий используемых в качестве защиты аутодермотрансплантатов, применяемых после пересадки на гранулирующие раны после некрэктомий при глубоких ожогах III Б – IV степени.

Пленочные покрытия на основе хитозана получали методом полива раствора полимера в 1%-ной уксусной кислоте на поверхность стекла. После удаления ожогового струпа и формирования гранулирующих ран больным производилась пересадка расщепленного перфорированного аутодермотрансплантата который интраоперационно покрывался перфорированной хитозановой пленкой.

В ходе работы выявлено, что перфорированные пленки хитозана, а также индифферентные сетчатые покрытия, импрегнированные хитозаном, прекрасно зарекомендовали себя в ходе клинических испытаний при защите свободных аутодерматрансплантатов. Имела место хорошая фиксация трансплантата на поверхности раны, исключая его дрейф. Пребывание в стационаре сократилось в 1,5 раза. Нагноения донорских ран при применении пленочных хитозановых покрытий отмечено не было. Прозрачность пленок позволяла контролировать состояние раны. Удаления пленок с поверхности раны не требовалось, так как происходила биодеструкция пленки. Даже при наличии серозно – гнойного отделяемого не отмечался лизис кожных лоскутов, защищенных перфорированными хитозановыми пленками или индифферентными сетчатыми покрытиями, импрегнированных хитозаном. Эпителизация в основной группе составляла 90% раневой поверхности, в то время как в контрольной группе, получающей лечение по традиционной схеме, она составила в среднем 76%. Нагноение ран уменьшилось в 2 раза.

© Чернова В.В., Бурангулова Р.Р., 2009 г.

УДК 541.64.532.13

ФЕРМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Насибуллин И.И.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Природный полисахарид хитозан представляет большой интерес для медицинского применения благодаря его низкой токсичности и биологической активности. Перспективным представляется создание на основе хитозана ферментсодержащих пленочных покрытий для временной защиты и лечения ран и ожогов. Основной предпосылкой для применения протеолитических ферментов при местном лечении является их способность осуществлять лизис некротических тканей и ускорять заживление ран.

В настоящей работе изучены некоторые свойства пленок хитозана с протеолитическим ферментом трипсином. Хитозановые пленки были сформированы из растворов в 1%, 5% и 10%-ной уксусной кислоте. Концентрация полимера в исходном растворе составляла 2 дл/г. Концентрация трипсина в пленке варьировалась от 10 до 50% масс. От содержания полимера. Кинетику выхода трипсина из пленочных образцов, помещенных в водный раствор, изучали спектрофотометрически при $\lambda=277$ нм. Для предотвращения растворения пленок в воде их предварительно термомодифицировали в течение 1 часа при 40°С.

Данные о кинетике выделения белка из термомодифицированных хитозановых пленок свидетельствуют о существенном замедлении диффузии фермента во внешний раствор. Образование слоя модифицированного хитозана при обработке пленки в течение 1 часа при небольшой температуре позволяет получить материал с пролонгированным выделением трипсина: в течение первых 24 часов выделяется лишь 35% белка, включенного в пленку, а дальнейшее выделение белка происходит в течение нескольких суток.

Столь существенное замедление процесса диффузии трипсина через тонкую полимерную мембрану позволяет предположить, что молекула фермента внутри пленки находится в виде полиэлектролитного комплекса с полимерной хитозановой матрицей. Можно отметить также, что термообработка пленок способствует сохранению их высокой сорбционной способности. Таким образом, варьируя условия хитозановых пленок и проводя их термическую обработку можно регулировать выход фермента из полимерной матрицы.

© Насибуллин И.И., 2009 г.

**ИСПЫТАНИЯ ПЛЕНОК ХИТОЗАН-АМИКАЦИН НА БАЗЕ
РЕСПУБЛИКАНСКОГО ОЖОГОВОГО ЦЕНТРА**

Резяпова Н.Р., Мурзагильдина А.С.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Уникальные свойства хитозана с одной стороны, и возможность регулировать его структуру, а значит и свойства материалов на его основе с другой стороны, позволяет говорить о том, что хитозан можно использовать в качестве полимерной матрицы для систем с контролируемым выделением лекарственных препаратов. Целью данной работы стало испытание пленочных хитозановых покрытий с антибактериальными препаратами используемых при лечении ожогов II – III А степени и защиты донорских ран.

Пленочные покрытия на основе хитозана получали методом полива раствора полимера в 1%-ной уксусной кислоте на поверхность стекла. Водный раствор антибиотика (цефазолина, цефотоксимом, левомицитина, гентамицина и амикацина) добавляли к раствору хитозана непосредственно перед формированием пленок. Образцы пленок испытывались на микробиологическую активность методом диффузии в агар на среде Мюллер-Хинтона при температуре 37 °С в течении 24 часов в отношении микроорганизмов, выделенных из ожоговых ран тяжело пострадавших.

Исследование антимикробной активности образцов хитозановых пленок показало, что наиболее эффективной комбинацией хитозана с антимикробным препаратом по отношению к изучаемым патогенным микроорганизмам является система хитозан-амикацин. Поэтому именно перфорированные пленки хитозан-амикацин и были использованы в при лечении пациентов опытной группы. В результате использования пленок хитозан-амикацин пребывание в стационаре сократилось в 1,5 раза. Нагноения донорских ран при применении пленочных хитозановых покрытий отмечено не было. Прозрачность пленок позволяла контролировать состояние раны. Удаления пленок с поверхности раны не требовалось, так как происходила биодеструкция пленки. Эпителизация в основной группе составляла 90% раневой поверхности, в то время как в контрольной группе, получающей лечение по традиционной схеме, она составила в среднем 76%. Нагноение ран уменьшилось в 2 раза. Данные факты свидетельствуют о целесообразности использования пленочных покрытий хитозан-амикацин при лечении ожогов II – III А степени и защиты донорских ран.

© Резяпова Н.Р., Мурзагильдина А.С., 2009 г.

УДК 622.276.6

МОЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТО-ПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Мусина А.М., Сафина А.Я.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В нефтяной промышленности актуальным вопросом является борьба с отложениями асфальто-смоло-парафиновых веществ (АСПВ) и предупреждение их выпадения. Применение тепловых методов с использованием в качестве рабочих агентов подогретой нефти или нефти с ПАВ малоэффективно. Использование растворителей отличается низкой экологичностью и эффективностью, а также связано с вредными условиями труда.

С целью удешевления и повышения эффективности процесса очистки исследовалась возможность использования в составе технических моющих средств от АСПВ органического остатка процесса получения минерального удобрения - сульфата аммония из отработанной серной кислоты. Побочный продукт характеризуется содержанием в % масс.: сульфокислот – 35%, фракции ($T_{\text{кип}} = 115-160$ °С) – 35% , этилового спирта – 10%, воды – 20 %. Для получения моющей композиции органический остаток подвергали защелачиванию 10 % водным раствором щелочи в соотношении 4:5 масс. до рН 11,30. Для оценки моющей способности предлагаемой композиции использовался весовой метод, который заключался в определении степени отмываемости органических загрязнений (АСПВ) с поверхности образцов. Определены оптимальные условия процесса очистки от АСПВ, при варьировании таких показателей как температура рабочего раствора, концентрация и время обработки. Наибольшая эффективность моющего средства проявляется при температуре от 60-90 °С. При варьировании времени обработки загрязненных образцов было показано, что наиболее оптимальное время обработки 5 минут, дальнейшее увеличение не приводит к существенному увеличению степени очистки. Оптимальная же концентрация водного раствора моющей композиции при выбранных параметрах процесса очистки составляет 16,3 %, что соответствует известным техническим моющим средствам, рабочая концентрация которых варьируется до 50 %.

Таким образом, показана возможность использования отхода процесса получения минерального удобрения, с содержанием сульфокислот 35 % масс., в качестве компонента моющей композиции от АСПВ.

© Мусина А.М., Сафина А.Я., 2009 г.

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ВЕЗИКУЛ НА ОСНОВЕ ПДМДААХ

Гареев М.Ф.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Поиск и создание новых классов лекарственных препаратов с улучшенными фармакокинетическими свойствами составляет одно из главных направлений фармакологии. Особую актуальность развитие новых технологий получения лекарственных препаратов приобретает, например, в онкологии, в связи с низким терапевтическим индексом известных противоопухолевых препаратов. В ряде фундаментальных работ была показана принципиальная возможность применения липосом (везикул), которые зарекомендовали себя как носители лекарственных препаратов. Вещество, заключенное в везикулы, защищено от воздействий ферментов, что увеличивает эффективность препаратов, подверженных биодеструкции в биологических жидкостях, например в крови. Еще одно важное преимущество везикул как лекарственной формы — постепенное высвобождение лекарственного препарата, что увеличивает время действия лекарства. Целью данной работы было получение наноразмерных везикулярных систем на основе водорастворимого полиэлектrolита — поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ПДМДААХ). В качестве ПАВ выступал додецилсульфат натрия (ДСН). Растворы полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) получали, добавляя по каплям при интенсивном перемешивании раствор ДСН концентрации порядка ККМ к растворам ПДМДААХ. Для достижения равновесия в системе растворы выдерживали в течение, как минимум, 12ч. Состав реакционной смеси Z выражали в виде отношения общей мольной концентрации ионов ПАВ к общей мольной концентрации мономерных звеньев ПДМДААХ в системе, $Z = [\text{ПАВ}]:[\text{ПДМДААХ}]$. Экспериментально установлено, что при увеличении Z 0.6 происходит образование нерастворимого ПЭК, выпадающего в отдельную фазу. Размер и число образованных везикулярных частиц определяли в диапазоне Z от 0,1 до 0,5 методом спектра мутности. Установлено, образуемые ПЭК обладают везикулярной структурой и наноразмерами (50- 200 нм) . Более того, выдержка ПЭК на основе ПДМДААХ-ДСН в течении нескольких месяцев, не сопровождается изменением числа и размеров везикулярных частиц. Таким образом, полученные ПЭК не только имеют наноразмеры, но и обладают агрегативной устойчивостью.

© Гареев М.Ф., 2009 г.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ
ОРГАНИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ-ДРЕВЕСНОЙ МУКИ**

Габитов И.Т., Ахметханов Р.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время полимерные композиционные материалы на основе ПВХ с использованием различных наполнителей широко используются во многих областях народного хозяйства. Целью представленной работы являлось изучение закономерностей изменения термоустойчивости поливинилхлорида в присутствии органического наполнителя - древесной муки.

В качестве объектов исследования были выбраны два образца древесной муки, производства Зеленодольского лесокомбината (РТ), отличающиеся дисперсностью, марки М-180 и М-120.

Показано, что образцы древесной муки не зависимо от их дисперсности обладают слабым акцептирующим действием в отношении НСІ, выделяющегося в процессе деструкции ПВХ, и незначительно влияют на изменение цветности композиции при её деструкции.

Введение древесной муки при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного сложными эфирами диоктилфталатом или диоктилсебацнатом оказывает заметное ингибирующее влияние на распад полимера. Предельное снижение скорости элиминирования НСІ наблюдается при содержании наполнителя 10 мас.ч./100мас.ч ПВХ и при дальнейшем увеличении количества древесной муки скорость распада ПВХ не изменяется. Разницу во влиянии различных образцов наполнителя на скорость распада ПВХ выявить не удалось.

Механизм стабилизирующего действия древесной муки в отношении термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ-пластиката, очевидно, связан с известным эффектом «эхо-стабилизации». Причиной антиокислительного действия древесной муки, возможно, связано с наличием в составе древесины лигнина, представляющего собой полифенол.

При разработке поливинилхлоридных полимерных рецептур с использованием древесной муки можно частично исключать из рецептуры количество используемых промышленных фенольных антиоксидантов.

Представлены результаты по влиянию древесной муки на реологические свойства (ПТР) ПВХ-композиций.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АНТИПИРЕНОВ НА ТЕРМОРАСПАД ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Тукумбетова С.У.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Для получения огнестойких полимерных материалов на основе ПВХ, в частности, негорючих кабельных пластикатов используют различные антипирены. В настоящее время в ОАО «Каустик» г. Стерлитамак ведутся работы по оптимизации рецептур негорючего кабельного ПВХ – пластиката марок НГП 30 – 32 и НГП 40 - 32. В этой связи в рамках совместной работы перед нами стояла задача изучения влияния образцов некоторых антипиренов на термоустойчивость ПВХ.

В качестве объектов изучения были использованы следующие антипирены: $Al(OH)_3$ марки «Arygal 40 CD» (ФРГ); трехокись сурьмы марки «High Tint» (Индия); гидроксид магния (Россия); смесь гидрооксида магния и бората цинка «Ongard 2» (Chemture); бромсодержащие антипирены DE – 83R и CD – 75P (Chemture).

Показано, что в изученном ряду добавок антипирены – $Al(OH)_3$ и «Ongard 2» - заметно ускоряют распад жесткого и пластифицированного ПВХ, очевидно, за счет известного каталитического влияния хлоридов алюминия и цинка на процесс дегидрохлорирования, полимера, накапливающиеся в процессе деструкции композиции.

Установлено, что трехокись сурьмы, кроме основной пламягасящей функции, обладает заметной антиокислительной активностью в отношении процесса термоокислительного дегидрохлорирования жесткого и пластифицированного ПВХ., что необходимо учитывать при разработке полимерных рецептур.

Изучение влияния антипиренов на реологические свойства полимера по показателю ПТР свидетельствует о том, что использование неорганических антипиренов приводит к ухудшению текучести ПВХ – композиции, напротив, органические бромсодержащие антипирены повышают показатель текучести расплава.

Показано, что при использовании бромсодержащих антипиренов в рецептуре кабельного пластиката не удастся достичь соответствия техническим условиям по показателю «температура хрупкости».

Обсуждается возможный механизм антиокислительной способности трехокиси сурьмы при термоокислительном распаде жесткого полимера ПВХ-пластикатов.

**ВЛИЯНИЕ ДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА НА ВЫХОД
ВИНИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ С
ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀**

Биглова Ю.Н., Мустафин А.Г., Монаков Ю.Б.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Перспективность применения аллиловых сополимеров связана с их ценными физическими и химическими свойствами. Даже незначительные добавки аллилсодержащих соединений к виниловым мономерам заметно улучшают эксплуатационные характеристики получаемых материалов [1]. Неожиданным, но очевидным стало установленное ранее взаимодействие малоактивных аллильных радикалов с фуллереном C₆₀ [2]. Вследствие этого в случае гомополимеризации винилового мономера, содержащего боковую аллильную группу (аллилметакрилат), уменьшается степень сшивания макроцепей, и, соответственно, увеличивается выход растворимого полимера, а также степень функционализации продуктов реакции фуллереном по сравнению с полимером, синтезированным из мономера только с винильной связью [2].

В то же время процесс сополимеризации виниловых мономеров с рядом аллиловых соединений, например, диаллиловыми эфирами фталевых и α -алкилакриловых кислот, приводит к получению полифункциональных соединений. Они содержат двойные связи в боковой цепи, которые являются реакционным центром для дальнейших превращений. Представлялось целесообразным выявить наиболее приемлемые условия синтеза и анализа фуллеренсодержащих высокомолекулярных соединений метилметакрилата (ММА) и стирола с диаллилизифталатом (ДАИФ).

При исследовании состава сополимеров разной степени превращения методом УФ-спектроскопии установлено, что в отсутствие фуллерена с увеличением степени превращения мономерной смеси содержание ДАИФ в продуктах реакции повышается, что закономерно для сополимеризации аллиловых соединений, а в фуллеренсодержащих сополимерах снижается. Наблюдаемое можно объяснить тем, что с ПММА- и полистирольными радикалами в первом случае реагируют аллильные радикалы, а в другом – в формировании полимерной цепи участвует продукт взаимодействия аллильных радикалов с фуллереном («новый» радикал).

Список литературы

1. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 34. Вып. 2. С. 276-282.
2. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Доклады АН. 2006. Т. 408. № 5. С. 625-626.
- 3.

© Биглова Ю.Н., Мустафин А.Г., Монаков Ю.Б., 2009 г.

УДК 541.64

СОВРЕМЕННЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Азнабаев А.И.¹, Колесов С.В.¹, Батталов Э.М.²

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Россия

Количество твердых бытовых отходов, в том числе и полимерных, составляющих в этом ряду 10-15 %, ежегодно растет. Особенно эта проблема актуальна для больших городов. Например, на одного жителя Москвы и Санкт-Петербурга количество собираемых отходов составляет 600 кг и более 1 тонны соответственно. Поэтому переработка и утилизация полимерных отходов представляется сложной экологической, технологической и экономической проблемой. Она может быть частично решена путем использования полимеров, срок разрушения которых исчисляется неделями или несколькими месяцами.

Стратегия выбора биоразлагаемых полимеров на первый взгляд проста – они должны содержать химические связи, подвергаемые гидролизу, иметь невысокую молекулярную массу, что способствует разложению микроорганизмами. Однако выбор и использование биоразрушаемых полимеров невелик вследствие высокой себестоимости, хотя наблюдается неуклонная тенденция ее снижения.

В настоящее время известны биоразлагаемые материалы на основе: полилактоидов (ферментация декстрозы кукурузы), молочной кислоты, смесей гидроксикарбоновых кислот, пластифицированного промышленного крахмала (87-94%), целлюлозы и ее производных, алифатических диолов, полиэфирамидов и др.

Следует отметить, что во всем мире ведутся интенсивные работы по синтезу новых биоразлагаемых полимеров. Во многих странах эти исследования имеют государственный приоритет.

© Азнабаев А.И., Колесов С.В., Батталов Э.М., 2009 г.

СЕКЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 547.43:436

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ВЫСОКОКИПЯЩИХ МЕРКАПТАНОВ С МОЧЕВИНОЙ И ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

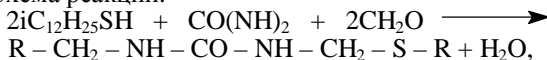
Загидуллина Г.Р.

Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Целью данной работы является получение S_2O_2N – содержащих соединений взаимодействием мочевины и формальдегида со смесью изомеров *трет* – додецилмеркаптана (изомеры *трет* C_{12}).

Изомеры *трет*–додецилмеркаптана с плотностью – 0,855, n_D^{20} – 1,4770, средней молекулярной массой 190, пределами кипения 250 – 260⁰С, содержанием меркаптанной серы – 15,5 мас.%. В качестве исходных реагентов использовали 30% водный раствор формальдегида (формалин), и мочевины. Продукты взаимодействия изомеров меркаптанов C_{12} с мочевиной и формальдегидом охарактеризованы ИК – спектрами на спектрометре JR Prestige – 21 в области 4000 – 400 cm^{-1} с использованием программного обеспечения. Температура плавления продуктов реакции определялась на приборе БОЭТИУС (5⁰ С в мин.)

Схема реакции:



где R = *трет* – C_{12}

При взаимодействии изомеров *трет* $C_{12}H_{25}SH$ мас.% с формальдегидом и мочевиной при 20 и 60⁰С получили продукты реакции в виде осадка (отмыты горячей водой от возможной примеси мочевины и формальдегида). Выход продуктов от теоретического составляет 27.8 и 49.7% мас.% соответственно. Установлено, что температура плавления 1 и 2 продуктов выше 265⁰ С. Продукты реакции были испытаны на растворимость в органических растворителях: гексан, хлороформ, ацетон, этилацетат, изопропиловый спирт, метанол. На основании этого следует отметить, что наилучшим растворителем является смесь хлороформа и метанола (1:1).

Отличительной особенностью данной работы является применение в качестве реакционноспособного реагента в реакции тиометилирования высокомолекулярных меркаптанов.

© Загидуллина Г.Р., 2009 г.

УДК 547.466.596

(+)-3-КАРЕН В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРПЕНОВОГО РЯДА

Бижанов Р.Ф.¹, Касрадзе В.Г.², Галин Ф.З.^{1,2}

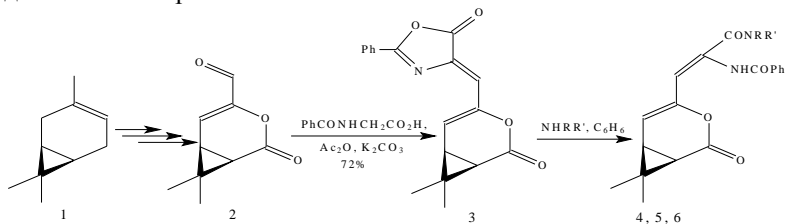
Башкирский государственный университет¹, г.Уфа, Россия

Институт органической химии УНЦ РАН², г.Уфа, Россия

Конденсация альдегидов с N-ацилглицинами под действием уксусного ангидрида (реакция Эрленмейера) приводит к образованию 4-алкилиденок-сазолонов (азлактонов). Синтетический аспект данной реакции состоит в возможности получения производных аминокислот в мягких условиях.

Целью данного исследования является разработка путей синтеза новых аминокислот, содержащих в структуре хиральный монотерпеноидный фрагмент, на основе азлактона (3) - продукта конденсации 4-формилпроизводного еноллактона кетокароновой кислоты (2) с гиппуровой кислотой. Еноллактон (2) получен путем последовательных окислительных трансформаций (+)-3-карена (1) [1].

Взаимодействие соединения (3) с первичными и вторичными аминами протекает с селективным раскрытием азлактонного цикла с сохранением терпеноидной части молекулы и приводит к производным α -аминокислот, структуры которых установлены данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .



R=H; R'=i-Pr (4), R=H; R'=CH[CH(CH₃)₂]CO₂Me (5), R+R'=(CH₂)₅ (6)

Работа выполнена при финансовом содействии гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ 1725.2008.3) и программы фундаментальных исследований президиума РАН №18

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Касрадзе, Е.В. Салимова, Н.А. Ермолаева, И.П. Цыпышева, Р.Ф. Бижанов, Л.В. Спирихин, Ф.З. Галин, М.С. Юнусов// Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. №2. стр.356

© Бижанов Р.Ф., Касрадзе В.Г., Галин Ф.З., 2009 г.

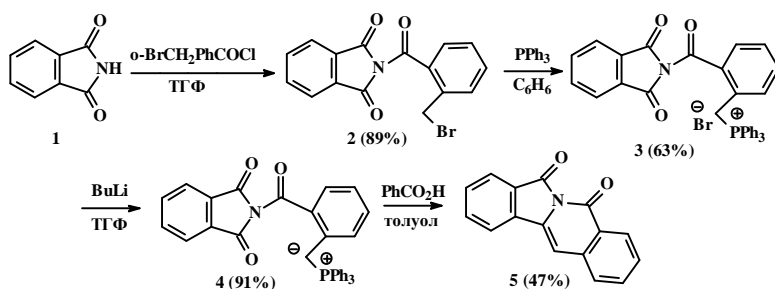
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ИНДОЛИДИНДИОНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНУТРЕМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ ВИТТИГА

Гумеров А.М.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Нами осуществлен синтез изоиндоло[2,1-*b*]изохинолин-5,7-диона из фталимида и *o*-бромметилбензойной кислоты, путем внутримолекулярной циклизации илуда фосфора.

При ацилировании фталимида **1** хлорангидридом *o*-бромметилбензойной кислоты получен бензилбромид **2** с выходом 89%.



Взаимодействие бензилбромид **2** с PPh₃ в среде сухого бензола дает фосфониевую соль **3** с выходом 63%. Депротонирование полученной соли гидрид натрия в среде сухого тетрагидрофурана приводит к илуду фосфора **4** с выходом 91%, который уже при комнатной температуре частично претерпевает самопроизвольную внутримолекулярную циклизацию с образованием изоиндоло[2,1-*b*]изохинолин-5,7-диона **5**. Нагревание илуда фосфора **4** в кипящем диоксане в присутствии каталитического количества бензойной кислоты приводит к образованию тетрациклического продукта **5** с выходом 47%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1725.2008.3 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №18.

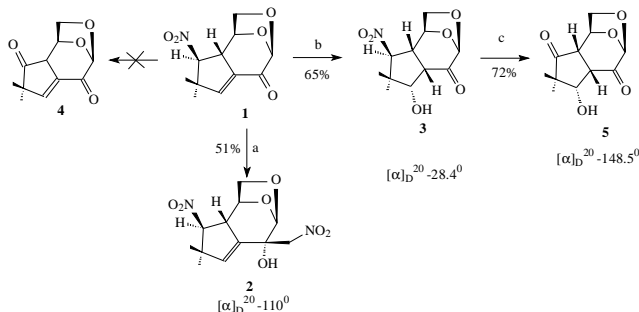
© Гумеров А.М., 2009 г.

РЕАКЦИЯ НЕФА ЦИКЛОПЕНТААНЕЛИРОВАННОГО АДДУКТА ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА

Першин А.А.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Циклопентааннелированный аддукт **1** является перспективным соединением для конструирования на его основе иридоидов и эллайколидов. С целью раскрытия синтетического потенциала соединения **1** ранее мы изучили реакции нуклеофильного 1,2- и 1,4-присоединения, бромирования, оксимирования, борогидридное восстановление, Дильса-Альдера, Реформатского, Генри. Так в данной работе мы продолжили исследования по изучению химических свойств аддукта **1** и провели реакции по нитрогруппе. Попытки перевода нитрогруппы в карбонильную по реакции Нефа (KMnO₄, KOH, MgSO₄; MeOH, H₂SO₄ и др.), озонлиз не приводили к желаемым результатам, исходный возвращался. Обработка аддукта **1** нитрометан-анионом привела к образованию только одного соединения – аддукта реакции Генри **2**. Реакция с 15% водным раствором TiCl₃ привела к спирту **3**, с выходом 65%, вместо енона **4**. Озонолизом спирта **2** получили ожидаемый дикетон **5**.



Реагенты и условия: а) CH₃NO₂-CH₃ONa, CH₃OH; б) TiCl₃·H₂O 15%, THF; в) MeONa, O₃.

Таким образом, получен дикетон **5** перспективный в синтезе природных циклопентааннелированных соединений с гем-диметильным фрагментом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье «08-03-97033-р_поволжье_а» и НШ-1725.2008.3.

© Першин А.А., 2009 г.

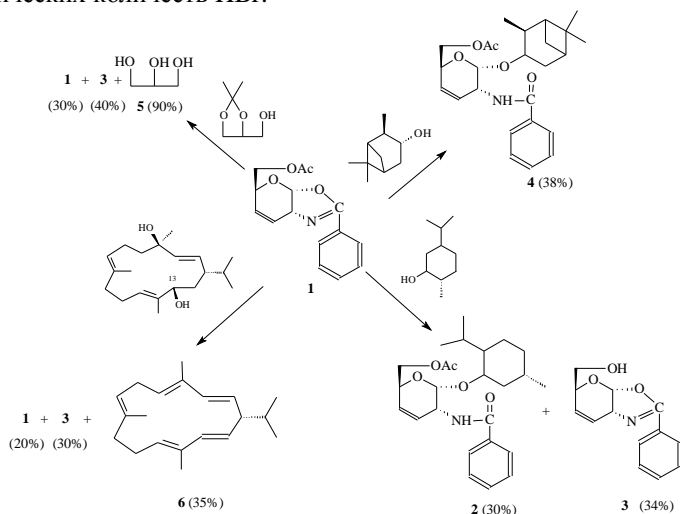
УДК 547.917

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

Мустафина Л.Р., Биктагиров И.Т.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Известно, что эффективными гликозилирующими агентами являются оксазолины. Для этой цели ранее нами получен оксазолин **1** из 2-аминопроизводного левоглюкозенона и проведены реакции в дихлорэтане с *L*-ментолом, изопинокамфеолом, ацетамидом глицерина, гидроксипроизводным изоцеμβрола, в присутствии каталитических количеств НВг.



Так, взаимодействие гидроксипроизводного изоцеμβрола и ацетамида глицерина с оксазолином **1** не привели к ожидаемым продуктам, протекала побочная реакция, переэтерификация, с образованием соединения **3**. Гликозилированием *L*-ментола и изопинокамфеола получили соответствующие гликозиды **2** и **4**.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье «08-03-97033-р_поволжье_a» и НШ-1725.2008.3.

© Мустафина Л.Р., Биктагиров И.Т., 2009 г.

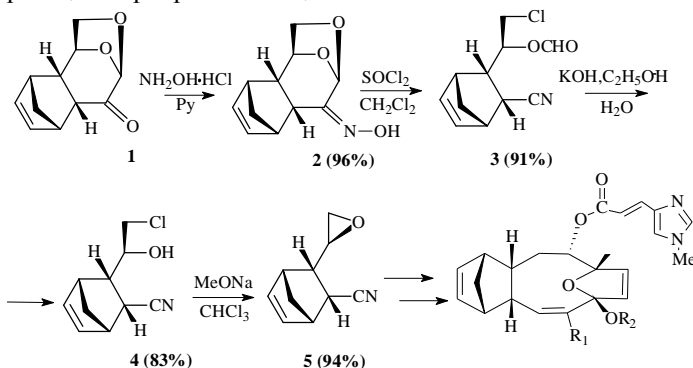
ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭЛЕУТЕЗОИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ НОРБОРНЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Саметов Д.П.¹, Кондрова Ю.А.², Краснослободцева О.Ю.²,
Валеев Ф.А.²

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

²Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

Для получения элеутезидов – дитерпеноидов таксолотипного механизма действия [1], модифицированных по ментановому циклу, с целью изучения влияния заместителей циклогексанового кольца на цитотоксическую активность, мы использовали 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 KOH, полученный хлоргидрин **4** обрабатывали MeONa в результате чего синтезировали эпоксид **5** – представляющий собой удобный интермедиат для синтеза аналогов элеутезидов, содержащих норборненовый цикл.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье “08-03-97033-р_поволжье_а” и НШ-1725.2008.3.

Список литературы:

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

© Саметов Д.П., Кондрова Ю.А., Краснослободцева О.Ю.,
Валеев Ф.А., 2009 г.

СИНТЕЗ АМИДОВ И ПРОДУКТА ОЗОНОЛИЗА МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Назыров Т.И.

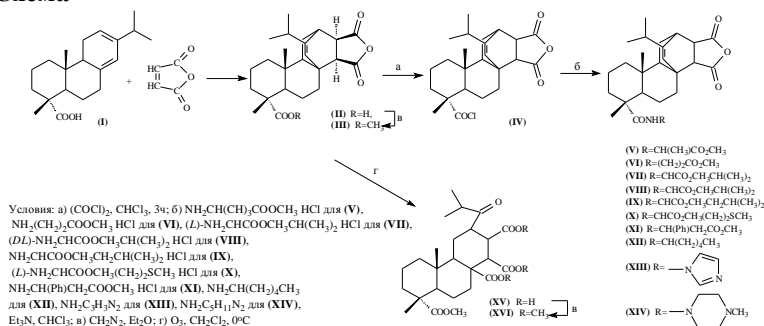
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Диеновый аддукт левопимаровой кислоты (**I**) и малеинового ангидрида - малеопимаровая кислота (**II**) является доступным объектом для химической модификации. Разработаны приемы селективного декарбоксилирования, в том числе каталитические методы, сопровождающиеся реакцией ретро-диенового синтеза.

Реакцией хлорангирида малеопимаровой кислоты (**IV**) с эфирами аминокислот, алифатическими аминами, имидазолом и *N*-метилпиперазином синтезирована новая группа амидов (**V-XIV**) (схема). Использование эквивалентного количества амина позволило провести реакцию селективно по карбоксильной группе без затрагивания ангидридного цикла.

Одним из эффективных методов окисления двойных связей является озонлиз. Нами обнаружено, что при озонировании метилового эфира малеопимаровой кислоты (**III**) в хлористом метиле при 0°C с хорошим выходом образуется монометилвый эфир кетотетракарбоновой кислоты (**XV**), охарактеризованной также в виде полного эфира (**XVI**). Вероятно, ангидридный цикл малеопимаровой кислоты принимает участие в стабилизации перекисных продуктов озонлиза, в результате чего происходит его раскрытие до дикислоты.

Схема



© Назыров Т.И., 2009 г.

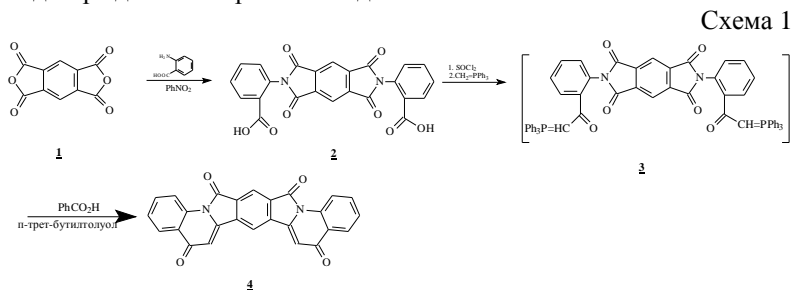
СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ИЛИДА ФОСФОРА И ЕГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

Батыршин И.Р.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Илиды фосфора являются ценными синтетическими интермедиатами. Особого внимания заслуживают реакции илидов, позволяющие синтезировать гетероциклические соединения, в том числе и биологически активные. В качестве исходных соединений использовались продукты конденсации пиромеллитового диангидрида **1** с 2-х кратным количеством антралиновой кислоты. Илид фосфора **3** получен путем ацилирования метилентрифенилфосфорана. Как правило илиды фосфора, полученные путем “переилидирования” из реакционной массы в чистом виде не выделяются, а сразу же вовлекаются в последующие реакции “*in situ*”.

Обнаружено, что нагревание бисилида фосфора **3** в *n*-трет-бутилтолуоле в присутствии каталитического количества бензойной кислоты приводит к образованию продукта внутримолекулярной циклизации **4** с выходом 11%. Структура соединения **4** подтверждена спектральными данными.



Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1725.2008.3 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №18.

© Батыршин И.Р., 2009 г.

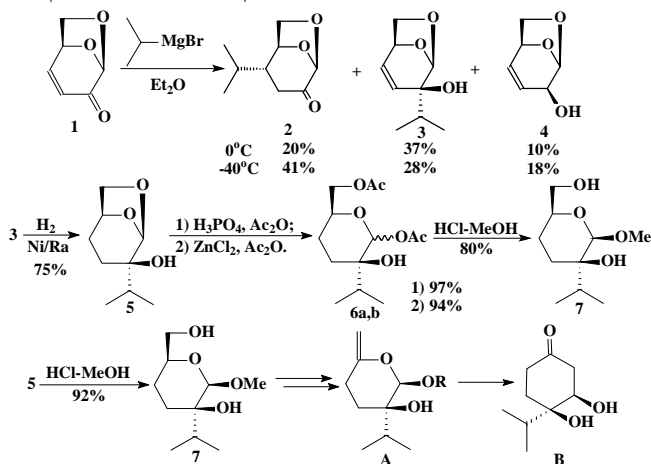
ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ МЕНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ ЛЕВОГ ЛЮКОЗЕНОНА

Иванова Е.В.¹, Шарипов Б.Т.², Валеев Ф.А.²

1. Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия;

2. Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Россия

С целью получения производных ментана на основе левоглюкозенона **1** нами проведено его алкилирование изопропилмагнийбромидом, в результате получена смесь, из которой выделен спирт **3**, минорные продукты 1,4-присоединения **2** и восстановления **4**. Разработаны эффективные методы раскрытия 1,6-ангидромостики в спирте **5**, приводящие к метоксиацеталу **7**, который является удобным хиральным предшественником для изучения возможностей внутримолекулярной карбоциклизации углеводного фрагмента по Ферье [1,2], для получения терпеноидов, содержащих ментановый цикл.



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

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

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Поволжье “08-03-97033-р_поволжье_а” и НШ-1725.2008.3.

© Иванова Е.В.¹, Шарипов Б.Т.², Валеев Ф.А., 2009 г.

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

Плакушкина Д.Ю., Игнатъева 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].

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.

Подобраны оптимальные условия окисления олеиновой кислоты диоксидом селена в спирте. При соотношении субстрат : SeO_2 – 1:2 и времени проведения реакции 35 часов, получается смесь 8- и 11-кетопроизводных с общим выходом 90%. Замена этилового спирта на ионную жидкость (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат), позволила 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 несколько меньше – 80%, но с точки зрения экологической безопасности этот способ оказался наиболее эффективным. При использовании в качестве растворителя толуола, получается смесь кето- и гидроксипроизводных. В случае проведения реакции окисления *трет*-бутилгидроперекисью в среде хлористого метилена при 0°C, получаются только гидроксипроизводные.

Результаты проведенной работы подтверждены данными ИК и ЯМР - спектроскопии.

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., Игнатъева И.Б., 2009 г.

**ХЕМО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ AlR_3 С
ОЛЕФИНАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-1-НЕОМЕНИЛИНДЕНИЛ
ЦИРКОНИЙ ДИХЛОРИДОМ**

Парфёнова Л.В., Берестова Т.В., Ковязин П.В., Халилов Л.М.,
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа, Россия

Реакции AlR_3 с олефинами и ацетиленами, катализируемые комплексами Zr нашли широкое применение в органической и металлорганической химии [1]. Оказалось, что хемо- и стереоселективность процесса в значительной степени определяется структурой лигандов, связанных с цирконием [2-4]. Нами изучено каталитическое действие циклопентадиенил-1-неометилинденил цирконий дихлорида (**1**) [5], в реакциях AlR_3 с олефинами. Установлено, что реакция AlEt_3 с гексен-1 в присутствии **1**, при 22°C протекает преимущественно за 3 часа с высокой конверсией, но неселективно, а именно, с образованием продуктов гидро-(**2**), карбо-(**3**), циклоалюминирования (**4**), а также димеризации (**5**) (таблица 1). Интересно, что оптический выход аддуктов этилалюминирования (**3b**, **4b**) во многом зависит от природы растворителя.

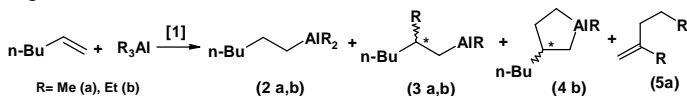


Таблица 1. Выход продуктов реакции гексена-1 с AlEt_3 в присутствии (**1**).

| К он | Раст во- | АО С | Ко нв. | Выход, % (<i>ee</i> %, <i>R/S</i>) | | | | Взаимодействие AlMe_3 с гексен-1 в присутствии (1) в тех же условиях |
|---------|--------------------------------|-----------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---|
| | | | | 2b | 3b | 4b | 5a | |
| 2 | CH_2 | Me_3 | ~8 | 1 | 6 | - | 1 | в тех же условиях |
| 2 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$ | Me_3 | ~10 | - | 8 | - | 2 | |
| 8 | CH_2 | Et_3A | ~99 | 8 | 40 | 51 | - | |
| 2 | C_6H_6 | Et_3A | ~95 | 5 | 34 | 53 | - | |

протекает с низкой конверсией, составляющей ~8-10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента Российской Федерации по поддержке Ведущих научных школ (Джемилев У.М., проект №НШ-2349.2008.3), гранта РФФИ №08-03-97010

Литература

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Успехи химии. 69(2), 2000, с.134-149

2. Kondakov D.Y., Negishi E-i. J. Am. Chem. Soc., 1995, V.117, P.10771-10772
3. Kondakov D.Y., Negishi E-i. J. Am. Chem. Soc., 1996, V.118, P.1577-1578
4. Parfenova L.V., Gabdrakhmanov V.Z., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M., J. Organomet. Chem., 2009 (in press).
5. Bell L., et al, Tetrahedron, 1998, 54, p.14617-14634.

© Парфёнова Л.В., Берестова Т.В., Ковязин П.В., Халилов Л.М.,
Джемилев У.М., 2009 г.

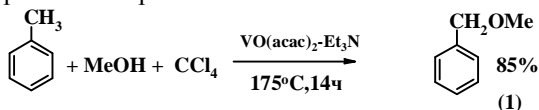
УДК 542.951.4

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЛКИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

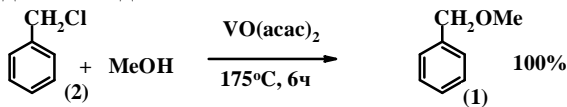
Галлямова Л.И., Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И.

БГПУ, Уфа, Россия; ИНК РАН, Уфа, Россия

Осуществлен синтез метилбензилового эфира (1), ценного душистого вещества с фруктовым запахом иланг-иланга и зеленых цветов гиацинта взаимодействием толуола с метанолом в среде CCl_4 под действием ванадийсодержащих катализаторов: V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , $\text{VO}(\text{acac})_2$, VCl_3 , VCl_4 . Наибольший выход по эфиру (1) (85%) достигается при использовании в качестве катализатора $\text{VO}(\text{acac})_2$, активированного триэтиламином.



Кроме (1) в реакционной массе был обнаружен бензилхлорид (2). Если исследованную реакцию проводить с заведомо взятым (2), то выход (1) достигает до 100%.



Реакция имеет общий характер: в нее вступают этанол (этилбензиловый эфир обладает сильным ананасовым запахом), циклогексанол и бензиловый спирт. Выходы соответствующих эфиров составляют 20-41%. Следует отметить, что бензиловый спирт в условиях реакции, наряду с образованием дибензилового эфира, окисляется до бензальдегида и подвергается заместительному хлорированию с образованием бензилхлорида, что осложняет выделение дибензилового эфира.

В указанное превращение вступает этилбензол, который реагирует с метанолом исключительно по метиленовой группе с образованием 1-метоксиэтилбензола (3) с 98% селективностью при конверсии этилбензола 23%. Известно, что 1-метоксиэтилбензол обладает цветочным запахом и находит применение в парфюмерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (НШ 2349.2008.3).

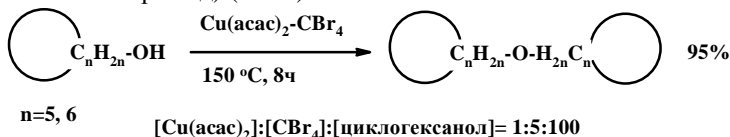
© Галлямова Л.И., Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И., 2009 г.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

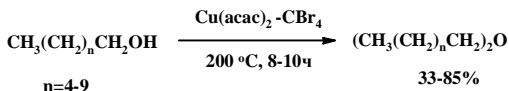
Расулев Т.В., Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И.
БашГУ, Уфа, Россия; ИНК РАН, Уфа, Россия

Простые эфиры находят широкое применение в качестве косметических и моющих средств, растворителей и смазок, используются в качестве присадок для улучшения качества бензинового и дизельного топлив за счет увеличения октанового и цетанового чисел. Существует три основных метода получения простых эфиров: межмолекулярная дегидратация спиртов под действием кислотных катализаторов, взаимодействие спиртов с алкенами и реакция Вильямсона.

Установлено, что под действием каталитической системы $\text{Cu}(\text{acac})_2$ - CBr_4 циклопентанол и циклогексанол количественно превращаются в дициклопентилловый и дициклогексилловый эфиры. В реакционной массе в следовом количестве присутствуют циклопентанон (циклогексанон) (~3%) и циклопентилбромид (циклогексилбромид) (1-2%).



В указанную реакцию были вовлечены первичные спирты (гексанол-1, гептанол-1, октанол-1, ундеканол-1). При этом для успешного протекания реакции необходимы более жесткие условия: 200°C, 8-10ч.



Установлено, что конверсия исходного спирта и выход соответствующего эфира существенным образом зависят от длины алкильного радикала. С увеличением длины алкильного радикала в молекуле спирта выходы эфиров симбатно снижаются с 85% для гексанола-1 до 33% для ундеканола.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (НШ 2349.2008.3).

© Расулев Т.В., Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И., 2009 г.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЕКТИНА С
БИДЕНТАНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, КАК ОСНОВА
СУПРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ**

Хуснутдинова Р.Г., Ямилова Л.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Полифункциональные биополимеры, такие, например, как пектины являются перспективной матрицей для супромолекулярных образований. Возможности подобной модификации поверхностных свойств могут быть существенно расширена введением в полисахаридную матрицу ковалентно или комплексно связанных полидентантных лигандов. Помимо этого на эффективность образования комплекса оказывают влияние характеристики самого пектина – молекулярная масса, степень этерификации, растворимость и т. д.

Были выполнены исследования по определению сравнительных физико-химических характеристик пектинов, выделенных из различных сырьевых источников – яблочного, из кожуры и жома тыквы. (выделены экстракцией 2% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_4$, 70°C и 2% HCl, 24 ч, 25°C, соответственно)

Изучены характеристики выделенных пектинов: определены значения характеристической вязкости, рассчитаны значения вискозиметрической константы Хаггинса, вычислены средняя молекулярная масса, определены степени этерификации, а также изучена растворимость пектинов в воде. И вследствие плохой растворимости выделенных пектинов в воде провели их деэтерификацию.

Для полученных комплексов также выполнены исследования по определению сравнительных физико-химических характеристик. Из данных следует, что, эффективность комплексообразования выше для деэтерифицированного пектина.

Этот вывод подтверждается и данными УФ-спектров комплексов на основе деэтерифицированных пектинов, в которых интенсивность полосы поглощения пиридинового кольца выше, чем в УФ-спектрах комплексов с не деэтерифицированным пектином.

Таким образом, получены биоразлагаемые матрицы упорядоченной структуры с ионогенными поверхностями и изучены некоторые их характеристики.

1. Миронов В.Ф., Карасева А.Н.. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов // Химия и комп. моделир. Бутл. сообщ. 2003. № 3. с. 45-50.

© Хуснутдинова Р.Г., Ямилова Л.М., 2009 г.

УДК 547.305.1, 54.058, 547.388.9, 547.596.4.

**(R)-4-МЕНТЕН-3-ОН В СИНТЕЗЕ АЗОТ-, СЕРУ- И
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

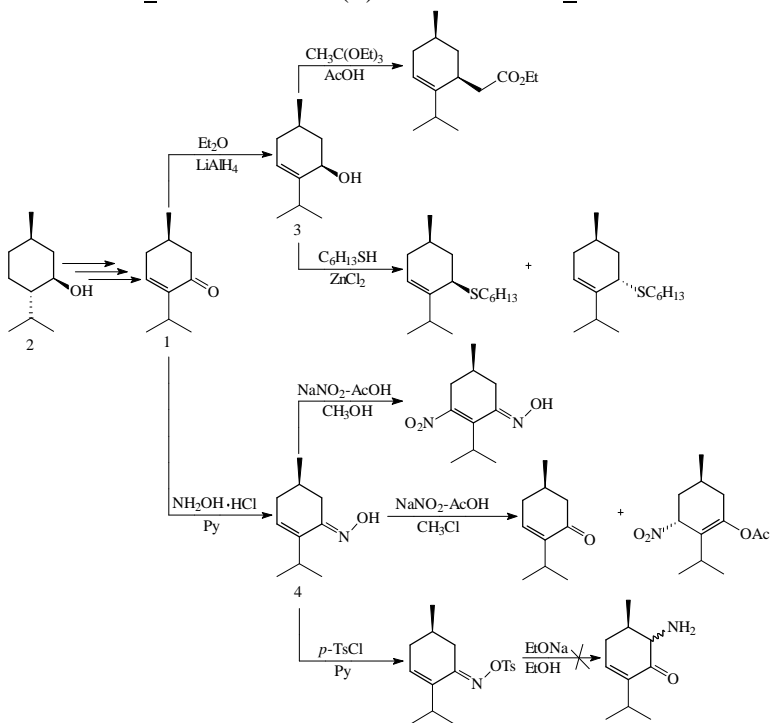
Тухватшин В.С.², Латыпова Э.Р.², Ишмуратов Г.Ю.^{1,2},

Талипов Р.Ф.²

¹Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Россия

²Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Расширен синтетический потенциал оптически чистого (*R*)-4-ментен-3-она **1**, синтезируемого из доступного *l*-ментола **2**, благодаря ряду трансформаций ненасыщенного спирта (*1R,3R*)-ментен-3-ола **3** и *анти*-оксима (*R*)-4-ментен-3-она **4**.



© Тухватшин В.С., Латыпова Э.Р., Ишмуратов Г.Ю.,
Талипов Р.Ф., 2009 г.

УДК 542.943.5 + 542.957 + 547.596

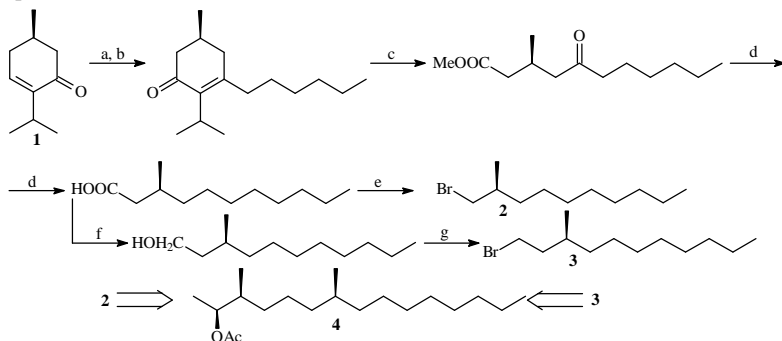
(R)-4-МЕНТЕН-3-ОН В СИНТЕЗЕ 3S-МЕТИЛУНДЕЦ-1-ИЛБРОМИДА И 2S-МЕТИЛУНДЕЦ-1-ИЛБРОМИДА – КЛЮЧЕВЫХ СИНТОНОВ ДЛЯ (S,S,S)-ДИПРИОНИЛАЦЕТАТА

Баннова А.В.¹, Шутова М.А.¹, Латыпова Э.Р.¹,
Ишмуратов Г.Ю.², Талипов Р.Ф.¹

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Россия

Нами на примере синтеза 2*S*-метилдец-1-илбромида (2) и 3*S*-метилундец-1-илбромида (3) – ключевых синтонов в синтезе (S,S,S)-диприонилацетата (4), являющегося половым феромоном рыжего соснового пилильщика, продемонстрированы возможности синтетического использования доступного из 1-ментола (R)-4-ментен-3-она (1), связанные со способностью сопряжённых енонов к избирательному 1,2-присоединению металлоорганических реагентов с последующей перегруппировкой образующихся третичных аллиловых спиртов под действием Cr^{VI} [1, 2].



a. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Li}$, гексан, -70°C ; b. PCC, CH_2Cl_2 , 0°C ; c. O_3/O_2 , MeOH- CH_2Cl_2 , 0°C ; d. $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH, Δ ; e. NaOH, AgNO_3 , Br_2 ; f. LiAlH_4 ; g. PBr_3/Py .

1. S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, *J. Org. Chem.*, 48, 1944 (1983).

2. A. Nangia, G. Prasuna, *Synth.-Commun.*, 24, 1989 (1994).

© Баннова А.В., Шутова М.А., Латыпова Э.Р.,
Ишмуратов Г.Ю., Талипов Р.Ф., 2009 г.

УДК 547

ВЫДЕЛЕНИЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МОНОТЕРПЕНОвого ГЛИКОЗИДА ПЕОНИФЛОРИНА

Кульмухаметова З.Г.

Башкирский государственный педагогический университет
им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия

Проблема поиска новых биологически активных веществ и разработки на их основе новых высокоэффективных лекарственных препаратов для лечения и профилактики вирусных инфекций и злокачественных опухолей является одной из важнейших задач современной медицинской, биоорганической и органической химии в связи с широким распространением различных онкологических заболеваний и социально опасных вирусных инфекций, таких как ВИЧ, вирусные гепатиты В и С, герпес и др.. В последние годы внимание химиков и фармакологов стали привлекать содержащиеся в корнях пионов монотерпеновые гликозиды, основным из которых является пеонифлорин, обладающий противоопухолевой активностью, гипотензивным и миотропным действием, антиоксидантной, антитромботической активностями и пригодный для лечения деменции. Настоящая работа является частью программы по выделению и химическим трансформациям низкомолекулярных растительных метаболитов как научной основы создания новых лекарственных средств высокой социальной значимости. Основная цель работы – выделение пеонифлорина из пиона уклоняющегося и химическая модификация пеонифлорина с получением его биоактивных производных. Предложена схема выделения монотерпенового гликозида пеонифлорина (из корней дикорастущего пиона уклоняющегося) с содержанием пеонифлорина 1,5 – 2,0 % путем последовательной экстракции размельченных корней кипящим метанолом, буганолом и ацетоном с последующим хроматографическим разделением ацетонового экстракта на силикагельной колонке с использованием смеси растворителей хлороформ – метанол. Осуществлен синтез ряда простых и сложных эфиров пеонифлорина и его производных (4 -O – алкилпроизводных, ацетатов и сульфата пеонифлорина). Структура полученных соединений подтверждена спектральными методами (ИК, УФ, ЯМР ¹H и ¹³C, масс – спектрометрия).

© Кульмухаметова З.Г., 2009 г.

СЕКЦИЯ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 543.421

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Михновец П.В., Кретинина А.В.

Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) давно стала рутинным инструментом аналитической химии. Преимущества и ограничения метода сложились таким образом, что его применение наиболее выгодно, когда требуется недорогое измерение содержания ограниченного числа элементов в пробах с концентрациями порядка 1-100 мкг/л. Большинство коммерческих приборов для ААС основано одним из на двух принципов: на основе дейтериевой лампы или на основе эффекта Зеемана с модуляцией магнитного поля. В работе [1] описывается альтернативный вариант атомно-абсорбционной спектрометрии, названный Зеемановской поляризационной модуляционной спектрометрией (ЗПМС).

Работа посвящена теоретическому исследованию формирования аналитического сигнала в методе ЗПМС, с целью повышения его аналитических возможностей. В работе строится математическая модель поглощающей среды и оптических элементов спектрометра. Выводятся выражения для аналитического сигнала и строится функция отклика прибора. На основании построенной математической модели был предложен новый вариант атомно-абсорбционной спектрометрии, имеющий ряд преимуществ как перед ЗПМС, так и перед традиционными методами ААС. На метод подана заявка на патентование изобретения [2].

Данная работа является базисом для дальнейшего исследования аналитических возможностей нового варианта атомно-абсорбционного анализа и его практической применимости.

Литература

[1] Ганев А. А., Шолупов С. Е., Сляднев Н. М. Зеемановская модуляционная спектрометрия как вариант атомно-абсорбционного анализа: возможности и ограничения // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 855–864.

[2] Евсеев О.В., Михновец П.В. "Способ определения содержания металлов в пробах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии и устройство для его осуществления" Заявка на патент № 2009133181 от 28.08.2009

УДК 622.32 (470.57)

© Михновец П.В., Кретинина А.В., 2009 г.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЛАВОНОИДОВ НА ПРИМЕРЕ РУТИНА И КВЕРЦЕТИНА

Гайнуллина А.Р.

Башкирский государственный педагогический университет
им. М.Акмуллы, г.Уфа, Россия

Известно, что флавоноиды являются одним из основных классов вторичных метаболитов в растениях и выполняют роль защиты от биотических стрессов растений. Интерес к флавоноидам обусловлен их терапевтическим действием на организм человека, в частности, флавоноиды обладают антиоксидантной активностью, проявляют антиагрегатное действие по отношению к тромбоцитам, ингибируют перекисидацию липидов низкой фракции. Они снижают склеротизацию сосудов (в том числе коронарных и головного мозга) и в связи с этим имеют немаловажное значение в профилактике таких заболеваний как ишемическая болезнь сердца, атеросклероз, рак [1].

В связи с тем, что в экстрактах растений содержатся по литературным данным более 100 различных флавоноидов, возникает вопрос об анализе таких сложных смесей. Наиболее оптимальным методом разделения и идентификации таких сложных смесей является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Целью данной работы является подбор условий анализа и идентификация рутина и кверцетина в этанольном экстракте можжевельника казацкого.

На предварительном этапе работы нашей задачей явилось получение кверцетина из рутина путем гидролиза последнего в водных растворах соляной и серной кислоты. Реакция проводилась в этанольном растворе при 60 С⁰ в течении 6-8 часов.

Основным этапом работы являлся подбор условий для разделения смеси флавоноидов из растительных экстрактов. В качестве модели использовался этанольный экстракт хвои можжевельника казацкого. В ходе работы были подобраны условия для разделения 24-х соединений, в числе которых были идентифицированы рутин и кверцетин.

Применение метода ВЭЖХ продемонстрировано на примере.

Литература

[1] Запрометов М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. – 272

© Гайнуллина А.Р., 2009 г.

СЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 541.183

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ СОРБЕНТОМ И РАСТВОРОМ

Гимаева А.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Сорбционный метод используют для удаления из воды не только органических и элементарорганических загрязнений, но и неорганических. Сорбция последних, прежде всего тяжелых металлов, целесообразна в низкоконцентрированных растворах и обусловлена как физической сорбцией, так и хемосорбцией. Соединения тяжелых металлов весьма токсичны, препятствуют нормальным процессам в водоемах и часто делают воду непригодной для питья.

Целью данной работы было исследование сорбционной способности активированного углеродного волокна (АУВ) по отношению к ионам хрома (VI), железа (II), кадмия (II). Равновесные концентрации ионов металлов после контакта с адсорбентом определяли фотоколориметрически.

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

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

Коэффициент селективности D , характеризующий эффективность разделения катионов A и B , определяли по формуле:

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

Коэффициенты селективности АУВ к ионам некоторых металлов

| Образец волокна | $Cr_2O_7^{2-}/Cd^{2+}$ | $Cr_2O_7^{2-}/Fe^{3+}$ | Cd^{2+}/Fe^{3+} |
|--------------------|------------------------|------------------------|-------------------|
| АУВ | 44,2 | 26,7 | 2,13 |

Как показывают результаты проведенных экспериментов, сорбционная способность к изучаемым ионам уменьшается в ряду: $Cr_2O_7^{2-} > Cd^{2+} > Fe^{3+}$.

© Гимаева А.Р., 2009 г.

УДК 541.64.057, 66.095.264.3

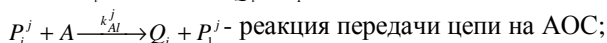
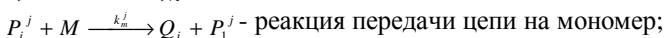
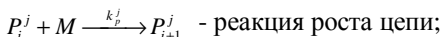
О ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ ПРЯМОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА НЕОДИМСОДЕРЖАЩЕЙ ПОЛИЦЕНТРОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Александров Е.Д., Гиззатова Э.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Математическое моделирование процессов синтеза полимеров предполагает составление дифференциальных или вероятностных уравнений для описания концентраций исходных реагентов и продуктов реакции, соответственно кинетический и вероятностный подходы к моделированию. При кинетическом подходе получаемые системы дифференциальных уравнений бесконечны, поскольку в процессе полимеризации образуются макромолекулы бесконечной длины цепи.

В работе рассматриваются полицентровые неодимсодержащие каталитические системы, описываемые в три стадии:



где здесь k_p^j, k_m^j, k_{Al}^j – константы скоростей реакций роста цепи, передачи цепи на мономер и на алюминийорганическое соединение (АОС), соответственно, для j -ого типа активных центров; P_i^j – концентрация растущих полимерных цепей с i звеньями, образованных на j -ом типе активных центров; Q_i – концентрация мертвых полимерных цепей с i звеньями; M и A – концентрации мономера и АОС.

Ранее для этой кинетической схемы было получено численное решение с использованием метода Рунге-Кутты 4-ого порядка [1]. Однако наряду с простотой и доступностью этого метода его недостатком является большой объем вычислений и затрат машинного времени.

В связи с этим целью работы является сравнение численных методов решения системы дифференциальных уравнений с соблюдением заданной точности [2] и уменьшением времени расчета.

1. Максютова, Э.Р. Дисс. на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Уфа. 2003. 113 с.

2. Абдулова, Э.Н., Максютова, Э.Р., Монаков, Ю.Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 48-51.

© Александров Е.Д., Гиззатова Э.Р., 2009 г.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФРАГМЕНТНЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИПЕПТИДАХ

Щукин П.В., Муфтахов М.В.

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

Одной из характерных особенностей процессов ионообразования в исследованных дипептидах *Gly-Gly*, *Gly-Ala* и *Ala-Ala* является высокоэффективная генерация в области низких энергий радикал-ионов $\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO}^-$ ($\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$). Данные отрицательные ионы образуются в результате миграции атома водорода из карбоксильной группы к пептидной группе, с последующим разрывом $\text{N}-\text{C}_\alpha$ связи (Рис.1). Аналогичный перегруппировочный процесс с переходом H-атома к аминной группе наблюдается и в масс-спектрах аминокислот, но имеет гораздо меньшую интенсивность. Вероятно, это связано с наличием в пептидах более сильной водородной связи $\text{N} \cdots \text{HO}$, обусловленной акцепторными свойствами пептидной группы. Вместе с тем, эффективной генерации ионов $\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO}^-$ также способствует наличие большого числа возможных конформеров дипептидных молекул, в которых пространственное разделение атома водорода и пептидной группировки мало. Заметим, что для пептидов эффективность выхода обсуждаемых ионов возрастает с увеличением размеров заместителей R_1 и R_2 . Такая тенденция, по-видимому, обусловлена тем, что рост числа степеней свободы молекулы приводит к увеличению времени жизни молекулярных ионов, что в итоге повышает вероятность реализации указанного перегруппировочного процесса.

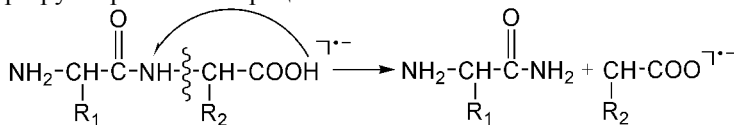


Рис. 1. Процесс образования осколочных ионов $\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO}^-$ ($\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$) в дипептидах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№08-03-91101-а), CRDF (RUC1-2908-UF-07) и Фонда содействия отечественной науке.

© Щукин П.В., Муфтахов М.В., 2009 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С УРАЦИЛАМИ

Гуськова Н.С., Кропачёва В.И., Зимин Ю.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Разработка лекарственных препаратов, обладающих улучшенными фармакологическими свойствами, является актуальной задачей современной химии и медицины. В качестве таких препаратов могут выступать комплексные соединения аскорбиновой кислоты (витамин С) с урацилом и его производными. Известно, что аскорбиновая кислота играет важную роль в жизнедеятельности организма, участвует в окислительно-восстановительных процессах, способствует регенерации тканей, свертываемости крови, повышает сопротивляемость организма в борьбе с инфекциями. Интерес к урацилам вызван их высокой физиологической активностью (иммуномодулирующей, противовоспалительной, противовирусной) и низкой токсичностью. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию процесса комплексообразования аскорбиновой кислоты с урацилами.

Комплексообразование изучали методом спектрофотометрии на максимуме длины волны поглощения субстратов ($\lambda=255-275$ нм). В условиях эксперимента (рН 4.5-5.7, концентрация исходных реагентов $10^{-5}-10^{-4}$ моль/л, растворитель–вода) урацил и его производные представлены преимущественно дикето-формой, что немаловажно, так как именно эта форма пиримидинового основания обладает физиологической активностью.

При добавлении к водным растворам урацила и его производных аскорбиновой кислоты наблюдались изменения интенсивностей пиков полос поглощения. Данные изменения в спектрах свидетельствуют об образовании комплексных соединений.

Константы устойчивости и состав комплексов определяли методом изомольных серий [1]. Анализ полученных данных показал, что во всех случаях образуются комплексные соединения состава 1:1.

Значения констант устойчивости комплексов существенно зависят от строения урацилов. Реакционная способность урацила и его производных в реакции комплексообразования с аскорбиновой кислотой может быть представлена следующим рядом активности: 5-нитро-6-метилурацил > 5-бром-6-метилурацил > урацил > 5-гидрокси-6-метилурацил > 6-метилурацил.

Литература

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Ленинград: Химия, 1986. – 432 с.

© Гуськова Н.С., Кропачёва В.И., Зимин Ю.С., 2009 г.

УДК 543.862/.862.34

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОТРОПИНА В
ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ВАННЕ
«СНЯТИЯ ФЛЮСА»**

Ситдикова Ю.Р.

Башкирский государственный педагогический университет
им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия

В данной работе мы рассматриваем процесс количественного определения уротропина в гальванической ванне «Снятия флюса». Целью нашей работы является более точное определение содержания уротропина с наименьшей ошибкой. Уротропин является одним из адсорбционных ингибиторов уменьшающих скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. Его функция в гальванической ванне защита от коррозий. Неправильный анализ ванны может привести: при меньшем содержании уротропина - к неполной адсорбции ингибитора (уротропина) на поверхности детали, и образования мест, подвергающихся коррозии, а при большем содержании - мешает соляной кислоте (которая также является компонентом ванны) снятию флюса с детали.

На данное время нами рассмотрены: физические и химические свойства уротропина, а также количественное и качественное его определение по методикам и инструкциям, которые используются на предприятиях. Также проведен опыт по определению количественного содержания компонентов гальванической ванны, а также их количественное изменение в процессе прохождения реакций.

© Ситдикова Ю.Р., 2009 г.

УДК 543 + 665.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕФТЯНОГО ПЕКА МЕТОДОМ ^1H ЯМР – СПЕКТРОСКОПИИ

Шабазова Г.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

С помощью метода ядерного магнитного резонанса исследована структура компонентов мезофазного пека, полученного из тяжелого газойля каталитического крекинга ($\rho = 1,2191 \text{ г/см}^3$), и продуктов его карбонизации при температуре 420°C в течении 2 и 24 часов.

Спектры ЯМР ^1H записаны на импульсных спектрометрах “Bruker” AM – 300 и “Bruker” AMX-300 с рабочей частотой 300МГц при использовании дейтерированных растворителей: CDCl_3 с добавлением 1-2% тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Двумерные спектры ЯМР ^1H записаны в стандартных режимах многоимпульсных последовательностей пакета программ спектрометров. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на импульсных спектрометрах и “Bruker” AMX-300 с рабочей частотой 75МГц.

Особенностью ЯМР спектров этих фракций является наличие широких полос поглощения, подтверждающих сложный состав нефтяных пеков, состоящих из множества индивидуальных полиароматических углеводородов. Заметим, что узкие резкие пики при $\delta = 7.25, 1.55$ и 1.3 ppm не являются характерными для таких систем и, скорее всего, обязаны своему возникновению каким-то не контролируемым примесям.

Из полученных ^1H ЯМР спектров рассчитаны доли протонов в растворимых в хлороформе фракциях исходного и термообработанного нефтяного пека.

Отношение периферических атомов углерода к ароматическим атомам углерода (эта величина является характеристикой формы ароматической молекулы) составляет $\text{H}_c/\text{H}_a \sim 0.6$ для исходного пека до 0.45 для пека со 100% трансформацией в мезофазу. Результаты структурного анализа с применением ^1H ЯМР спектроскопии позволяют, используя данные по молекулярной массе нефтяного пека и его элементному составу, сконструировать «усредненную» молекулу нефтяного пека – предшественника мезогенных молекул. Очевидно, что каждая молекула нефтяного пека состоит более чем из одной ароматической системы, размером 2 – 4 ароматических кольца и содержит два и более полиароматических структурных фрагментов.

© Шабазова Г.Н., 2009 г.

УДК 543 + 665.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ МЕТОДАМИ УФ – СПЕКТРОСКОПИИ

Шабазова Г.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Термодеструкцию крекинг-остатка и асфальтенов проводили при температурах 400 - 500°C в течении 0,5 – 35 часов.

На спектрах электронного поглощения растворимых в хлороформе фракций пека четко регистрируется интенсивная полоса с максимумом в области 260-270 нм и с широким плечом в области больших длин волн 300-480 нм, что является типичным для бензола и его ди-, три- и тетрациклических конденсированных ароматических соединений.

Спектры испускания имеют слабовыраженную тонкую структуру, так как исследуемые материалы представляют собой сложные смеси тысяч полиароматических углеводов различного размера.

Установлено, что при повышении температуры карбонизации от 400°C до 500°C форма полосы поглощения, положение основного и локальных максимумов практически не меняются. Лишь едва заметный «красный» сдвиг центра тяжести полосы пропускания в сторону длинных волн позволяет предполагать слабое увеличение в размерах ароматических ядер молекул с ростом температуры

С ростом температуры карбонизации интенсивность флуоресценции уменьшается, что качественно коррелирует с увеличением степени конверсии изотропного пека в мезофазу, с уменьшением доли растворимой в хлороформе фракции пека и ростом размеров ароматических фрагментов пека.

Спектры флуоресценции продуктов карбонизации ДКО также подтверждает увеличение размеров сопряженной системы вследствие ассоциации молекул.

С увеличением концентрации растворимых в хлороформе фракций термообработанного крекинг-остатка доля ди- и трициклических фрагментов уменьшается с ~ 1/3 до ~ 1/10, а доля молекул содержащих 4 и более ароматических колец, соответственно увеличивается до 90% и выше.

Аналогичные изменения наблюдаются и при исследовании спектров флуоресценции пека из асфальтенов смолы пиролиза бензина. Положение локальных максимумов в спектрах растворимых в хлороформе фракций АСП при 386, 410, 440, ~ 515 нм при повышении температуры от 400°C до 500°C меняется незначительно.

© Шабазова Г.Н., 2009 г.

УДК 543 + 665.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ИК –СПЕКТРОСКОПИИ

Шабазова Г.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Исследована молекулярная структура продуктов карбонизации асфальтенов.

Полученные ИК – спектры проявляют значительное поглощение из-за ОН – колебательных мод вблизи $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ благодаря высокой силе осцилляторов для кислородсодержащих групп.

Валентные С – Н колебания в конденсированных полиароматических фрагментах проявляются в виде резкого дублета при 3045 и 3020 см^{-1} . Несколько более интенсивные полосы поглощения при 2950 , 2922 и 2870 см^{-1} являются характерными для антисимметричных и симметричных С – Н колебаний в – CH_3 и – CH_2 – алифатических группах.

Отсутствие сложного спектра поглощения в области 2500 – 1700 см^{-1} и наличие слабой суммарной полосы при $\sim 1925 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о достаточно большой степени замещения в ароматических фрагментах в продуктах карбонизации асфальтенов СП. Наличие самих ароматических фрагментов устанавливается по самой интенсивной в спектре полосе поглощения вблизи 1600 см^{-1} , которая относится к валентным плоскостным колебаниям С = С связи в ароматических соединениях. Другая сравнимая по интенсивности линия на участке, соответствующем колебаниям двойных связей 1600 – 1800 см^{-1} , при 1708 см^{-1} связана с присутствием в материале карбонильных С = О групп.

Высокая делокализация π - электронов в больших полиароматических системах приводит к сильному сдвигу частоты колебаний карбонильной группы, сопряженной с этим фрагментом, в сторону более длинных волн от значения 1708 см^{-1} , характерного для индивидуальной карбонильной группы, до $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ и её частичному перекрыванию с ароматической С = С полосой при 1590 см^{-1} .

Полоса при 877 см^{-1} связана с максимально высокой степенью замещения и обычно появляется, когда число свободных, расположенных рядом атомов водорода уменьшается до одного, и это свидетельствует о значительной степени конденсированности ароматических фрагментов.

© Шабазова Г.Н., 2009 г.