

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**XXVI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)**

Нижегород, 18-20 апреля 2023 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижегород
Издательство Нижегородского государственного университета
2023

УДК 54
ББК 24
Д 22

XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2023. - 551 с.

ISBN 978-5-91326-796-2

В сборник включены тезисы докладов XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). В ежегодных конференциях, проходящих в Университете Лобачевского, участвуют молодые ученые, аспиранты, студенты и школьники. Эти конференции способствуют активизации научно-исследовательской деятельности молодых ученых и специалистов, расширению их научного кругозора и связей между различными научными направлениями, обмену актуальной информацией, выявлению инновационного потенциала молодежи, расширению связей между наукой и производством.

ISBN 978-5-91326-796-2

УДК 54
ББК 24

Электронная версия сборника тезисов докладов на сайте:
<http://www.youngchem-conf.unn.ru/>

© Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2023

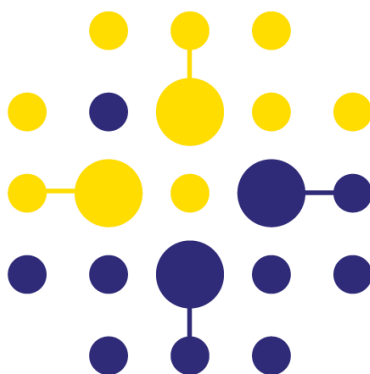
ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



**УНИВЕРСИТЕТ
ЛОБАЧЕВСКОГО**

приоритет2030[^]

лидерами становятся



НОРДВЕСТЛАБ

Лаб 
Концепт

ОРГКОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:

Князев А.В., д.х.н., профессор, и.о. заведующего кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета, директор Центр инновационного развития медицинского приборостроения ННГУ.

Заместители председателя организационного комитета:

Маркин А.В., д.х.н., профессор, и.о. заведующего кафедрой физической химии химического факультета, декан химического факультета ННГУ.

Крашенинникова О.В., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ.

Ученый секретарь организационного комитета:

Буланов Е.Н., к.х.н., доцент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета ННГУ.

Члены организационного комитета:

Арсеньев М.В., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета ННГУ.

Асабина Е.А., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ.

Белоусов А.С., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ.

Гришин И.Д., д.х.н., профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета ННГУ.

Гущин А.В., д.х.н. профессор, профессор кафедры органической химии химического факультета ННГУ.

Зайцев С.Д., д.х.н., доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ННГУ.

Замышляева О.Г., д.х.н., доцент, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ННГУ.

Замятин О.А., к.х.н., доцент, доцент кафедры неорганической химии химического факультета ННГУ.

Зеленцов С.В., д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета ННГУ

Игнатов С.К., д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии химического факультета ННГУ.

Климова М.Н., к.х.н. доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета ННГУ.

Колесникова Л.В., к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета ННГУ.

Малышева Ю.Б., к.х.н., доцент кафедры органической химии химического факультета ННГУ.

Мосягин П.В., к.х.н., доцент кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета ННГУ.

Нипрук О.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета ННГУ.

Нючев А.В., к.х.н. доцент кафедры органической химии химического факультета ННГУ.

Отвагин В.Ф., к.х.н., доцент кафедры органической химии химического факультета ННГУ.

Пермин Д.В., к.х.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета ННГУ.

Плехович С.Д., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета ННГУ.

Саломатина Е.В., к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ННГУ.

Сологубов С.С., к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета ННГУ.

Телегин С.В., к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ.

Трошин О.Ю., к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета ННГУ.

Федоров А.Ю., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии химического факультета ННГУ.

Фукина Д.Г., к.х.н., старший преподаватель кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ.

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

- 1. Органическая и элементоорганическая химия**
- 2. Химия высокомолекулярных соединений**
- 3. Неорганическая и аналитическая химия**
- 4. Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия**
- 5. Физическая химия**
- 6. Прикладные исследования и материалы**
- 7. Конкурс научно-исследовательских работ школьников**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Новые возможности в химии ацетилена: электрохимические, каталитические и некаталитические превращения карбида кальция

Родыгин К.С.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: k.rodygin@spbu.ru

Ацетилен является исходным сырьем для широчайшего круга крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Поэтому длительное время ацетилен был молекулой номер один в промышленности, то есть количество производимого в мире ацетилена было больше чем какого-либо другого соединения. После разработки Вакер-процесса ацетилен уступил первое место, но до сих пор входит в тройку лидеров. Ненасыщенная природа тройной углерод-углеродной связи предоставляет множество возможностей для дальнейших трансформаций, а ацетиленовое ядро может быть рассмотрено в качестве наименьшего и самого удобного C_2 фрагмента, вводимого в молекулы.

При нормальных условиях ацетилен представляет собой газ, который довольно трудно сжижается. Жидкий ацетилен легко вступает в реакции с примесями со взрывом и спонтанно полимеризуется. С твердым ацетиленом работа не менее затруднительна, поэтому во всех производственных процессах используется газообразный ацетилен. Газообразная форма – самая неудобная в химической практике, т.к. необходимо дорогостоящее специальное газовое оборудование. Отчасти поэтому лабораторная химия ацетилена развита гораздо слабее, чем химия других ацетиленов [1], например, октина-1, являющегося стандартным тестируемым субстратом во множестве превращений.

В настоящем докладе будут представлены как литературные, так и авторские работы об использовании карбида кальция в качестве источника ацетилена в лабораторной химии. Применение карбида кальция вместо ацетилена позволяет обойтись без оборудования для работы с газами, что существенно упрощает установки, снижает риск взрыва, позволяет легко дозировать реагенты [2-4]. Также стоит отметить, что хранение баллонов с ацетиленом запрещено внутри помещений сводом правил, что зачастую делает некоторые синтезы невозможными к проведению. Поэтому разработка альтернативных процедур с участием карбида вместо ацетилена была положительно воспринята синтетическим сообществом. Данный подход, на первый взгляд, дублирует химию ацетилена, однако, в ходе исследований удалось обнаружить множество характерных именно для карбида особенностей.

Карбид кальция может быть поставщиком CC фрагмента в ходе механохимических превращений, что является технически неосуществимым для газообразного ацетилена. На сегодня механохимия рассматривается как

перспективное направление, т.к. реакции проводятся без растворителей. В результате механохимического воздействия СС фрагмент переходит из карбида кальция в новые соединения в неизменном виде. Проходит ли данная реакция через стадию газообразного ацетилена – открытый вопрос. Введение в твердые реакционные смеси металлических катализаторов зачастую приводит к образованию совершенно непредсказуемых продуктов, поэтому, безусловно, данное направление можно рассматривать в качестве поставщика молекул, не доступных по классическим процедурам «мокрой химии».

Получение изотопно меченых соединений представляет собой отдельную область органического синтеза. Как правило, синтез меченых соединений — это многостадийная процедура, в ходе которой происходит потеря ценного меченого материала. Предложение новых источников меток для органического синтеза – заслуживающий особого внимания подход. Удивительно, но карбид кальция может служить поставщиком сразу двух изотопных меток: ^{13}C и D , которые могут вводиться как по отдельности, так и сразу вместе [5]. Меченый карбид кальция CaC_2^{13} может быть легко получен посредством сплавления металлического кальция с меченым углеродом ^{13}C в обычной пробирке с количественным выходом [6]. Гидролиз меченого карбида кальция тяжелой водой приводит к дважды меченому ацетилену $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$, который также может быть вовлечен в требуемые превращения с сохранением меченого фрагмента. Стоит отметить, что подобные трансформации не доступны для газообразного ацетилена.

Вовлечение газообразных продуктов в электрохимические взаимодействия с органическими соединениями можно рассматривать как вызов для современного химика. Электрохимически промотируемое азид-алкиновое циклоприсоединение азидов к ацетилену оказалось возможным благодаря использованию твердого карбида кальция [7]. В результате были получены соответствующие триазолы с хорошими и высокими выходами.

Еще одним уникальным приложением в работе с карбидом кальция является получение особо чистого углерода, который образуется в результате каталитического разложения карбида в токе хлора. При этом образующийся углерод содержит на своей поверхности отчасти погруженные кластеры металлов на поверхности, способные катализировать селективное полугидрирование алкинов [8].

Таким образом, использование карбида кальция открывает новые главы в химии ацетилена. Данные реакции с газообразным ацетиленом пока не представляются возможными.

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект №19-29-08020).

Список литературы

[1] Voronin V.V, Ledovskaya M.S., Bogachenkov A.S., *et al.* // *Molecules*. 2018. V. 23. P. 2442.

- [2] Rodygin K.S. and Ananikov V.P. // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 482-486.
- [3] Rodygin K.S., Werner I. and Ananikov V.P. // *ChemSusChem.* 2018. V. 11. P. 292-298.
- [4] Werner G., Rodygin K.S., Kostin A.A., *et al.* // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 3032-3041.
- [5] Gyrdymova Y., Samoilenko D. and Rodygin K. // *Chem. Asian J.* 2023. V. 18. Art.number e202201063.
- [6] Lotsman K.A., Rodygin K.S., Skvortsova I., *et al.* // *Org. Chem. Front.* 2023. V. 10. P. 1022-1033.
- [7] Lebedev A.N., Rodygin K.S., Mironenko R.M., *et al.* // *J. Catal.* 2022. V. 407. P. 281-289.
- [8] Rodygin K.S., Samoilenko D.E., Seitkalieva M.M., *et al.* // *Green Chem.* 2022. V. 24. P. 1132-1140.

Computational Prediction, Crystal Structure, Properties, Synthesis, and Applications of WB_{5-x}

Kvashnin A.G.¹, Rybkovskiy D.V.¹, Oganov A.R.¹, Pak A.Ya.²

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

E-mail: A.Kvashnin@skoltech.ru

Here we predict new tungsten and molybdenum borides, some of which are promising hard materials that are expected to be thermodynamically stable in a wide range of conditions. New boron-rich compound WB₅ is predicted to be superhard with Vickers hardness of 45 GPa [2]. The ab initio calculations of the structural energies corresponding to different local structures make it possible to formulate the rules determining the likely local motifs in the disordered versions of the WB₅ structure, all of which involve boron deficit [3].

Further we proposed and developed the experimental setup to perform more efficient synthesis of powders of WB_{5-x} [4]. New technique for synthesis (enabling a scalable synthesis) and excellent mechanical properties makes WB_{5-x} a very promising material for the drilling technology and catalysis.

References

- [1] Solozhenko V.L., Gregoryanz E. // Mater. Today. 2005. Vol. 8, № 11. P. 44–51.
- [2] Kvashnin A.G. *et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9, № 12. P. 3470–3477.
- [3] Kvashnin A.G. *et al.* // Adv Sci. 2020. Vol. 7. P. 200775.
- [4] Pak A.Ya. *et al.* // Inorg. Chem. 2022, Vol. 61, № 18, P. 6773-6784

ЯМР спектроскопия применительно к исследованию лекарственных соединений в растворах и флюидах

Ходов И.А.

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

E-mail: iakh@isc-ras.ru

Совершенствование физико-химических методов исследования структуры молекул, обладающих биологической активностью, является важным этапом на пути решения как фундаментальных, так и прикладных задач. На сегодняшний день для проведения исчерпывающего исследования используют широкий набор различных спектральных и расчетных методов, однако такой путь скорее является неизбежной необходимостью, нежели желанием исследователя. Безусловно, хотелось бы иметь под рукой «универсальный инструмент», позволяющий решать большинство основных задач, связанных с исследованием характеристик структуры известного или нового вещества. Ввиду активного развития спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) именно данный метод может занять столь востребованную нишу.

Большинство лекарственных соединений содержат малые молекулы фармацевтически активных ингредиентов с циклическими фрагментами, структура которых обуславливает их фармакологические свойства. В рамках предстоящего доклада будут освещены результаты использования как классических подходов ЯМР спектроскопии, так и новых уникальных методик. При помощи одно- (^1H , ^{13}C , ^2H , ^{31}P и др.) и двумерных (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^1H TOCSY, ^1H - ^1H NOESY и др.) техник ЯМР спектроскопии получена исчерпывающая информация о химической и пространственной структуре малых молекул лекарственных соединений. Кроме того, определены доли групп конформеров в растворах с различными растворителями. Полученные результаты являются надежной основой для планирования процессов создания новых лекарственных форм путем микронизации и кристаллизации с целью их перепрофилирования.

С использованием специально разработанных методик, алгоритмов, программ и уникального оборудования были определены количественные параметры кинетики процессов сорбции высокопористыми полимерными материалами, что, в перспективе, позволит корректировать условия при производстве лекарственных форм и материалов медицинского назначения. Кроме того будут обсуждены данные о распределении малых молекул в бислое липидных биополимеров, моделирующих мембрану. Данные результаты также носят как фундаментальный, так и прикладной характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1

Органическая и элементоорганическая химия

Gold-Catalysed Oxygen Transfer to Alkynylsulfones: A New Route to 4-Sulfonyl-1,3-Oxazoles

Chikunova E.I., Dubovtsev A.Yu.

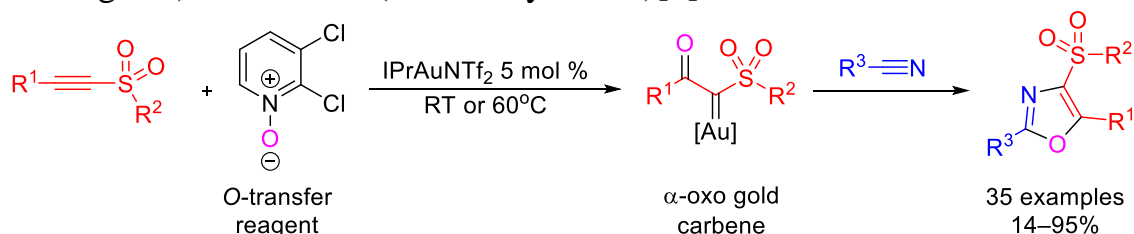
Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

E-mail: helenchik0709@gmail.com

Gold-catalysed oxygen transfers have gained popularity in the past decade due to their considerable potential in different synthetic applications[1]. α -Oxo gold carbenes formed during these processes are highly reactive species to serve for constructing of compounds with high molecular complexity using relatively simple building blocks[2].

1,3-Oxazoles are recognised as highly important heteroaromatic compounds. They possess useful properties to use in organic, medicinal/pharmaceutical chemistry [3] and material science[4]. 1,3-Oxazoles, bearing sulfonyl functionalities in the 4th position are of particular interest due to their high pharmacological potential[5]. However, the synthetic routes to these species are severely limited[6].

Herein we report on a new route to valuable 4-sulfonyl-1,3-oxazoles that includes gold-catalysed annulation of alkynylsulfones with pyridine *N*-oxides (as *O*-atom transfer reagents) and nitriles (as C=N synthons)[7].



This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 20-73-10022).

References

- [1] Zheng Z., Ma X., Cheng X., *et al.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 8979-9038.
- [2] Zhang L. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 877-888.
- [3] Bohac T.J., Shapiro J.A., Wenczewicz T.A. // ACS Infect. Dis. 2017. V. 3. P. 802-806.
- [4] Dias G.G., Pinho P.V.B., Duarte H.A., *et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 76056-76063.
- [5] Wu A., Sun J. // Synlett. 2019. V. 30. P. 515-518.
- [6] Shao P.-L., Liao J.-Y., Ho Y.A., Zhao Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 5435-5439.
- [7] Chikunova E.I., Dar'in D.V., Kukushkin V.Yu., Dubovtsev A.Yu. // Adv. Synth. Catal. 2022. V. 364. P. 3697-3707.

Conjugates of bacteriochlorin and naphthalimide derivatives for combined fluorescent diagnosis and photodynamic therapy

Pavlova M.A., Panchenko P.A., Fedorova O.A.

Institute of Organoelement Compounds. A.N. Nesmeyanov RAS,

119990, Moscow, Vavilova, 28

E-mail: pavlova_m@ineos.ac.ru

Theranostics is a new approach to cancer treatment based on the use of drugs that can provide both diagnosis and therapy. This study is aimed at developing theranostics, which are two covalently linked functional fragments: a photosensitizer (a bacteriochlorin derivative) and a fluorophore (a naphthalimide derivative), whose photoexcitation with light of different wavelengths will allow switching between diagnostic and therapy modes.

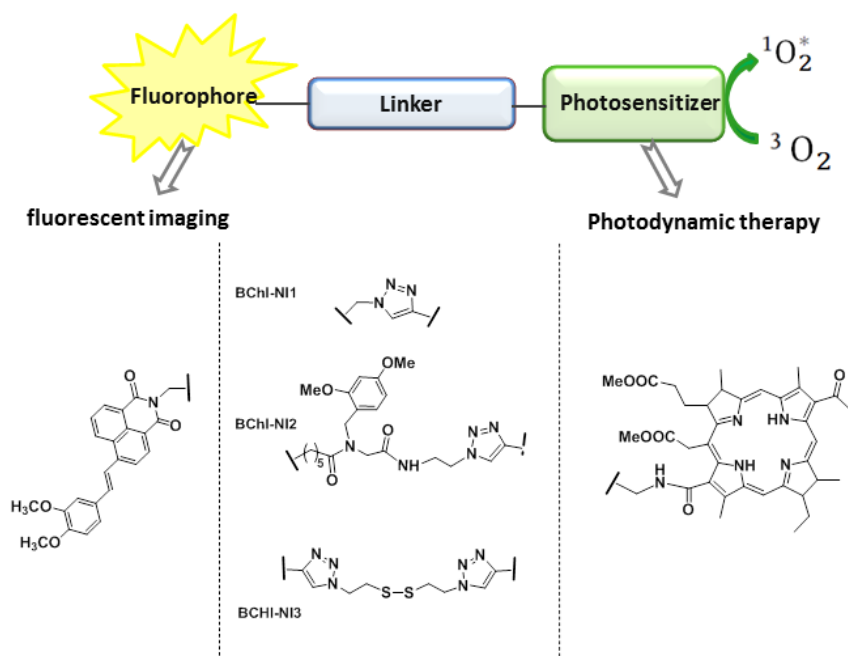


Fig.1. Congates scheme and components structures

The molecular design of the conjugate should be aimed at minimizing the process of photoinduced energy transfer from the naphthalimide fragment to the photosensitizer, since this leads to quenching of the fluorophore emission. BChl-NI1-3 conjugates (Fig.1) with three types of spacers were synthesized and studied: with a short linker of two methylene groups and a triazole fragment, with a peptide linker, and with a spacer containing a disulfide bond that cleaves inside the cell. The fluorescent properties of the conjugates were studied in solution and in cell culture; the photodynamic activity of the conjugates was evaluated in vitro and in vivo and compared with the characteristics of the original photosensitizer.

This work was supported by the RSF project No.21-73-20158

Метод синтеза С- и N-ацилзамещенных азотсодержащих семи-, девяти-и одиннадцатичленных гетероциклических соединений

Анисимова Н.А.^{1,2}, Зоркина П.Д.^{1,2}, Мелькова Д.А.¹

¹Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна: Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mall30@mail.ru

Нами предложен новый способ получения С- и N-ацилзамещенных азотсодержащих семи-, девяти-и одиннадцатичленных гетероциклических соединений **1-10**, заключающийся во взаимодействии 14-, 18- и 22-членных азамacroциклов **I-III** с галогенангидридами карбоновых кислот. Интерес к ацилпроизводным семи-, девяти-и одиннадцатичленным азотсодержащим гетероциклическим соединениям обусловлен их распространением в природе и возможностью использования в качестве структурной основы новых БАВ и лекарственных средств. Так, diazoniновое кольцо входит в состав алкалоидов (*телеоцидин*, *лингбиатоксин*) [1], а функционализированные diaзепины и diaзонины проявляют широкий спектр биологической активности. На основе бензодиазепинов разработан ряд лекарственных препаратов таких как diaзепам, элениум, флунирозепам, медазепам [2].

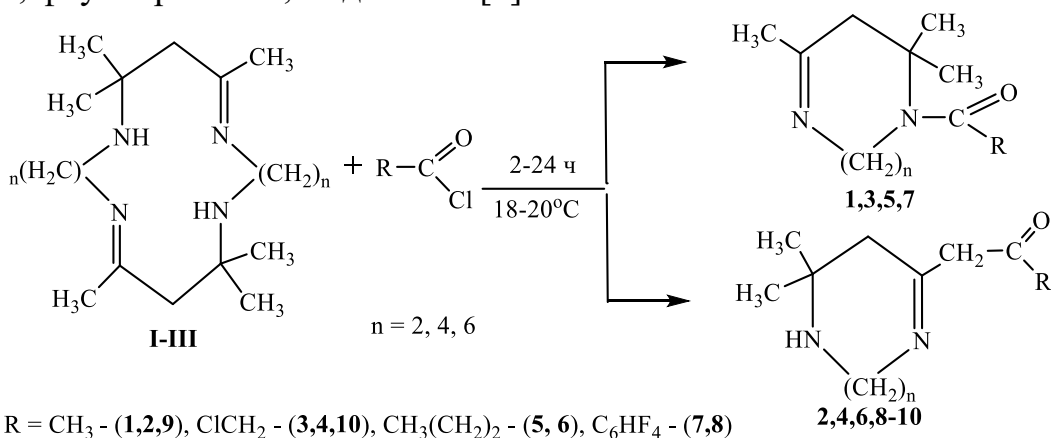


Рис.1. Взаимодействие азамacroцикла с хлорангидридами карбоновых кислот

Строение синтезированных соединений установлено с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и двумерных гетероядерных экспериментов ЯМР ¹H-¹³C HMQC, HMBC, ¹H-¹H COSY.

Список литературы

- [1] Wasserman H.H. *et al.* // Tetrahedron. 2002. Т. 58. С. 7177-7190.
[2] Youneda T. *et al.* // Journal of Organic Chemistry. 2014. Т. 79. С. 5717-5727.

Подход к синтезу потенциальных фотосенсибилизаторов на основе хлорина еб. Свойства и перспективы применения

Апенкина М.А., Кустова Т.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: melenchuktv@mail.ru

В настоящий момент, актуальной задачей ФДТ является разработка фотосенсибилизатора, который бы соответствовал основным предъявляемым требованиям (*эффективная генерация активных форм кислорода, оптимальное соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств, фототоксичность и низкая темновая токсичность в отношении патогенных клеток и др.*).

В данной работе рассматривается синтез потенциальных фотосенсибилизаторов и оптимизация условий очистки заряженных производных хлорина еб с триметиламмонийными группами и N-метилпиперазиновым фрагментом.

Показана возможность синтеза конъюгата хлорина еб с активным фрагментом лекарственного препарата «Проспидин» микроволновой инициализацией в твердой фазе с использованием лабораторной системы фокусированного микроволнового излучения «Discover». Подобраны условия синтеза и очистки целевого продукта.

Все синтезированные соединения были протестированы на антибактериальную активность. Полученные теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными. Результаты исследований позволяют рассматривать полученные соединения для применения их в антимикробной фотодинамической терапии.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2023-0009

Синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых катионов с помощью каскадной родий-катализируемой СН активации/аннелирования

Арсенов М.А., Логинов Д.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

E-mail: arsmikhail33@gmail.com

Ранее нами было показано, что изокумарины являются перспективным блоком для создания OLED устройств вследствие высокой стабильности и наличия эффекта, индуцированного агрегацией излучения (AIE) [1]. Обычно изокумарины рассматриваются как акцепторный блок при построении донорно-акцепторных люминофоров. Напротив, в данной работе впервые было предложено использовать изокумарины как донорную группу, а положительно заряженные изохинолиновые производные как акцептор (рис. 1).

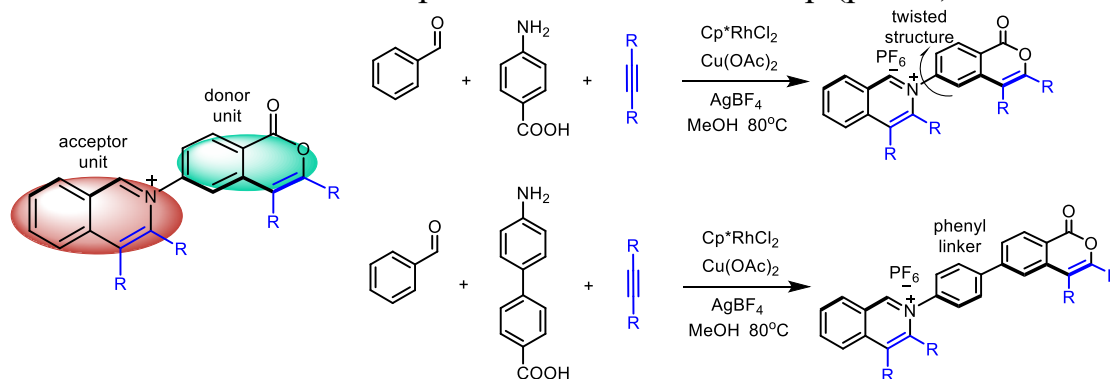


Рис. 1. Синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых катионов

Изокумарин-замещенные изохинолиниевые катионы были синтезированы при помощи каскадной родий-катализируемой С-Н активации (рис. 1). Преимущество данного подхода заключается в том, что он осуществляется *one-pot* и основан на использовании легкодоступных исходных соединений: ароматических альдегидов, *para*-аминобензойных кислот и ацетиленов.

Плоскости циклических фрагментов при атоме азота в данных структурах ортогональны, что препятствует прямому сопряжению между донором и акцептором и приводит к уменьшению энергетического зазора между первыми триплетным и синглетным возбужденными состояниями ΔE_{ST} . Данные структурные и электронные особенности делают эти соединения потенциальными кандидатами для построения высокоэффективных OLED с TADF-эффектом. Введение фениленового мостика между донором и акцептором приводит к частичному сопряжению, что может оказаться перспективным уже для создания OLED по принципу “hot exciton”, для которых характерно сближение S_1 и T_2 уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №17-73-30036-П).

Список литературы

[1] Arsenov M.A., Loginov D.A. *et al.* // Dyes and Pigments. 2022. V. 206. P. 110653.

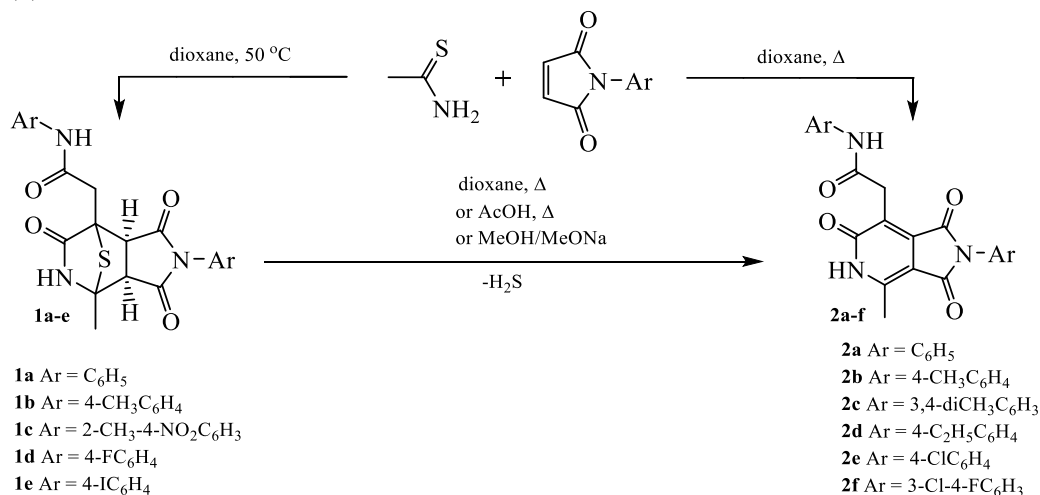
Синтез пирроло[3,4-с]пиридинов взаимодействием тиаоацетамида и N-арилмалеимидов

Асеева Ю.В., Столповская Н.В., Шихалиев Х.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: tdyva3@gmail.com

N-арилмалеимиды являются универсальными субстратами для синтеза различных линейно-связанных и конденсированных гетероциклических соединений [1]. Однако их реакции с тиаоацетамидом всесторонне не изучены. В данной работе исследовано взаимодействие тиаоацетамида с N-арилмалеимидами в различных условиях. Установлено, что трициклические соединения – эпитиопирроло[3,4-с]пиридины **1** являются не единственными продуктами реакции, как сообщалось ранее [2]. Порционное добавление N-арилмалеимида к кипящему раствору тиаоацетамида в диоксане приводит преимущественно к образованию пирроло[3,4-с]пиридинов **2**, которые могут быть также получены из соответствующих эпитиопирроло[3,4-с]пиридинов **1** при нагревании последних в диоксане, в уксусной кислоте или в метаноле в присутствии каталитических количеств метоксида натрия [3]. Структура эпитиопирроло[3,4-с]пиридинов **1a-e** и пирроло[3,4-с]пиридинов **2a-f** подтверждена спектральными данными. Установлено, что соединения **2a-f** обладают антибактериальной активностью в отношении *E.coli* и *S.Aureus*, сравнимой с сульфатазолом и метронидазолом.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

Список литературы

- [1] Vandyshev D.Y., Shikhaliev K.S. // *Molecules*. 2022. V. 27. p.n. 5268.
 [2] Takido T., *et al.* // *Journal Heterocyclic Chemistry*. 1998. V. 35. P. 437-443.
 [3] Aseeva Yu., *et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. p.n. 8800.

Синтез линейных полициклов на основе 1,3,4- и 1,2,4-оксотиофенов, содержащих по 5-С и 5'-С атомам 1- и 2-адамантановых цикла

Баженова С.В., Юдашкин А.В.

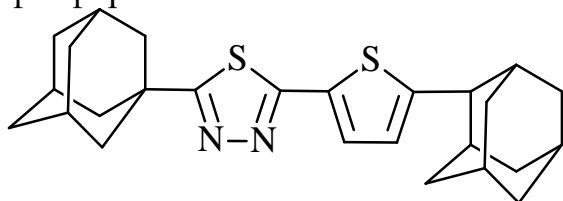
Самарский государственный технический университет

Самара, Россия

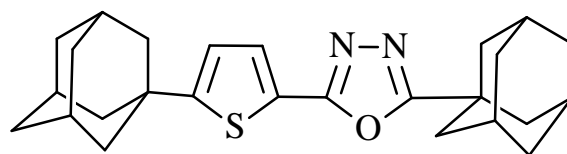
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Полициклические гетарены цепочечного строения, содержащие эндо- и экзоциклические атомы азота, кислорода и серы, представляют интерес как перспективные органические люминофоры, биологически активные вещества и синтоны в синтезе разнообразных азолилпроизводных [1]. Однако, введение 1-адамантильного радикала в полиарильную систему приводит к тушению флуоресценции [2]. Интересно отметить разницу в полезных свойствах изомерных 1,3,4- и 1,2,4-оксадиазолах и маршруте построения кольца [3].

Традиционное направление условий реакции Робинсона-Габриеля циклизацией диарилгадразинов под температурным воздействием хлорокси фосфора.



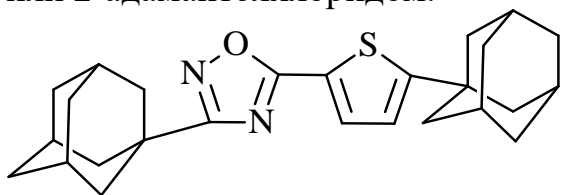
ODA-3-21



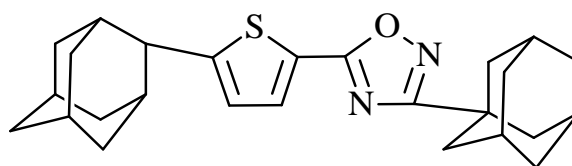
ODA-3-11

Построены 1,3,4-оксадиазольные производные с некоторым разнообразием связи адамтановых циклов.

Изомерный 1,2,4-оксадиазольный цикл был построен с использованием one pot без выделения амидоксима путём взаимодействия в реакционной смеси с 1- или 2-адамантолхлоридом.



ODA-2-11



ODA-2-21

Квантовый выход 1,2,4-изомера в 1,5 раза ниже и составляет 0,37, по-видимому, за счёт интеркомбинационного рассеивания.

Список литературы

- [1] Красуцкий Б.М., Болотин Б.М. // Органические люминофоры. 1984. М.: Химия. 336 с.
 [2] Болотникова Т.Н., Романов А.В., Схиртладзе Н.Н. // Изв. АН Груз. ССР. Сер. Хим. 1980. Т. 6, с. 250-256.

Пространственно-затрудненный аценафтен-1,2-диимин и его комплексы с s- и p- элементами

Базанов А.А., Москалев М.В., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.
 Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: V.Andrey2010@yandex.ru

Комплексообразование между органическими соединениями и ионами металлов может привести к созданию веществ, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Огромное число известных органических соединений делает химию металлорганических соединений неисчерпаемой. Два основных фактора органического лиганда - стерический и электронный, определяющие свойства металлоцентра, позволяют ученым создавать молекулярные системы с заданными свойствами. Например, подобные лигандные системы аценафтен-1,2-дииминового ряда, обладающие объемными арильными заместителями при атомах азота, используются в химии металлокомплексов, содержащих d-элементы, с целью создания катализаторов олиго- и полимеризации олефинов.

В данной работе мы демонстрируем нестандартные типы координации лиганд-металл, обусловленные присутствием объемного аценафтен-1,2-диимина, Ar^{BIG}-bian (Рис. 1). Кроме того, изучена реакционная способность комплексов металлов II и XIII групп по отношению к малым молекулам (CO₂, CS₂, N₂O, NH₃)

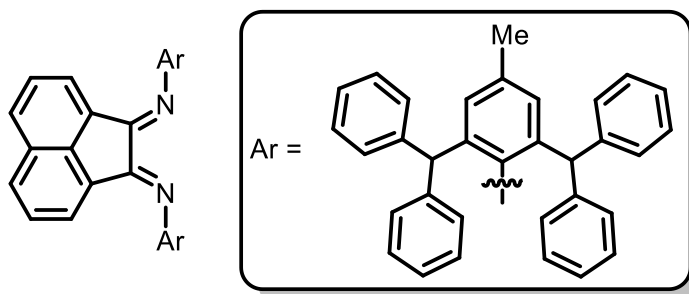


Рис.1 Ar^{BIG}-bian (1,2-бис([2,6-добензгидрил-4-метилфенил]имино)аценафтен)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 20-13-00052.

Влияние хирального бис(камфоролиден)этилендиамина на мезоморфные свойства нематической фазы смеси цианобифенилов

Батракова А.А., Матрохина А.Н., Новиков И.В., Александрийский В.В.,
Бурмистров В.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: a.ukhova@yandex.ru

Хиральные лиганды являются одним из важнейших классов азотсодержащих органических соединений. Производные алифатических диаминов на основе камфоры могут быть использованы в качестве индукторов хиральных фаз в жидкокристаллических кристаллах (ЖК). Наибольшее внимание исследователей приковано к изучению влияния хиральных допантов на мезоморфные, диэлектрические свойства индуцированной хиральной нематической фазы на основе смеси 4-пентилокси-4'-цианобифенила и 4-гептилокси-4'-цианобифенила (ЖК-2 55,3% n=5; 44,7% n=7).

Методом поляризационной термомикроскопии получены текстуры ЖК (рис.1) измерены температуры фазовых переходов, определен интервал существования мезофазы. Нематическая фаза проявлялась в диапазоне 22-74,5°C. Измерены значения шага спирали, рассчитана эффективность хиральной индукции (chemical twisting power (НТР)).

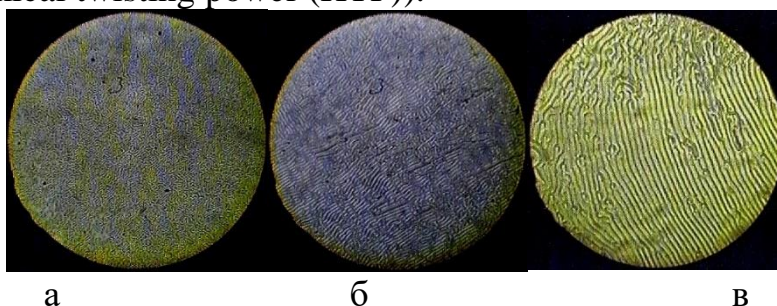


Рис.1. Текстуры «отпечатков пальцев» образующиеся в смесях СВ-2 с хиральным допантом: а) 3,875% ; б) 4,810%; в) 5,270%

Диэлькометрически получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости в хиральной нематической и изотропножидкой фазах, рассчитаны значения анизотропии диэлектрической проницаемости.

На основании данных о диэлектрической проницаемости и дипольных моментов мезогенных молекул был проведен расчёт корреляционных коэффициентов Кирквуда и степени ассоциации в изотропно-жидкой фазе, значения которых свидетельствуют о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации.

Исследования позволили выявить, что хиральный бис(камфоролиден)этилендиамин обладает достаточно высокой оптической активностью и способствует индукции спиральных жидкокристаллических фаз.

Синтез карборановых комплексов рутения (II) с хелатными полидентантными PP- и PNP-лигандами

Башилова А.Д., Кальтенберг А.А., Гришин И.Д.

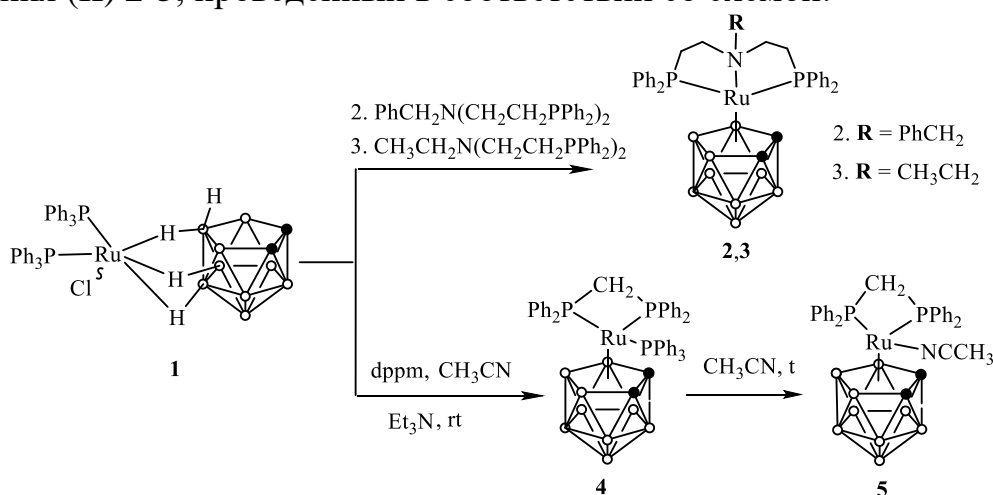
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: a.d.bashilova@mail.ru

Изучение электронодефицитных соединений бора с клеточной структурой является предметом активных исследований на стыке органической и неорганической химии. Наиболее интересными среди отмеченных соединений являются карбораны - полиэдрические гидриды бора, в структуру боранового скелета которых встроены атомы углерода. Ценным свойством подобных соединения является способность выступать в качестве лигандов, образуя координационные соединения – металлокарбораны, интерес к которым обусловлен как их неклассическим строением, так и возможностью выступать в качестве катализаторов различных процессов.

В данной работе представлен синтез новых карборановых комплексов рутения (II) **2-5**, проведенный в соответствии со схемой:



Показано, что взаимодействие исходного экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ с бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином или бис-(2-(дифенилфосфино)этил)этиламином в среде безнола при 60 °С приводит к образованию новых рутенакарборана **2** и **3** соответственно. Аналогичная реакция с бис-(дифенилфосфино)метаном (dppm) в ацетонитриле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре позволяет получить комплекс **4**, дальнейшее нагревание приводит к образованию соединения **5**. Новые рутенакарбораны **2-5** охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МД-1474.2022.1.3).

Направленный синтез цианозамещенных пиррол-2-онов, содержащих фенольный фрагмент

Беликов М.Ю., Миловидова А.Г., Шишликова М.А.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
Чебоксары, Россия

E-mail: belikovmil@mail.ru

Поиск новых групп органических соединений, способных к обратимым изменениям оптических свойств, является актуальным направлением научных исследований. Это связано с возможностью введения таких соединений в обратимые взаимодействия, которые могут быть использованы, например, для детектирования паров летучих соединений, в частности аминов.

Недавно нами было показано, что пирролы типа **1** способны к двум вариантам обратимых структурных перестроек под действием аминов: присоединению по С5-атому [1] и взаимодействию по NH-фрагменту [2]. С целью расширения возможностей для обратимых взаимодействий осуществлен направленный синтез пиррола **2**, содержащего фенольный фрагмент. Получение соединения **2** основано на начальном синтезе метоксипроизводного **1** исходя из тетранитрила **3** с последующим действием на пиррол **1** трибромидом бора.

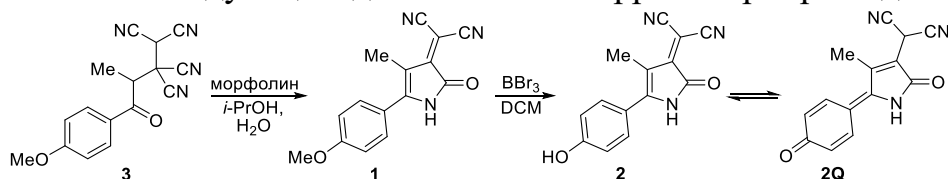


Рис. 1. Направленный синтез фенолсодержащего соединения **2**

Показано, что фенольную OH-группу также можно задействовать в обратимых изменениях оптических свойств. Так, при обработке пиррола **2** триэтиламино происходит смещение равновесия в сторону более интенсивно окрашенной хиноидной формы **2Q**. Обратный процесс наблюдается при действии на **2Q** трифторуксусной кислоты. При этом по сравнению с описанным ранее [1] аналогом соединения **2**, не содержащим гидроксигруппу, склонность пиррола **2** к обратимому присоединению морфолина по С5-атому ниже, что свидетельствует о дезактивации данного процесса наличием OH-группы. Из представленных данных следует, что пиррол **2** проявляет ранее неописанное для соединений данной группы сочетание различных вариантов обратимого взаимодействия с аминами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10303, <https://rscf.ru/project/21-73-10303/>.

Список литературы

- [1] Belikov M. Yu., Milovidova A. G., Ievlev M. Yu. // New Journal of Chemistry. 2022. Iss. 17. P. 7845-7849.
[2] Belikov M. Yu., Milovidova A. G., Ievlev M. Yu. // New Journal of Chemistry. 2022. Iss. 23. P. 11030-11034.

Экологически безопасный подход к получению 1,2-дибромэтилбензола

Бова П.А., Приходько В.В., Костикова Н.А., Антонова М.М., Морозова О.Т.
 Государственный научно-исследовательский институт органической химии и
 технологии, Москва, Россия
 E-mail: dir@gosniokht.ru

Фенилацетилен широко используется в синтезе лекарств, пестицидов, в создании функциональных материалов [1]. Для промышленного производства фенилацетилена наиболее удобен способ получения, основанный на дегидрогалогенировании 1,2-дибромэтилбензола **2**, который, в свою очередь, синтезируют из стирола [2]. Потери молекулярного брома в виде коррозионно активных токсичных абгазов при галогенировании стирола требуют использования альтернативного бромлирующего агента. Нами предложен экологически безопасный ресурсосберегающий подход к синтезу 1,2-дибромэтилбензола **2** реакцией стирола **1** и *N*-бромсукцинимида **4** (далее - NBS) (рис. 1).

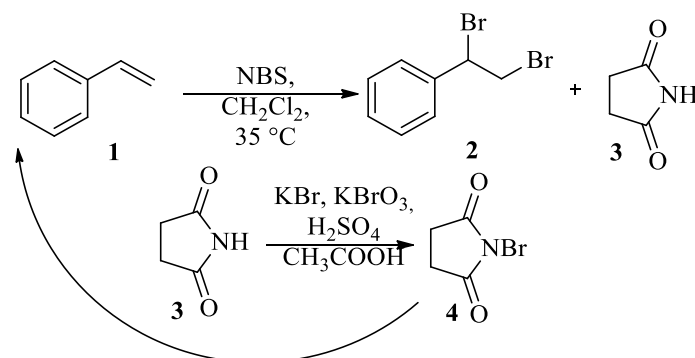


Рис. 1 – Схема синтеза 1,2-дибромэтилбензола реакцией стирола и *N*-бромсукцинимида

1,2-Дибромэтилбензол **2** был получен с выходом 88 % и содержанием основного вещества 99 % взаимодействием стирола и двукратного мольного избытка NBS в среде хлористого метилена. NBS регенерировали из выделенного из реакционной массы *N*-сукцинимида **3** и возвращали в технологический цикл.

Перспективность данного подхода к получению 1,2-дибромэтилбензола **2** для промышленной реализации обусловлена снижением отходности, благодаря регенерации реагента, а также уменьшением коррозионной активности среды и предотвращением потерь сырьевых компонентов.

Список литературы

- [1] Бова П.А., Костикова Н.А., Антонова М.М., Приходько В.В. // Химия и технология органических веществ. 2022. № 2(22). С.24-43.
 [2] Бова П.А., Костикова Н.А., Антонова М.М., Приходько В.В. // Химия и технология органических веществ. 2021. № 4(20). С.12-31.

Получение метиленбис(ариламина) с использованием
тетраметилолгликолурила

Болдырев Н.П., Мамаева Е.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: nikolayboldyrev12@gmail.com

Одним из развивающихся направлений химии азаетероциклических соединений является синтез и исследование свойств бициклических бисмочевин – гликолурилов [1], среди которых особое место занимает 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (ТМГУ) в связи с широкой сферой применения [2-3].

Не смотря на большое разнообразие литературных данных, посвященных химии гликолурилов, возможность применения ТМГУ в качестве донора формальдегида описана учеными только для реакций с некоторыми ароматическими аминами при сплавлении [4]. Поскольку сведения о подобных превращениях в классических условиях ведения процесса (при использовании подходящих растворителей) отсутствуют, исследование гомогенных реакций ТМГУ с представителями ароматических аминов с целью их N-алкилирования является актуальной задачей.

На наш взгляд, особый интерес в ряду ароматических аминов представляет биологически активный этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты – анестезин – известный обезболивающий препарат, входящий в перечень жизненно важных лекарственных средств.

В ходе нашей работы было установлено, что реакция ТМГУ с анестезином в среде диоксана при кипячении в течении 3 ч завершается образованием соответствующего димерного соединения с метиленовым мостиком – N,N'-метилен-бис((4-этилбензоат)-ил)амин с выходом 52%. Структура полученного соединения доказана с помощью физико-химических методов анализа: ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии, определения $T_{\text{пл}}$, а также встречным синтезом.

Таким образом, нами впервые было показано, что ТМГУ в кипящем растворителе может быть использован в качестве *in situ* формальдегид-генерирующего агента в реакциях N-алкилирования некоторых биологически активных ароматических аминов.

Список литературы

- [1] Kravchenko A.N., Baranov V.V., Gazieva G.A. // Russian Chemical Reviews. 2018. № 87. P. 89-108.
- [2] Kravchenko A.N. *et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2008. V. 57. № 8. P. 1760-1764.
- [3] Jacobs W. *et al.* // Progress in organic coatings. 1996. V. 29. № 14. P. 127-138.
- [4] Panshina S.Yu. *et al.* // Chem. of Heterocyclic Comp. 2020. № 56. P. 112-115.

***N*-арилрование аминов под действием видимого света в условиях проточного микрореактора**

Боронин Е.Н., Светлакова М.М., Федоров А.Ю., Нючев А.В.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород
 E-mail: milena_svetlakova@mail.ru

Показана возможность проведения и интенсификация реакций *N*-арилрования аминов (Схема 1) в условиях проточного микрореактора.

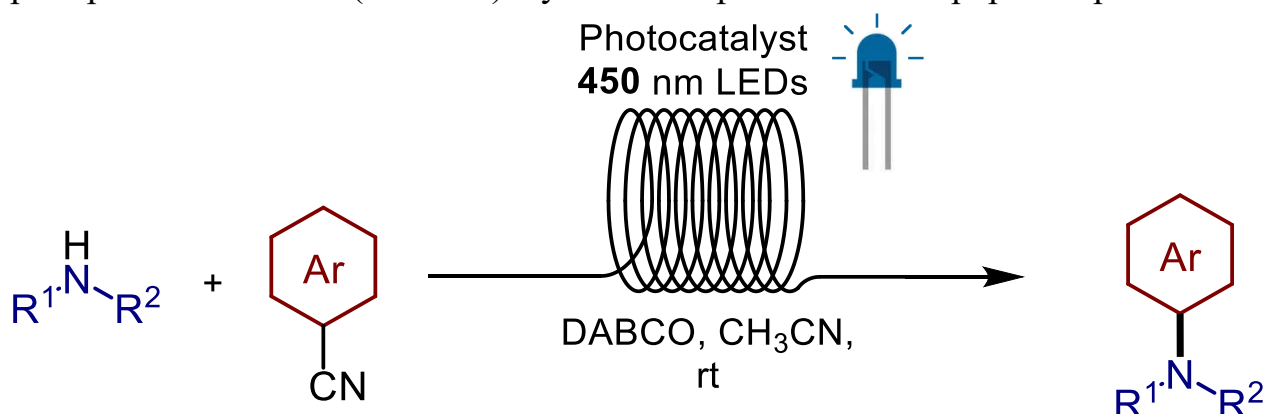


Схема 1. Фотохимическая реакция *N*-арилрования в проточном микрореакторе.

Такая фотохимическая реакция [1] обладает большим потенциалом: протекает в мягких условиях (комнатная температура), используются «зелёные» растворители и органические фотокатализаторы. Это позволяет решить проблему очистки продуктов от остатков переходных металлов, а в реакции участвует «безотходный реагент» — свет видимого диапазона.

Применение проточных реакторов позволяет достигать более эффективного облучения реакционной смеси, что способствует увеличению скорости протекания реакции, уменьшению образования побочных продуктов, а также даёт возможность объединить несколько стадий реакции и осуществлять синтеза (полу)промышленного масштаба.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2021-014).

Список литературы

[1] Zhou C., Lei T., Wei X-Z., *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 16805–16813.

Реакции солей диарилиодония с алкилксантогенатами калия – синтез арилсеруорганических соединений без переходных металлов

Бугаенко Д.И., Волков А.А., Андрейчев В.В., Карчава А.В.

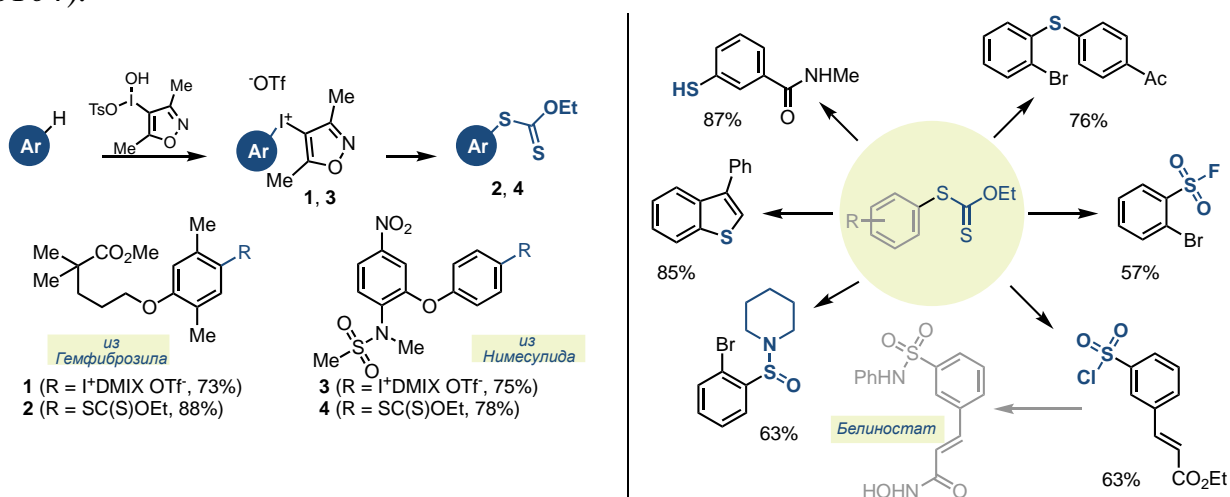
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: bugaenko@org.chem.msu.ru

Арилсеруорганические соединения находят широкое применение в качестве биологически активных соединений и функциональных материалов. Вместе с тем, методы их синтеза часто затруднительны и требуют использования арилтиолов в качестве исходных соединения, которые часто труднодоступны; или же применения реакций, катализируемых переходными металлами арилгалогенидов с S-нуклеофилами. Остатки переходных металлов, даже на не детектируемом уровне могут вызывать существенные изменения свойств полученных соединений, а очистка от них сопряжена с дополнительными издержками. Кроме того, реакции такого типа часто требуют применения специфичных катализаторов, и жестких реакционных условий.

Мы разработали новый общий подход к синтезу арилсеруорганических соединений с использованием алкилксантогенатов калия и солей диарилиодония.¹ Реакции проходят при комнатной температуре, отличаются высокой толерантностью функциональных групп, а также избегают всех недостатков, связанных с применением переходных металлов. Арилксантогенаты являются эквивалентами арилтиолов и могут быть использованы для синтеза различных серуорганических ароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-00104).



Список литературы

[1] Bugaenko D.I., Volkov A.A., Andreychev V.V., Karchava A.V. // Org. Lett. 2023. V. 25. P. 272–276.

Селективное де-*трет*-бутилирование мезоионных 5-иминотетразолов А-типа в кислой среде

Будевич В.А.¹, Чернавчиц Н.А.¹, Зураев А.В.^{1,2}, Вербилло К.М.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,

Минск, Республика Беларусь

E-mail: vl.budevich@gmail.com

Начиная с 1960-х годов мезоионные соединения привлекают внимание исследователей в связи со своей высокой реакционной способностью по отношению к самым различным реагентам и, в первую очередь, возможностью вступать в реакции диполярного циклоприсоединения [1]. Особый интерес также представляет развитие химии мезоионных производных тетразола [2].

Нами исследована возможность селективного де-*трет*-бутилирования дизамещенных мезоионных тетразолов в кислой среде. Необходимые для реакции соединения **1–5** получали согласно методике [3]. Установлено, что кипячение в растворе 10% HCl в течение 3–5 ч 1,3-ди-*трет*-бутилпроизводных характеризуется селективным образованием исключительно 2-*трет*-бутилизомеров, тогда как для 1-метил-3-*трет*-бутил- и 3-метил-1-*трет*-бутилпроизводных основными продуктами являются содержащие метильную группу в 1-ом и 2-ом положениях соединения. Наблюдаемая закономерность вероятно связана с относительно низкой устойчивостью метильного карбкатиона по сравнению с *трет*-бутилкатионом, а также определяющим направлением протекания реакции фактором может быть более низкая растворимость в воде 2,5-дизамещенных тетразолов по сравнению с их 1,5-изомерами.

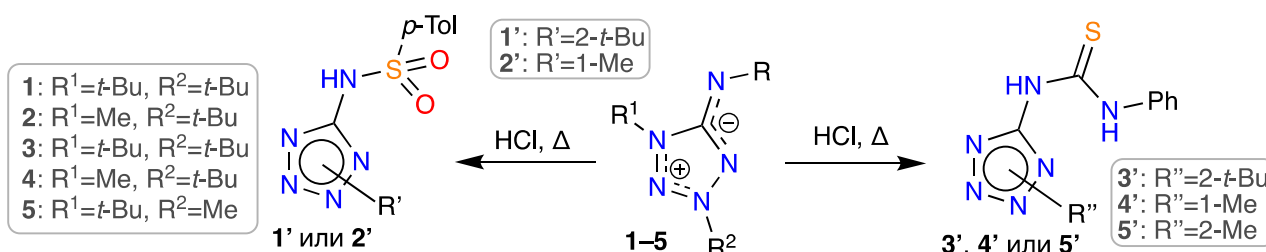


Рис. 1. Де-*трет*-бутилирование мезоионных тетразолов **1–5** в кислой среде

Полученные соединения охарактеризованы с использованием данных ¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Продукты представляют интерес в качестве объектов для биологических испытаний.

Список литературы

[1] Ramsden C.A., Dumitrascu F. // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 2022. V. 137. P. 71–189.

[2] Moderhack D. // *Heterocycles*. 2016. V. 92. P. 185–233.

[3] Будевич В. А., Ивашкевич О. А. // *Свиридовские чтения*. 2020. Вып. 16. С. 67–76.

Нитрование углеводородов, содержащих третичные углеродные центры под действием оксида азота (IV) в среде сверхкритического CO₂

Будкова А.В.^{1,2}, Меркулов В.Г.^{1,2}, Жарков М.Н.¹, Иванов Р.Е.¹, Злотин С.Г.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Москва, Россия

E-mail: alexa.budkova@mail.ru

Проведены реакции нитрования производных циклических алканов [1], имеющих в своём составе третичные атомы углерода, оксидом азота (IV) в среде сверхкритического CO₂ (ск-CO₂) и изучены параметры системы, влияющие на качественный и количественный состав продуктов реакций.

Результаты показали, что нитрование метилциклопентана (**1**) с использованием 3х эквивалентов NO₂, при 16 часах и 70°C приводило к образованию 1-метил-1-нитроциклопентана (**2**) с выходом около 30%. Нитрование метилциклогексана (**3**) в аналогичных условиях и приводило к образованию смеси продуктов, доля 1-метил-1-нитроциклогексана (**4**) в которой составляла 30%.

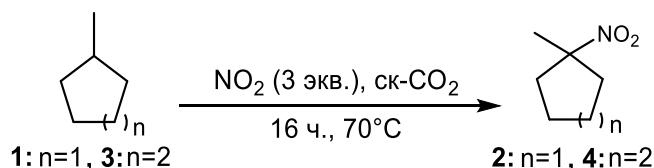


Рис. 1 Нитрование метилциклопентана и метилциклогексана оксидом азота (IV) в среде ск-CO₂

Нитрование адамантана (**5**) [2] в данных условиях также приводило к образованию его мононитропроизводного (**6a**). Наилучший выделенный выход нитроадамантана (**6a**) (74%) зарегистрирован при использовании 6 эквивалентов NO₂.

Проведение реакций нитрования адамантана в присутствии кислорода и УФ-излучения (375-380 нм) [1-2] приводило к образованию нитроксиадамантана (**6b**). Наибольшее зарегистрированное значение выхода нитрокспроизводного (**6b**) составило 65% при использовании 2.2 эквивалентов нитрующего агента.

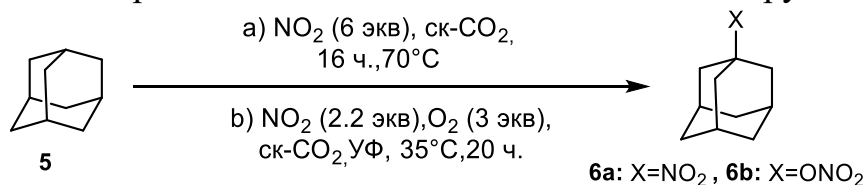


Рис.2 Нитрование адамантана оксидом азота (IV) в среде ск-CO₂

Список литературы

- [1] Ivanov R.E., Zharkov M.N., Zlotin S.G. // ChemPhotoChem. 2022, e202200084.
 [2] Tabushi I., Aoyama Y., Kojo S. // Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1177–1183.

Синтез бис(о-семихиноновых) шестикоординационных комплексов никеля (II)

Бутов А.А.^{1,2}, Норков С.В.², Куропатов В.А.², Черкасов В.К.^{1,2}

¹ Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

² Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: an.bytov2070@mail.ru

В настоящее время одним из активно-развиваемых направлений в области органической и координационной химии является создание молекулярных устройств. Одним из перспективных кандидатов среди большого многообразия объектов являются о-бензохиноны содержащие различные заместители. На их основе возможно создание металлокомплексов, способных изменять свое состояние при внешнем воздействии. Свойства о-бензохинона сильно зависят от заместителей. Так, за счет введение в молекулу 1,3-дитиол-2-илиденового происходит увеличение электроноакцепторных свойств диоксоленового лиганда[1], а также склонность к образованию в кристаллической упаковке сильных межмолекулярных взаимодействий.

В данной работе получен ряд бис(о-семихиноновых) шестикоординационных комплексов никеля (II) и охарактеризован различными физико-химическими методами. Синтез осуществлен по реакции окислительного присоединения карбонила никеля к о-бензохинону **1**.

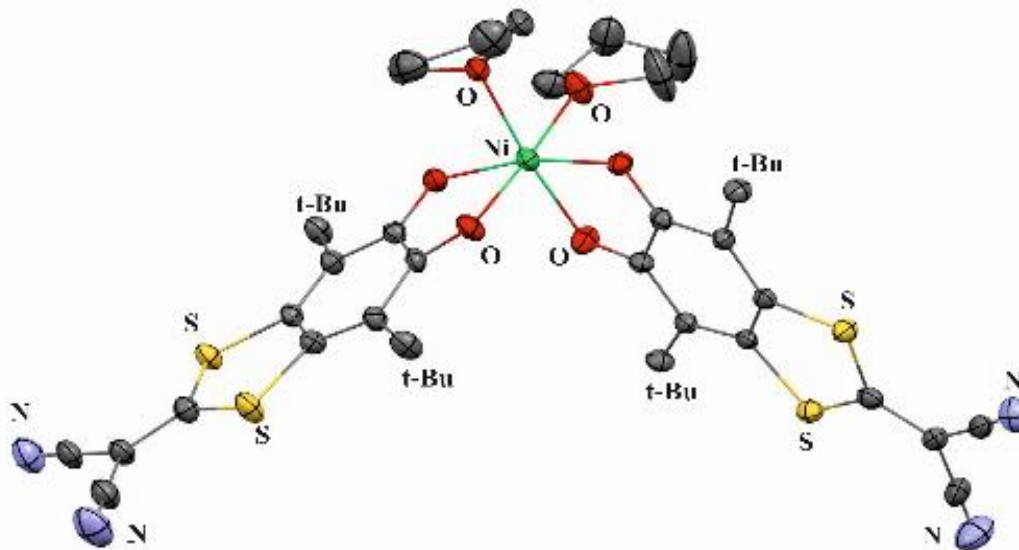


Рис. 1. Молекулярное строение соединения.

Список литературы.

[1] Norkov S.V., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., et al. // Beilstein journal of organic chemistry. 2021. V. 17. №. 1. P. 273-282.

**Фосфин-катализируемые реакции получения
α-замещенных циннаматов**

Варанкина В.А., Заржицкая Е.В., Ильин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: Viktoriyavarankina2309@mail.ru

В последнее время все большее количество исследований направлено на изучение свойств веществ, встречающихся в природных источниках. Одними из таких соединений являются циннаматы – это эфиры коричной кислоты, которые находят свое применение в различных областях. [1,2] Еще одним активно исследуемым классом соединений со множеством практически полезных свойств являются гетероциклические соединения азота. [3,4] В связи с чем, получение новых α-имидациннаматов является довольно интересной задачей.

Нами были оптимизированы условия получения α-замещенных циннаматов по реакции этилового эфира фенилпропиоловой кислоты с замещенными гидантоинами и некоторыми имидами (рис. 1) Реакции протекали при 40 мольных % трифенилфосфина за 48 часов. Для всех соединений удалось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, а также комплекса физических методов исследования подтверждается, что продукт α-присоединения, где гетероциклический фрагмент находится в цис положении к фенильной группе.

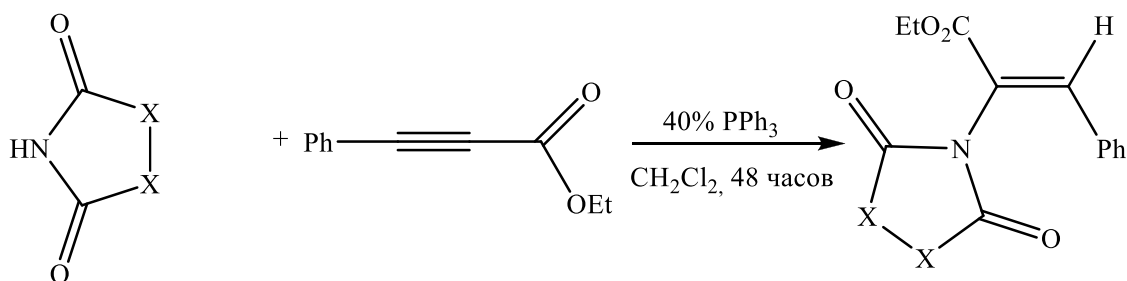


Рис. 1. Схема получения α-замещенных циннаматов

Список литературы

- [1] Puelles J. S, Ghorbani M., Crawford S., *et al.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2022, № 610. P. 785-795.
- [2] Saritas T., Puelles V.G., Su X.T., *et al.* // Journal of Visualized Experiments. 2019. P. 1-9.
- [3] Bunbamrung N., *et al.* // Phytochemistry Letters. 2015, № 12. P. 142-147.
- [4] Nakajima M., *et al.* //The Journal of antibiotics. 1991, №. 3. P. 293-300.

Метод ацилирования аминов карбоновыми кислотами с помощью ди-*трет*-бутилдикарбоната

Васильева Е.Н.^{1,2}, Зайцев А.К.^{1,3}, Саликов Р.Ф.¹

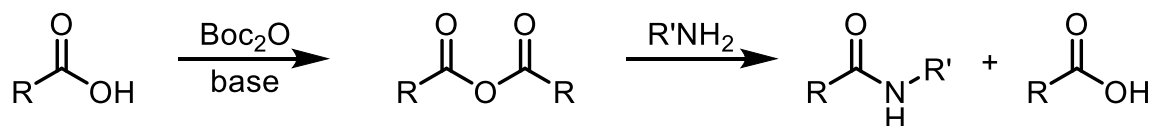
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: elizaveta.vasileva@chemistry.msu.ru

Ди-*трет*-бутилдикарбонат, более известный как Вос-ангидрид, является широко распространенным в органической химии реагентом, в первую очередь используемым для постановки защитных Вос-групп на амины, спирты и тиолы [1]. Другим аспектом реакционной способности Вос-ангидрида является активация карбоксильной группы за счёт образования смешанного ангидрида. Данный подход был использован, например, для синтеза сложных эфиров [2] и амидов [3]. Следует отметить, что спирты вступают в реакции с Вос-ангидридом медленнее, чем с карбоновыми кислотами, что позволяет селективно получать продукт этерификации. С аминами же ситуация диаметрально противоположная, так, из-за более высокой скорости реакции Вос₂О с аминами, чем с карбоновыми кислотами, образуется значительное количество Вос-защищенного амина. Umehara и др. решили данную проблему путем использования избытка амина (2,5 экв.), однако данный подход непригоден для труднодоступных аминов.

В данной работе мы предлагаем метод синтеза амидов, пригодный для дорогих аминов и доступных кислот, основанный на предварительном *one-pot* получении ангидрида из двух эквивалентов карбоновой кислоты под действием Вос-ангидрида. Это позволяет селективно получать продукт реакции ацилирования, не загрязнённый продуктом реакции аминов с Вос-ангидридом. При этом в качестве побочных продуктов образуется только *трет*-бутанол и углекислый газ. В рамках оптимизации были опробованы различные основания и времена проведения реакций. Была измерена кинетика реакции Вос-ангидрида с различными кислотами и установлено оптимальное время для полной конверсии.



Список литературы

- [1] Greene T.W. & Wuts P.G.M. Protective Group in Organic Synthesis. 1999.
 [2] Gooßen L.J. & Döhning A.A. // Synlett. 2004. P. 263–266.
 [3] Umehara A., Ueda H. & Tokuyama H. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 11444–11453.

Производные 1,2,4-оксадиазола как новый перспективный класс антибактериальных препаратов: синтез и противомикробная активность

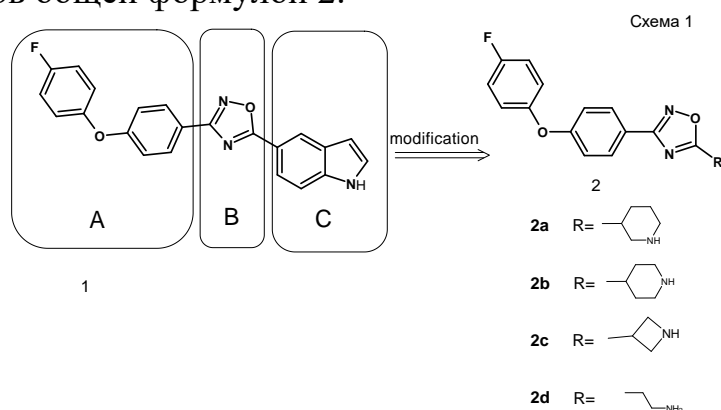
Виноградова Л.В., Комарова К.Ю., Лукин А.Ю.

Институт Тонких Химических Технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
Москва, Россия

E-mail: vlv010599@yandex.ru

В настоящее время резистентность к доступным антибиотикам у патогенных бактерий представляет собой глобальную проблему, поэтому разработка новых антибактериальных агентов, как с повышенной эффективностью, так и с новыми или измененными механизмами действия является актуальной и важной задачей современной медицинской химии.

Недавно было показано [1], что производные 1,2,4-оксадиазолов являются новым перспективным классом антибактериальных препаратов (схема 1, соединение 1). Нами был предложен дизайн и осуществлен синтез ряда соединений, в которых фрагмент индола в исходной молекуле был заменен на фрагменты аминов общей формулой 2.



Соединения 2a, 2b, 2c, 2d были отчетливо активны в отношении бактерий ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter spp.*).

Таблица 1. Минимальная ингибирующая концентрация (МИС, \approx мкг/мл), определенная для четырех соединений-лидеров.

Соединение	<i>K. pneum.</i> , мкг/мл	<i>A. baum.</i> , мкг/мл	<i>P. aerug.</i> , мкг/мл	<i>S.</i> <i>aureus.</i> , мкг/мл	<i>E. cl.</i> , мкг/мл	<i>E.f.</i> , мкг/мл
2a	25	100	>750	50	50	1,5
2b	190	190	>750	50	100	50
2c	50	100	750	380	50	15
2d	50	100	750	50	25	1,5

Список литературы

[1] Marc A., et al. // ACS Med Chem Lett. 2020. V. 11.№3. P. 322–326.

Мультикомпонентный синтез пиридиниевых солей пиперидин-2-онов из активированного олефина, альдегида, пиридиниевой соли метилбромацетата и ацетата аммония

Винокуров А.Д., Верещагин А.Н.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского,

Москва, Россия

E-mail: adv1997@inbox.ru

Соли пиридиния считаются высокоэффективными скаффолдами, которые содержатся во многих природных и биологически активных соединениях. Известно, что соли пиридиния подавляют рост различных микроорганизмов, таких как бактерии и грибы. Они также известны как мощные, необратимые ингибиторы ацетилхолинэстеразы (лечение болезни Альцгеймера), обладают бактерицидными свойствами, противовирусной активностью [1].

Другими важными соединениями являются производные пиперидина. Производные пиперидина нашли свое применение в качестве синтетических препаратов широкого фармакологического действия: анальгетиков, анестетиков, нейрелептиков, антидепрессантов, агонистов опиатных рецепторов, противоопухолевых средств и многих других [2].

Линейный синтез описанных выше соединений требует огромных трудовых усилий и временных затрат. Кроме того, процессы получения производных пиперидина осложняются образованием смеси стереоизомеров из-за конформационной подвижности насыщенного цикла и заместителей. Необходима разработка эффективных ресурсосберегающих методов синтеза.

Нами разработан первый пример четырехкомпонентного синтеза пиридиниевых солей пиперидин-2-онов с тремя стереогенными центрами, которые образуются в виде отдельных диастереомеров:

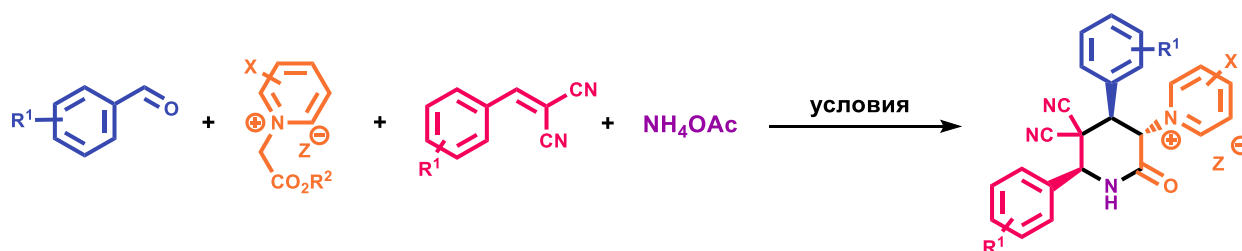


Рис. 1. Схема получения целевых соединений

Список литературы

- [1] Sowmiah S., Esperança J.M.S.S., Rebelo L.P.N., Afonso C. A. M. // *Org. Chem. Front.* 2018. V. 5. P. 453-493.
 [2] Abdelshaheed M.M., Fawzy I.M., El-Subbagh H.I., Youssef K.M. // *Futur J Pharm Sci.* 2021. V. 7. P.188.

**Синтез и исследование свойств моноядерных комплексов меди(I) с
изоцианидами**

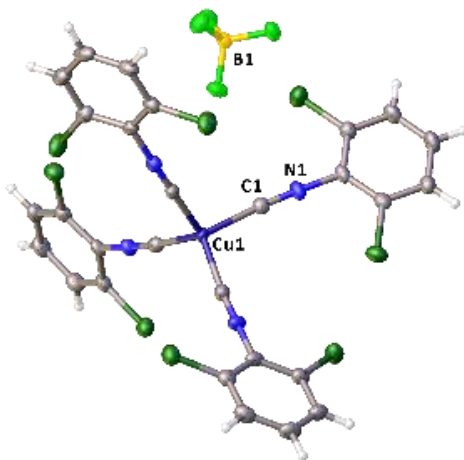
Власова В.В., Тойка Ю.Н., Бокач Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.bokach@spbu.ru

Комплексы меди(I) привлекают постоянное внимание исследователей и находят широкое применение в различных областях – в металлокомплексном катализе, кристаллохимическом дизайне, создании новых люминесцентных материалов. В частности, комплексы меди(I) с изоцианидными лигандами катализируют реакции циклоприсоединения азидов и алкинов [1, 2] реакции димеризации α,β -ненасыщенных соединений, циклопропанирования алкенов [2], участвуют в фотокаталитических реакциях [2]. Кроме того, известны изоцианидные комплексы меди(I), проявляющие фосфоресцентные свойства [3]. Нами была получена серия комплексов $\text{CuX}(\text{CNR})_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R}=(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) и $[\text{Cu}(\text{CNR})_4](\text{BF}_4)$ ($\text{R}=(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$). Структуры соединений в твердой фазе были установлены на основании данных РСА (Рисунок 1). Особенностью строения комплексов является наличие слабых галогенных связей $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$.

Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}(\text{CNR})_4](\text{BF}_4)$

Показано, что все комплексы люминесцируют в твердой фазе голубым/зелёным. В дальнейшем планируется исследовать параметры люминесценции комплексов и установить природу люминесценции.

Список литературы

- [1] Ferraro V. *et al.* // *Applied Organometallic Chemistry*. 2021. V. 35. №. 11. С. e6401.
[2] Knorn M., Lutsker E., Reiser O. // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. №. 21. P. 7730-7752.
[3] Smith C.S., Mann K.R. // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. V. 134. №. 21. P. 8786-8789.

Органофотокаталитическая изомеризация стильбенов в проточном микрореакторе

Воробьев И.И., Боронин Е.Н., Федоров А.Ю., Нючев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

E-mail: vorobey152@yandex.ru

Структурный фрагмент *Z*-стильбена присутствует в целом ряде природных соединений, многие из которых (например, комбретастанин А-4) проявляют противоопухолевую активность [1]. Однако мягкое контролируемое получение термодинамически менее стабильного *Z*-изомера по-прежнему остаётся сложной задачей. В связи с этим мы предлагаем методику органофотокаталитической *E* → *Z* изомеризации в проточном микрореакторе (схема 1).

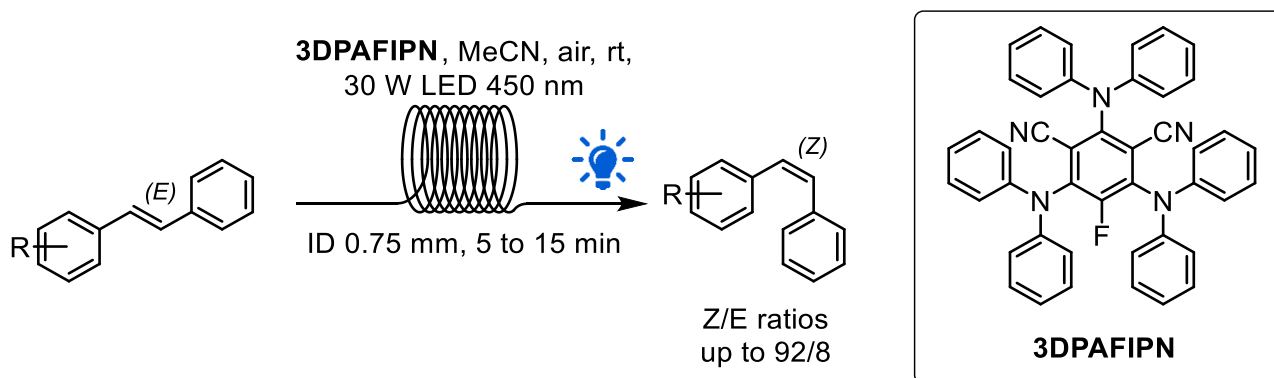


Схема 1. Органофотокаталитическая изомеризация стильбенов в проточном микрореакторе.

Органические фотокатализаторы позволяют проводить изомеризацию под действием видимого света — «безотходного» реагента, а использование проточного микрореактора ведёт к интенсификации процесса: максимальное соотношение изомеров *Z/E* достигается за несколько минут по сравнению с несколькими часами для «реакции в колбе». Таким образом, предложенная методика представляет собой мягкий и экологичный способ получения *Z*-стильбенов, исключая использование комплексов переходных металлов.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2021-014).

Список литературы

[1] Shen T., Wang X., Lou H. // Natural Products Reports. 2009. V. 26. № 7. P. 916-935.

Синтез и мембранотропная активность терпен-функционализированных макроциклических амфифилов на основе пиллар[5]аренов

Гамиров Р.Р.¹, Ахмедов А.А.¹, Шурпик Д.Н.¹, Стойков И.И.^{1,2}

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Казань, Россия

E-mail: gamirov_21@mail.ru

Существенной проблемой создания лекарственных препаратов на основе органических соединений является их низкая растворимость в воде. Для решения этой проблемы все чаще используются комбинированные подходы супрамолекулярной и медицинской химии. Так, макроциклические амфифилы, способные к образованию комплексов типа гость-хозяин с терапевтическими агентами, являются привлекательной платформой для создания систем инкапсулирования препаратов.

Пиллар[n]арены представляют собой перспективный строительный блок для синтеза макроциклических амфифилов. Одним из подходов к созданию целевых соединений является функционализация платформы пиллар[5]арена природными нетоксичными липофильными фрагментами терпеноидов. Их введение позволит увеличить биосовместимость и биodeградируемость конечной структуры.

Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов. Методом ДРС и ПЭМ была оценена способность полученных соединений образовывать самоассоциаты путём самосборки в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-73-00187) и за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

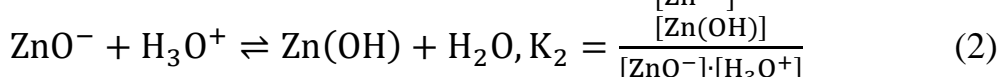
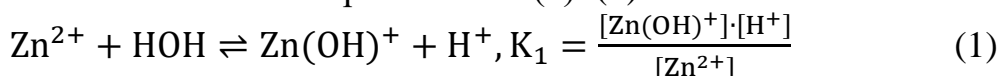
Изучение механизма адсорбции кислотного-основного индикатора ализаринового желтого ЖЖ поверхностью полупроводниковых [ZnS:Cu,O]-структур

Гаранина В.А.

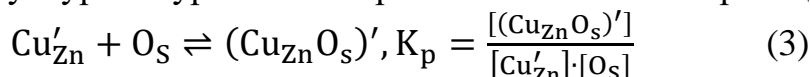
Северо-Кавказский филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России,
Ставрополь, Россия

E-mail: 26Garanina@rosenergo.gov.ru

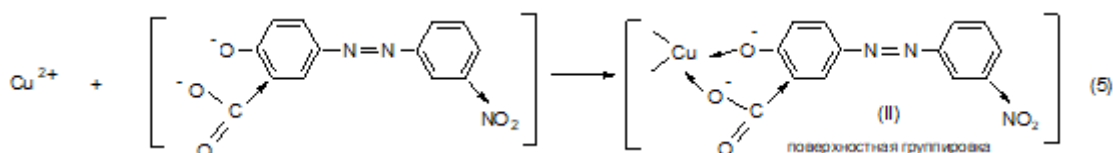
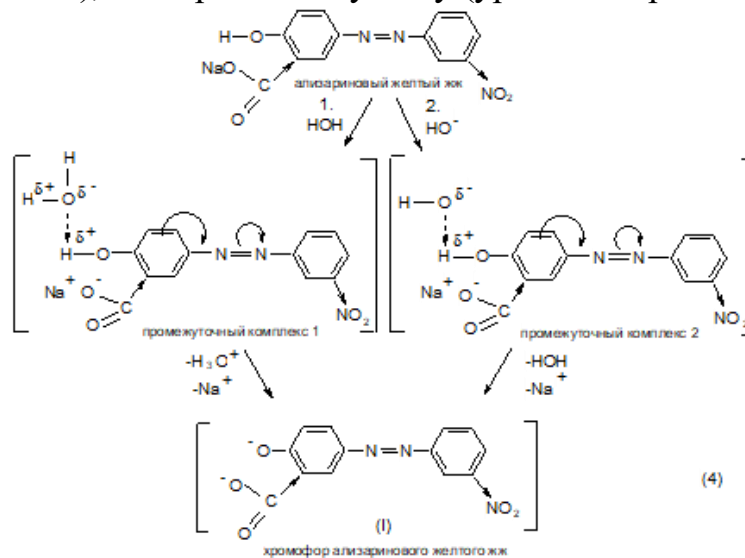
При гидратации образование активных центров на поверхности исследуемых образцов ZnS:Cu,O можно записать в виде полуреакций и термодинамических констант равновесия (1)–(2).



Экспериментально методом РФЭС подтверждено присутствие ионов Cu^{2+} , которые в условиях синтеза склонны к образованию ассоциата $(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{O}_s)'$ в [ZnS:Cu,O]-структуре по уравнению кристаллохимической реакции (3).



Установлено, что ализариновый желтый ЖЖ является реагентом на апротонные центры Cu^{2+} в [ZnS:Cu,O]-структурах. Предложены механизмы кислотно-основных переходов при адсорбции водного раствора индикатора ализаринового желтого ЖЖ поверхностью полупроводника по протонному типу (уравнение реакции 4), по апротонному типу (уравнение реакции 5).



Экспериментальное и теоретическое исследование гомо- и гетерохирального типов связывания производных 3-пирролин-2-она

Герасимова Д.П., Лодочникова О.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ

Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

E-mail: darya.p_gerasimova@mail.ru

Спонтанное разделение энантиомеров при кристаллизации представляет значительный интерес в контексте гомохиральности в жизни и абсолютного асимметричного синтеза в твердом состоянии. Одним из практикуемых подходов к изучению конгломератной кристаллизации является исследование серии структурно подобных соединений, различающихся природой одного заместителя, и выявление влияния последнего на тип кристаллизации.

Нами впервые обнаружен, сформулирован и исследован феномен «двойной энантиофобности» при кристаллизации рацемических смесей хиральных соединений, состоящий в способности дважды спонтанно расщепляться на энантиомеры с образованием двух кристаллохимически различных конгломератов. Для обнаруженных уникальных систем «конгломерат 1 – конгломерат 2» и «конгломерат 1 – конгломерат 2 – рацемический кристалл» построены фазовые диаграммы, не имеющие аналогов в стерео- и кристаллохимической литературе. С привлечением комплекса квантово-химических расчётов и структурного анализа выявлено фундаментальное различие гомо- и гетерохирального типов связывания в ключевой серии соединений, что представляет собой важную теоретическую базу для понимания движущих сил спонтанного разделения энантиомеров.

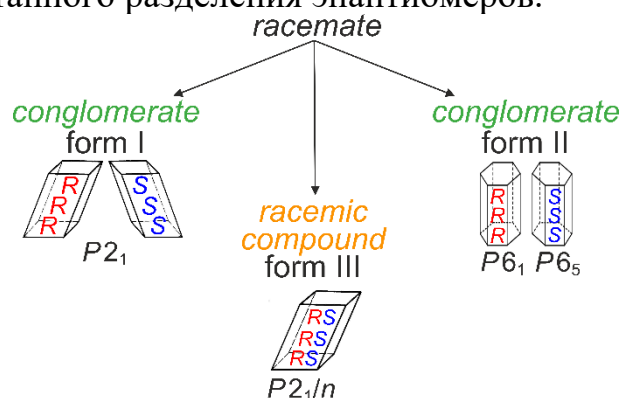


Рис. 1. Уникальная система, обнаруженная в серии производных 3-пирролин-2-она. Работа выполнена за счет средств гранта РФФ 22-13-00284.

Список литературы

- [1] Gerasimova D.P., Saifina A.F., Zakharychev D.V., *et al.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 3907-3918.
- [2] Gerasimova D.P., Zakharychev D.V., Saifina A.F., *et al.* // Crystal Growth & Design. 2022. V. 22. P. 7273-7284.

Синтез и строение карбамоилгидразинилиден-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилатов

Гомонов К.А., Пелипко В.В., Исупова В.С., Макаренко С.В.

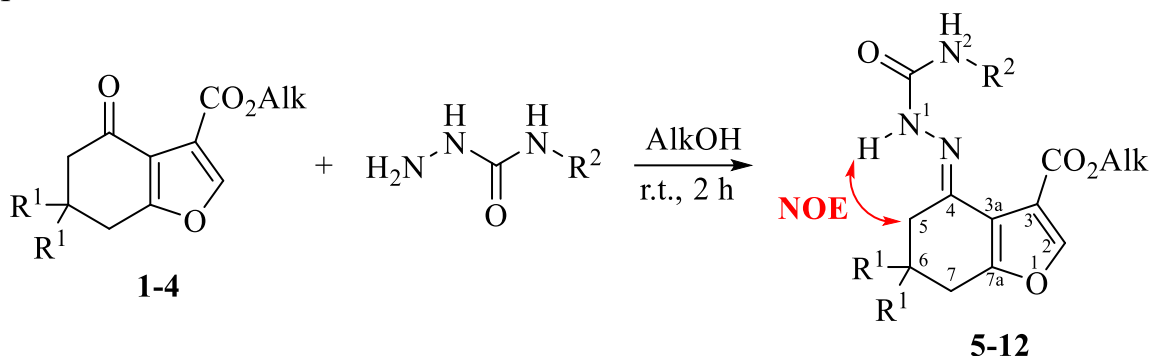
Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Бензо[*b*]фуран-3-карбоксилаты [1] за счет наличия в их структуре нескольких электрофильных реакционных центров представляют интерес для дальнейшей функционализации и получения новых перспективных веществ [2].

Нами показано, что бензо[*b*]фуран-3-карбоксилаты **1-4** реагируют с семикарбазидом гидрохлоридом (в присутствии 1М водного раствора NaOH) или его *N*-фенилзамещенным аналогом в спиртовом растворе при комнатной температуре в течение 2 ч и приводят к образованию соответствующих семикарбазонов – карбамоилгидразинилиден-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилатов **5-12** с выходами до 92%.



Alk = Me (1, 2, 5, 6, 9, 10), Et (3, 4, 7, 8, 11, 12);

R¹ = H (1, 3, 5, 7, 9, 11), Me (2, 4, 6, 8, 10, 12); R² = H (5-8), Ph (9-12).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C полученных семикарбазонов **5-12** содержат один набор сигналов, указывая на их стереоднородность. В спектрах ¹H-¹H NOESY соединений **5-12** наблюдается кросс-пик протона при атоме азота N¹H и метиленовыми протонами (C⁵H₂) 4,5,6,7-тетрагидробензофуранового цикла, что позволяет характеризовать данные соединения как *E*-изомеры относительно связи C=N.

Таким образом, нами осуществлен синтез оригинальных карбамоилгидразинилиден-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилатов и установлена их *E*-конфигурация.

Список литературы

[1] Пелипко В. В., Байчурин Р. И., Кондрашов Е. В., Макаренко С. В. // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. С. 205-211.

[2] Shekarchi M., Ellahiyan F., Akbarzadeh T., Shafiee A. // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2003. Vol. 40. P. 427-433.

Синтез новых (η^6 -арен)хромтрикарбонильных комплексов
2-фенилбензимидазолов

Гришин А.В., Артемов А.Н., Сазонова Е.В., Гришина Н.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: sasha2498n@gmail.com

Являясь носителями различных видов биологической активности, бензимидазолы активно используются для создания новых высокоэффективных лекарственных препаратов. Особый интерес представляет введение в молекулы данных веществ электроноакцепторной, стереонаправляющей хромтрикарбонильной группы.

В данной работе (η^6 -арен)хромтрикарбонильные комплексы 2-фенилбензимидазолов (**1,2**) были синтезированы двумя методами (**A** и **B**). Метод **A** заключался во взаимодействии триамминхромтрикарбонила в среде кипящего диоксана с бензимидазолами, полученными конденсацией производных о-фенилендиамина с бензальдегидом. Второй метод (метод **B**) состоял в реакции конденсации бензальдегида с (η^6 -о-фенилендиамин)хромтрикарбонилем, предварительно синтезированным из о-фенилендиамина и триамминхромтрикарбонила.

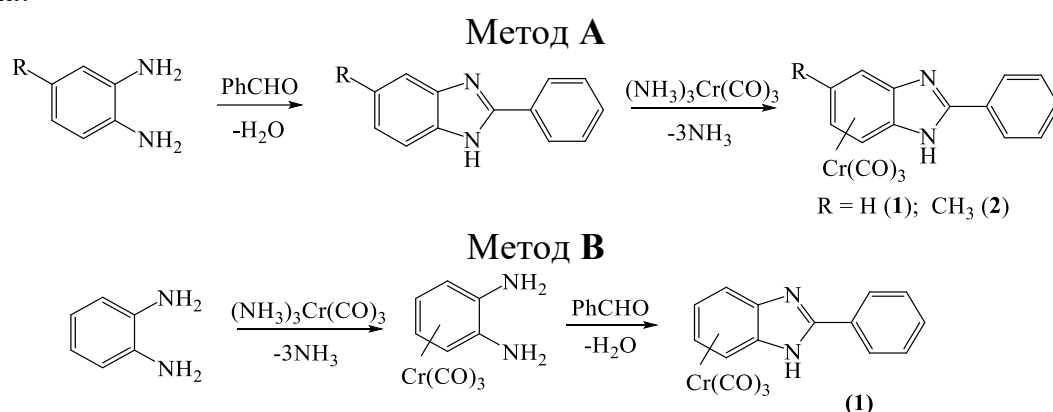


Таблица 1. Некоторые характеристики соединений **1,2**.

Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C	УФ-спектр, нм	ИК-спектр $\nu(\text{CO})$, см ⁻¹	Масс-спектр m/z (I _{отн.} (%))
1	32,5	138-140	215, 312	1963,1838	330 [M] ⁺ (12)
2	34,0	195-198	266, 308	1950,1876	344 [M] ⁺ (18)

Полученные соединения (**1,2**) выделены с помощью колоночной хроматографии и перекристаллизованы. Их чистота и индивидуальность подтверждена с помощью различных физико-химических методов анализа (табл.1), таких как УФ-, ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопия, масс-спектрометрия и ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №22-73-00128).

Электрохимическое окислительное N-O сочетание N-гидроксифталимида с бензилазидами

Дворецкий А.^{1,2}, Павельев С.А.¹, Терентьев А.О.^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Азидная группа может вступать нуклеофильные, электрофильные, перициклические, а также в наименее изученные радикальные реакции.

Значительная часть известных радикальных реакций азидов протекает через образование иминоподобного радикала, который в зависимости от условий может приводить к большому числу различных продуктов [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии [2]. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные O-центрированные N-окисильные радикалы [3].

В настоящей работе было обнаружено, что имид-N-окисильные радикалы, генерируемые на аноде из N-гидроксифталимида, селективно взаимодействуют с бензилазидами с образованием O-замещённых оксимов с фрагментом N-O-N (схема 1). Главной особенностью данной работы является образование новой N-O связи в ходе рекомбинации иминоподобного и имид-N-окисильного радикалов, синтезированных электрохимически.

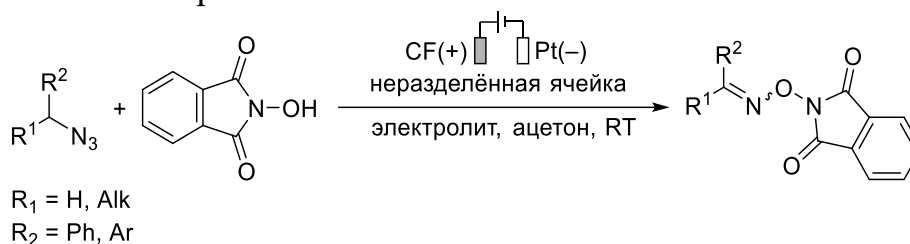


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания азидов с N-гидроксифталимидом.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-13-00205.

Список литературы:

- [1] Minozzi M., Nanni D., Spagnolo P. // Chemistry – A European Journal. 2009. V. 15, №32, P. 7830–7840.
 [2] Frontana-Uribe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., et al. // Green Chemistry. 2010. №12. С. 2099-2119.
 [3] Nutting J. E., Rafiee M., Stahl S.S. // Chemical reviews. 2018. V. 118, №9, P. 4834–4885.

Синтез и фотохимические свойства металлофталоцианинов, содержащих 3-(1*H*-тетразол-5-ил)фенилокси группы

Деркачева А.С., Зиминов А.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: derkalexandra@yandex.ru

Металлофталоцианины находят применение в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ и антибактериальной терапии, при этом наиболее перспективными считаются металлофталоцианины с азотсодержащими гетероциклическими заместителями. В тоже время, среди известных металлофталоцианинов с биологически активными N-гетероциклами неизвестны комплексы, содержащие тетразольные заместители. В связи с этим, синтез металлофталоцианинов с тетразолсодержащими заместителями представляется весьма актуальным.

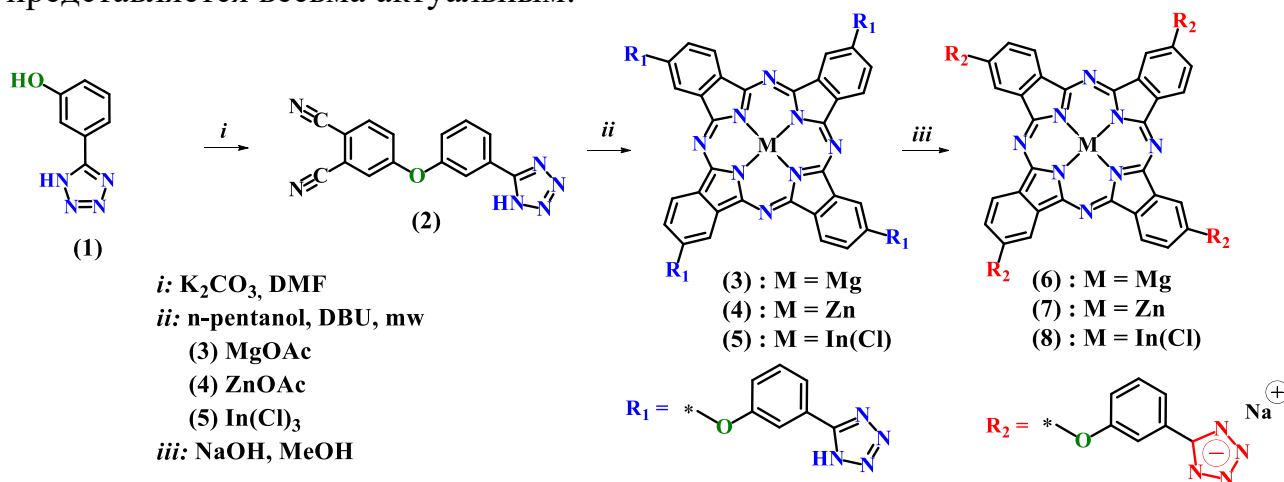


Рис. 1. Синтез тетразолсодержащих металлофталоцианинов

Металлофталоцианины получали в микроволновом реакторе в пентаноле в присутствии каталитического количества ДБУ. Микроволновая активация существенно снижает время протекания реакции (до 2 часов), а также значительно увеличивает выход продуктов. Например, для соединения (4) выход при микроволновой активации составил 80%, а конвективным методом – 37%.

Наличие тетразольного гетероцикла придает растворимость в водных растворах щелочей с образованием тетраанионной формы металлофталоцианинов. Мы исследовали способность генерации синглетного кислорода в воде с добавкой Тритон X-100 для полученных натриевых солей фталоцианинов. Для соединения (6) квантовый выход синглетного кислорода составил 0.27, для (7) – 0.45, а (8) – 0,56. Таким образом, нами были впервые синтезированы металлофталоцианины с тетразолсодержащими заместителями, изучены их фотохимические свойства и показано, что наиболее перспективным фотосенсибилизатором может являться комплекс с хлоридом индия.

S-центрированные радикалы и их реакции в условиях окисления

Доронин М.М., Мулина О.М., Терентьев А.О.
 Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
 Москва, Россия
 E-mail: doroninmm97@gmail.com

Развитие новых подходов к образованию связей сера-углерод и сера-гетероатом активно исследуется в последние годы. Использование S-центрированных радикалов позволяет получать сераорганические соединения из простых и доступных прекурсоров, чаще всего, не требуя предварительной функционализации исходного субстрата. Среди S-центрированных радикалов можно выделить сульфонильные и тиольные, источниками которых служат соответствующие соли, кислоты и дисульфиды. Образование радикалов из этих прекурсоров протекает в результате инициации или одноэлектронного окисления. В качестве окислителей могут быть использованы не только химические, но и экологичные «нематериальные» окислители, такие как электрический ток и видимый свет.

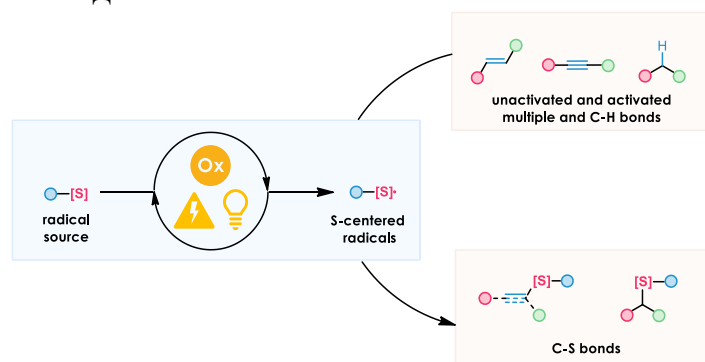


Рис. 1. Общая схема реакций с участием S-центрированных радикалов в условиях окисления

Нами был разработан ряд процессов, протекающих с образованием связей углерод-сера под действием как химических окислителей [1], так и электрического тока [2-4] и видимого света [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-29-08027).

Список литературы

- [1] Mulina O.M., Doronin M.M., Terent'ev A.O. // *ChemistrySelect*. 2021. V.6. P.1025
- [2] Mulina O.M., Doronin M.M., Terent'ev A.O. // *Tetrahedron Lett*. 2021. V.84. P.153436.
- [3] Mulina O.M., Zhironkina N.V., Paveliev S.A., *et al.* // *Org. Lett*. 2020. V.22. P.1818.
- [4] Mulina O.M., Doronin M.M., Kostyagina V.A. *et al.* // *Russ. J. Org. Chem*. 2021. V.57. P.1302.
- [5] Mulina O.M., Plovaisky A.I., Opatz T., Terent'ev A.O. // *Tetrahedron Lett*. 2021. V.64. P.152737.

Синтез антикоагулянтов в ряду производных L-аргинина

Дубовик Н.Д.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ninadubovik2001@gmail.com

Тромбозы артерий и вен являются одной из основных причин смертности и инвалидизации людей во всем мире. Для терапии и профилактики заболеваний, связанных с тромбозами в современной медицине используют антикоагулянты. В качестве антикоагулянтов прямого действия, т.е. инактивирующих непосредственно тромбин, применяют природный ингибитор гепарин и его низкомолекулярные фрагменты. Однако наличие большого числа осложнений при терапии гепарином побуждает исследователей создавать синтетические низкомолекулярные ингибиторы тромбина.

Одним из известных синтетических антикоагулянтов прямого действия является аргатробан. Анализ его структуры позволил нам предположить, что для антикоагулянтного действия необходимо наличие в молекуле гуанидиновой группировки и гидрофобной части. Таким аналогом, по нашему предположению, может стать $\text{Woc-PhBut-L-Arg-OR}$, где R – OCH_3 , OC_2H_5 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHC_2H_5 и др.

Нами проведен четырехстадийный синтез $\text{Woc-PhBut-L-Arg-OCH}_3$ с использованием классических методов пептидной химии.

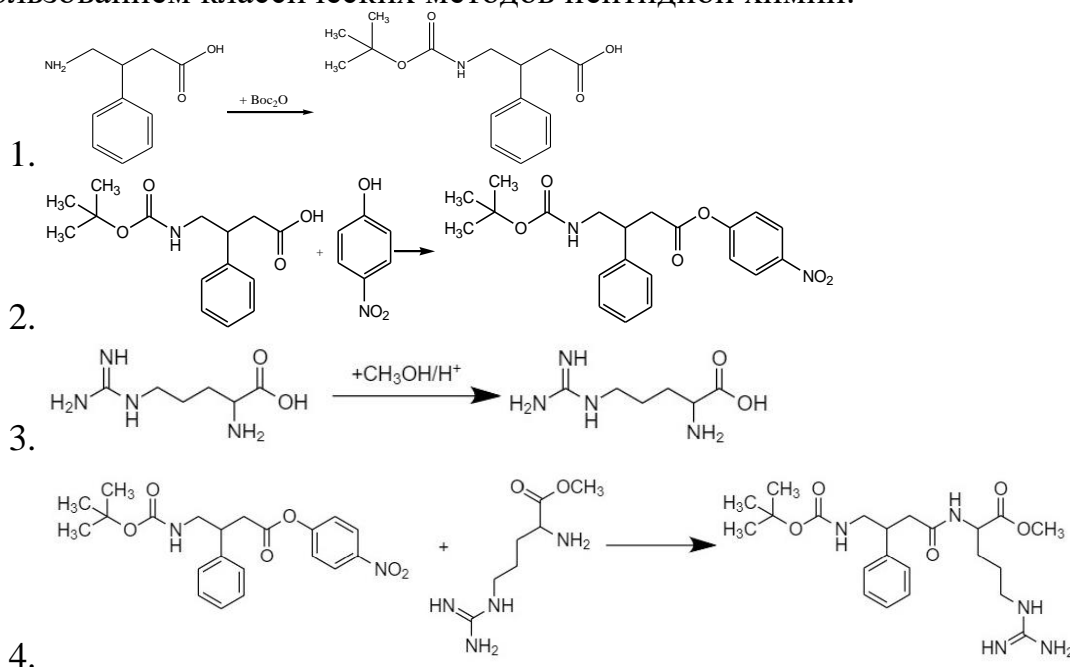


Рис. 1. Схема получения $\text{Woc-PhBut-L-Arg-OCH}_3$.

Биологические исследования выявили, что $\text{Woc-PhBut-L-Arg-OCH}_3$ обладает антитромбиновой активностью, сопоставимой с активностью аргатробана, и может лечь в основу создания нового антикоагулянта прямого действия.

Синтез неароматических и ароматических пирролов на основе золото-катализируемого [3+2] циклоприсоединения инамидов и 2*H*-азиринов

Дубовцев А.Ю.

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.dubovtsev@spbu.ru

Соединения, содержащие различные пиррольные каркасы не только широко распространены в природе, но и находят разнообразное практическое применение. В то же время химия неароматических 2*H*- и 3*H*-пирролов существенно менее изучена по сравнению с химией их ароматических хрестоматийных изомеров – 1*H*-пирролов. Во многом это объясняется тем, что известно лишь небольшое число подходов к синтезу неароматических пирролов.[1]

С начала столетия катализ органических реакций комплексными соединениями золота стал мощным инструментом для синтеза многих ценных молекул.[2] В ходе данного исследования предложен новый метод построения разнообразных пиррольных продуктов на основе золото-катализируемой интеграции инамидов и 2*H*-азиринов (Рис. 1). Во-первых, золото-катализируемое [3+2] циклоприсоединение инамидов и 2,2-дизамещённых-2*H*-азиринов ведёт к 5-амино-3*H*-пирролам. Во-вторых, показано, что последние продукты могут легко перегруппировываться в 5-амино-2*H*-пирролы под действием кислот Льюиса и Брэнстеда. В-третьих, при использовании 2-замещённых-2*H*-азиринов-2-карбоновых кислот можно получать и ароматические 2-амино-1*H*-пирролы.

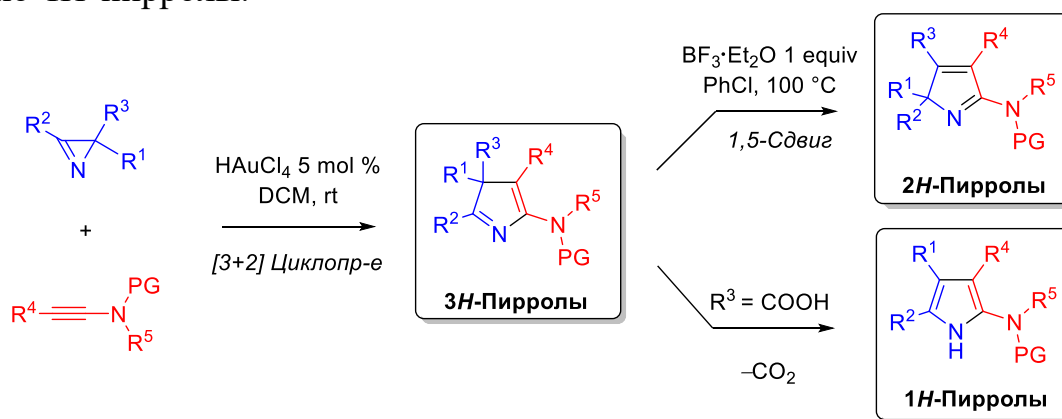


Рис. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10022).

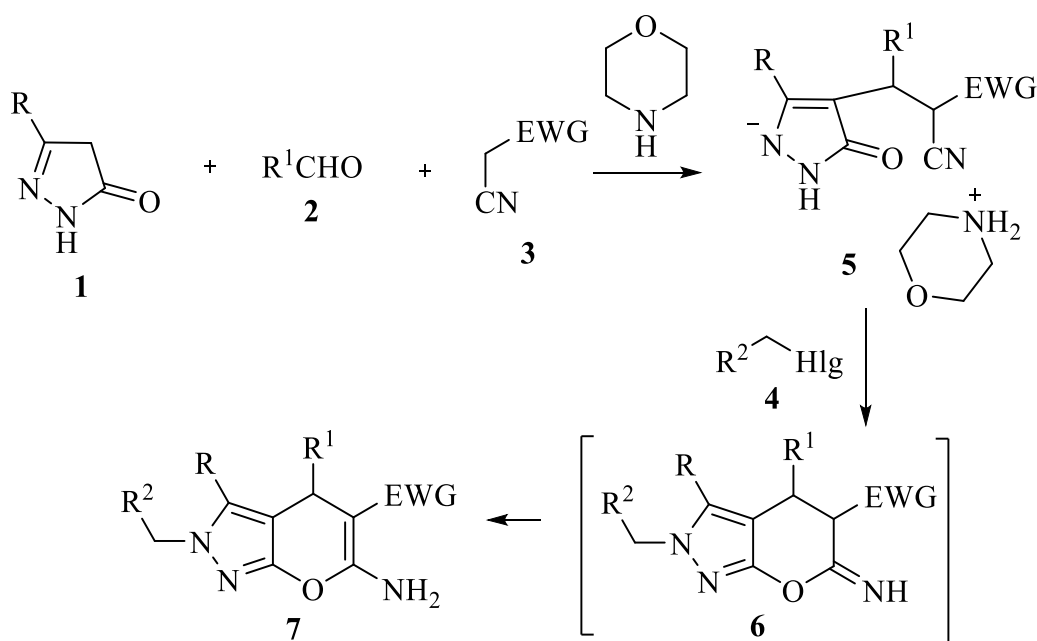
Список литературы

- [1] Li D., Wang L., Yang Y., *et al.* // *Adv. Synth. Catal.* 2019. V. 361. P. 3744-3750.
 [2] Tian X., Song L., Hashmi A.S.K. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 3197-3204.

Синтез новых производных пирано[2,3-с]пиразолов методом многокомпонентной конденсации

Дяченко И.В., Верещак А.В., Галичева А.В., Горяник Е.В., Прудников В.А.
Луганский государственный педагогический университет, Луганск, ЛНР
E-mail: ivladya87@mail.ru

Среди производных пиразолона обнаружены вещества с антибактериальным действием против *Staphylococcus aureus* [1]. Важно отметить открытие в этом ряду противовирусных препаратов против SARS-Cov-2 [2]. Учитывая перспективность поиска среди указанного класса гетероциклов практически важных веществ, нами исследована многокомпонентная конденсация, состоящая из пиразол-3(Н)-3-онов **1**, альдегидов **2**, СН-кислот **3**, алкилирующих реагентов **4** и морфолина. Она реализуется в этаноле при комнатной температуре и заканчивается образованием солеобразных аддуктов Михаэля **5**, способных при нагревании в DMF с алкилгалогенидами **4** внутримолекулярно циклизоваться в 6-иминопираны **6** и стабилизироваться в виде 6-аминопирано[2,3-с]пиразолов **7**. Строение синтезированных соединений **5** и **7** подтверждено данными ИК-, ЯМР ¹H-, ¹³C- и масс-спектрологии.



R = Me, Pr, Ph. R¹ = Alk, Ar, Het. R² = H, Alk, EWG. Hlg = Cl, Br, I.

Список литературы

- [1] Pham E.C., Thi T.V.L., Phan L.T., *et al.* // Arabian Journal of Chemistry. 2022. V. 15. P. 103682.
[2] Motiwale M., Yadav N.S., Kumar S., *et al.* // Journal of Biomolecular Structure and Dynamics. 2022. V. 40. P. 1534-1545.

Синтез О-функционализированных фосфонатов

Егорова А.В.^{1,2}, Сонин Н.О.¹, Панькин Д.В.³,
Колесников И.Е.³, Маньшина А.А.³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технологический университет), Санкт-Петербург, Россия.

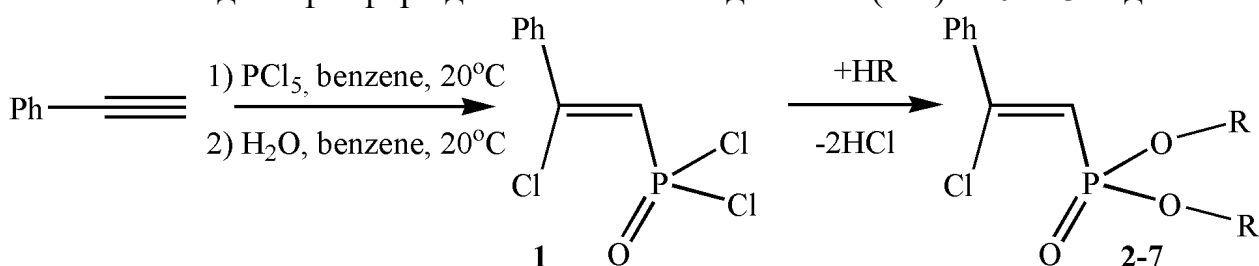
²Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр (ФИЦ РАН),
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет.
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: diekerze54@gmail.com

Синтетические возможности фосфорного ангидрида представляют большой интерес, в том числе и для фармакологии, за счет большой вариативности заместителей у атома фосфора, так и за счет доказанных ценных свойств этого класса соединений. В настоящее время большой интерес представляют структуры, обладающие не только биологической активностью, но обладающие способностью менять свою конформацию под действием лазерного воздействия. Структуры, подобные в том числе фосфорному ангидриду, за счет наличия двойной связи, как отмечено в литературе, перспективны для исследования фотоизомеризации, чему способствует селективное образование *цис*-продукта.

В данной работе нами реализован синтез дихлорангидрида 2-фенил-2-хлорэтилфосфоновой кислоты с последующим синтезом на его основе фосфонатов по модифицированной методике, что представлено на схеме. Химический сдвиг фосфора для конечных соединений (2-7) +10 ÷ 13 м.д.



R= Me (2), Et (2), *i*-Pr (3), n-Bu (4), *i*-Bu (5), n-Hex (7)

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 22-13-00082.

Синтез и спектральные свойства нафтилазофеноксизамещенных фталонитрилов и комплексов магния и цинка на их основе

Еремеев И.Е., Бычкова А.Н., Мыкина Е.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: eremeev19999@gmail.com

Фталоцианины представляют собой хорошо известный класс соединений. Это связано с уникальностью электронного и структурного строения таких молекул. Путем введения на периферию кольца различных заместителей, можно улучшить растворимость вещества, электронные и фотофизические свойства, а также уменьшить склонность к агрегации. Такие комплексы могут быть использованы в разработке фотооптических и электронных устройств, а также фотосенсибилизаторов.

Данное сообщение посвящено синтезу фталонитрилов, содержащих нафтилазофеноксильные заместители. На первом этапе работы были получены азокрасители, в качестве азосоставляющей использовали 1-нафтол. Реакцию азосочетания проводили в уксусной кислоте для селективного замещения в *пара*-положение 1-нафтола. На следующем этапе работы нуклеофильным замещением нитрогруппы в нитрофталонитриле синтезированы соответствующие замещенные фталонитрилы.

Темплатной конденсацией замещенных фталонитрилов с ацетатами цинка и магния синтезированы соответствующие металлофталоцианины.

Полученные соединения были идентифицированы и охарактеризованы с помощью MALDI-TOF спектрометрии, ЯМР-, ИК- спектроскопии и электронных спектров поглощения.

Для синтезированных металлокомплексов изучены спектрально-люминесцентные свойства в органических растворителях. Показано влияние природы металла-комплексобразователя, растворителя и заместителя на положение основной полосы поглощения и квантовый выход люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-23-00831 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Пиридин-содержащие стильбены для ковалентного и нековалентного мечения биомолекул

Ефимова А.С.^{1,2}, Устимова М.А.², Федорова О.А.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: annkramskaya@gmail.com

В данной работе были синтезированы стильбены для ковалентного и нековалентного мечения биомолекул. Флуорофоры содержали пиридиниевый катион в качестве донора, фрагменты карбазола и оксазина в качестве акцепторов. Нековалентное взаимодействие с биомолекулами возможно благодаря образованию сильных гидрофобных и/или ионных взаимодействий между флуоресцентным маркером и биополимером. Для ковалентного мечения в состав флуорофора вводили алифатический линкер, содержащий карбоксильную группу.

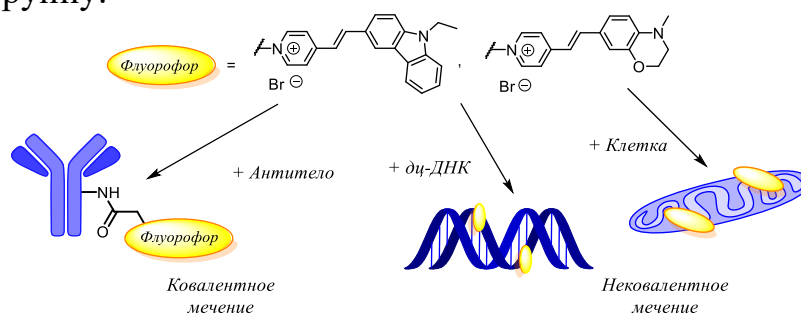


Рис.1 Ковалентное и нековалентное мечение биомолекул

Изучены оптические характеристики полученных производных. В вязких средах они склонны к внутримолекулярному вращению, таким образом флуоресценция минимизировалась, за счет доминирования процессов безызлучательной релаксации. Однако при увеличении вязкости для красителей наблюдался сильный флуоресцентный отклик, вследствие подавления внутримолекулярного вращения. Кроме того, производные обладали большим Стоксовым сдвигом что, несомненно, является преимуществом при визуализации биомолекул.

С помощью выбранных стильбенов метили антитело специфичное к онкомаркеру Her2/neo. Анализ функциональности полученных комплексов краситель-антитело осуществлялся методом проточной цитофлуориметрии.

Нековалентное мечение проводилось путем спектрофотометрического титрования с дц-ДНК тимуса телят. Получены константы устойчивости комплексов ДНК-краситель. Кроме того, изучена цитотоксичность и локализация красителей в клетках линий MCF7 и A549.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-20158).

Синтез порфириновых ионных жидкостей на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина

Ефимова Е.А., Печникова Н.Л., Любимцев А.В., Агеева Т.А.
 Ивановский государственный химико-технологический университет, г.
 Иваново, Россия
 E-mail: efimovaeugenie@mail.ru

В последнее время благодаря своим уникальным свойствам, таким как химическая и термическая стабильность и низкая летучесть, ионные жидкости (ИЖ) используются в качестве реакционной среды в синтезе органических соединений, а также для создания гибридных функциональных материалов. Одними из таких структур являются порфириновые ИЖ, объединяющие в себе свойства исходных структурных единиц. Подобные соединения нашли применение в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в ФДТ ряда онкозаболеваний и в антимикробной ФДТ, для регенерации синглетного кислорода, а также при разработке умных самовосстанавливающихся материалов и систем доставки лекарств [1, 2].

Для получения гибридных функциональных соединений были синтезированы порфириновые ИЖ на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина (Т₄Рур) и бромалканов с длиной цепи C₆-C₉. Реакцию проводили в ДМФА в среде азота в течение 8-12 часов, выход синтезированных соединений варьировался в интервале 23-49%. Контроль за протеканием реакции осуществляли регистрацией масс-спектров реакционной массы до появления интенсивных сигналов, соответствующих положительно-заряженной части порфириновых ИЖ.

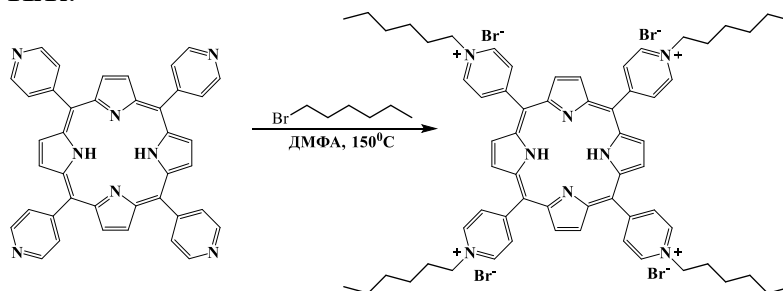


Рис 1. Схема реакции синтеза порфириновой ИЖ на основе Т₄Рур и 1-бромгексана

Структура и чистота всех синтезированных соединений подтверждена методами электронной и ¹H ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-23-01076).

Список литературы

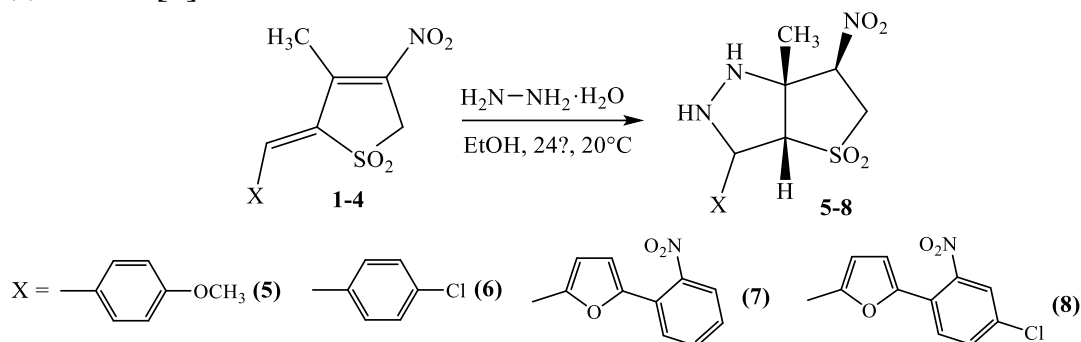
- [1] Xua H., Grosa C.P. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2011. V.15. N.7. P. 560-574.
 [2] Li K., Titi H.M. // Chemistry Europe. 2020. V. 7. N 8. P. 659-663.

Синтез и строение сульфоланопиразолидинов

Ефремова И.Е., Озерова О.Ю., Герасимов Д.Р., Цаплинская М.В.
 Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Пиразол и его гидрированные производные являются ключевыми фрагментами алкалоидов, витаминов и других практически значимых соединений. Закономерный интерес представляют бициклические производные с кольцами пиразолина и сульфолана, получаемые на основе 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана к 2-сульфоленам в жестких условиях. Значительно легче в мягких условиях (24ч, 18°C) сульфоланопиразолидины получают путем взаимодействия 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов с гидразином и его аналогами [1, 2].

С целью расширения ряда аннелированных бициклических производных сульфолана нами исследовано взаимодействие гидразин гидрата с нитросульфодиенами **1-4**, содержащими арильные и фурильные заместители. Реакция осуществлялась при комнатной температуре в этаноле и завершалась синтезом гексагидро-3*H*-тиено[2,3-*d*]пиразол-4,4-диоксидов **5-8** с выходом до 78% в виде одного диастереомера. Формирование бициклов **5-8** протекает по схеме тандемного процесса, включающего два акта нуклеофильного присоединения [2].



Строение бициклов **5-8** охарактеризовано совокупностью спектральных методов ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C с применением гетероядерных экспериментов (HMQC, HMBC, NOESY). В спектрах ЯМР ^1H продуктов **5-8** присутствуют один набор сигналов всех структурных фрагментов, соответствующий ранее полученным аналогам, что позволяет установить ориентацию заместителя у хиральных центров [2].

Список литературы

- [1] Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Байчурин Р.И. и др. // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 8. С. 1153-1172.
 [2] Ефремова И.Е., Серебрянникова А.В., Беляков А.В., Лапшина Л.В. // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 468-471.

S-центрированные радикалы: путь к синтезу гетероциклов

Зайкина Л.А.^{1,2}, Мулина О.М.², Терентьев А.О.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия

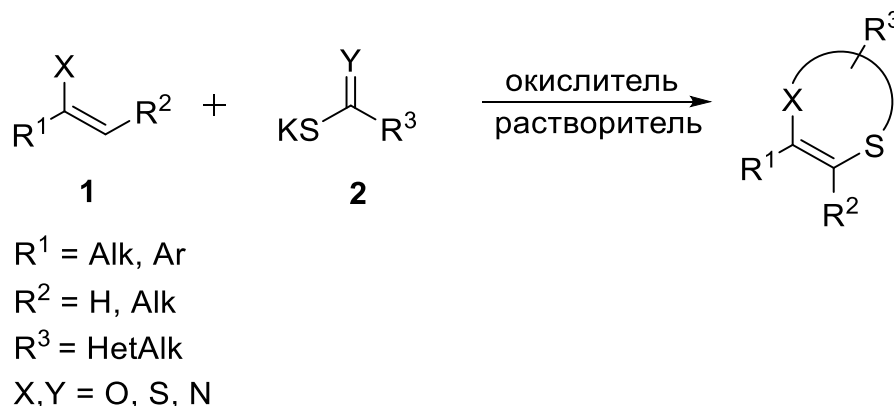
²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия

E-mail: zaikinalaal@gmail.com

В современной химии существует множество способов получения новых связей С–С и С–Het. Один из них: кросс-сочетание с использованием солей переходных металлов в качестве катализаторов. В последние годы набирает популярность метод окислительного сочетания, протекающий без введения дополнительных функциональных групп в реагенты на подготовительных стадиях, что делает этот метод более эффективным и экологичным [1].

В настоящее время активно развивается химия S-центрированных радикалов. Они способны вступать в окислительные процессы, открывая синтетический доступ к множеству различных продуктов, недоступных при использовании иных методов [2].

В ходе проведенной работы удалось обнаружить процесс окислительного сочетания, протекающий между соединениями **1** и источниками серацентрированных радикалов **2** под действием одноэлектронного химического окислителя.



Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, количества окислителя, типа растворителя и времени реакции на выход полученного гетероцикла. В оптимальных условиях проведено расширение субстратного ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-23-00476.

Список литературы

- [1] Krylov I.B., Vil V.A., Terent'ev A.O. // The Journal of Organic Chemistry. 2015. V. 11. P. 92-146.
 [2] Zard S.Z. // Helvetica Chimica Acta. 2019. V. 102. e1900134.

Исследование реакции восстановления циклопропенонов борогидридом натрия

Зайцев А.К.^{1,2}, Саликов Р.Ф.¹

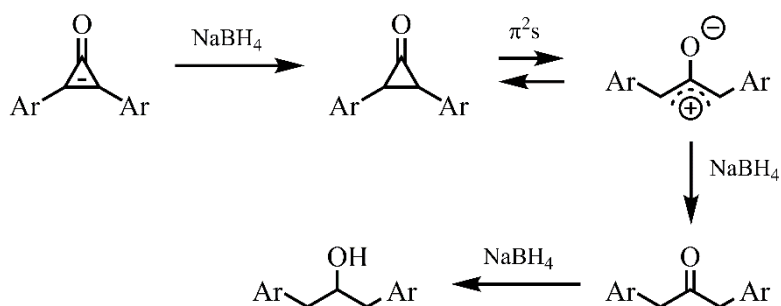
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: andrey.k.zaytsev@gmail.com

Циклопропеноны с давних пор привлекают внимание многих химиков из-за необычного сочетания, с одной стороны, высокой энергии напряжения внутри трёхчленного цикла, а с другой — проароматического характера π -системы как имеющей $4n+2$ (2) электрона, повышающего стабильность и доступность этих соединений, но оставляющего возможным широкий спектр реакций, связанных с раскрытием циклической системы [1]. В настоящий момент известно несколько реакций восстановления циклопропенонов, например, до циклопропанолов алюмогидридом лития [2], до смеси продуктов под действием амальгамы цинка [3], до циклопропенов с помощью комплексов борана [4].

В данной работе представляется реакция восстановления диарилциклопропенонов до вторичных спиртов с раскрытием цикла, протекающая под действием борогидрида натрия. Предполагается, что реакция протекает через образование диарилциклопропанона, который может претерпевать электроциклическое раскрытие, давая цвиттер-ион, далее реагирующий с борогидридом натрия с образованием ациклического кетона, восстановление которого приводит к вторичному спирту. При этом показано, что наличие стабилизирующих цвиттер-ионный интермедиат арильных заместителей является ключевым условием для образования ациклического продукта. Механизм реакции исследован с помощью квантовохимических расчётов, также изучена возможность перехвата интермедиатов.



Список литературы

- [1] Potts K.T. & Baum J.S. // Chem. Rev. 1974. V. 74. P. 189–213.
- [2] Курсанов Д.Н., Вольпин М.Е. & Корешков Ю.Д. // Ж. Общ. Хим. 1960. С. 2877–84.
- [3] Di Vona M.L. & Rosnati V. // Tetrahedron. 1993. V. 49. P. 10925–10930.
- [4] Rubina M. & Rubin M. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. V. 48. P. 807–821.

Синтез (η^6 -арен)хромтрикарбонильных производных 1,4-дигидро-3,1-бензлесазинов

Зайцева Ю.А., Артёмов А.Н., Сазонова Е.В., Колесова А.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: ivanovayuliya16@gmail.com

Гетероциклы являются важными структурными фрагментами в молекулах различных органических соединений, обладающих биологической активностью. Известны производные (η^6 -бензол)хромтрикарбонила с гетероциклическими кольцами в составе, обладающие перспективными свойствами для применения в молекулярной биотехнологии и биомедицине.

В данной работе синтезирован и охарактеризован ряд (η^6 -арен)хромтрикарбонильных производных 1,4-дигидро-3,1-бензоксазинов (5 а-е) [1]. Соединения получены двумя независимыми методами: реакцией триамминхромтрикарбонила с 1,4-дигидро-3,1-бензоксазинами (метод А) и конденсацией (η^6 -2-аминобензилового спирта)хромтрикарбонила с разнообразными альдегидами и кетонами (метод В) (рис.1.). Показано, что путь В приводит к наибольшим выходам целевых продуктов.

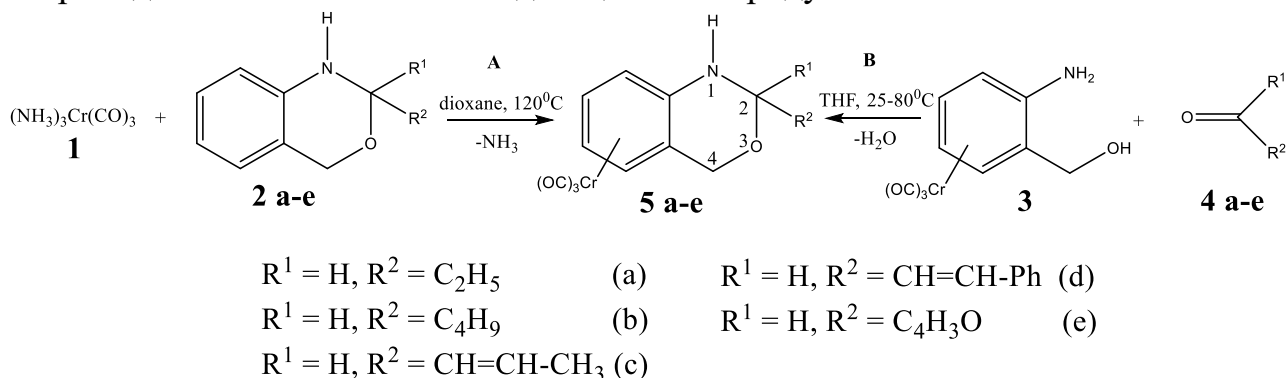


Рис.1. Схема синтеза (η^6 -арен)хромтрикарбонильных производных 1,4-дигидро-3,1-бензоксазинов.

Состав и строение полученных соединений установлены с помощью физико-химических методов анализа, таких как ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР 1H -спектроскопия, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МД-1474.2022.1.3).

Список литературы

[1] Сазонова Е.В., Артёмов А.Н., Фаерман В.И. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. №1. С.171-178.

Дизайн, синтез и биологическая активность новых ингибиторов протеинкиназ сигнального пути PI3K-AKT-mTOR на основе 2,4-диморфолинохиназолина

Запевалова М.В.¹, Фонарёва И.П.¹, Щегравина Е.С.¹, Щербаков А.М.², Свирщевская Е.В.³, Федоров А.Ю.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва, Россия

³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия
E-mail: maria.1999.zapevalova@gmail.com

При онкогенезе часто наблюдается чрезмерная активация сигнального каскада PI3K-AKT-mTOR, что сопряжено с развитием эффекта Варбурга и способствует выживанию и пролиферации раковых клеток. Поэтому протеинкиназы, вовлеченные в данный сигнальный каскад, являются перспективным классом мишеней для создания агентов химиотерапии.

В данной работе получен ряд новых соединений на основе 2,4-диморфолинохиназолина в качестве потенциальных ингибиторов сигнального пути PI3K-AKT-mTOR. Полученные соединения демонстрируют антипролиферативную активность в микромолярном и субмикромолярном диапазоне концентраций по отношению к клеточным линиям MCF7 и MDA-MB-231 (Рис. 1). Для наиболее активных соединений оценено ингибирование ключевых киназ сигнального пути и влияние на клеточный цикл.

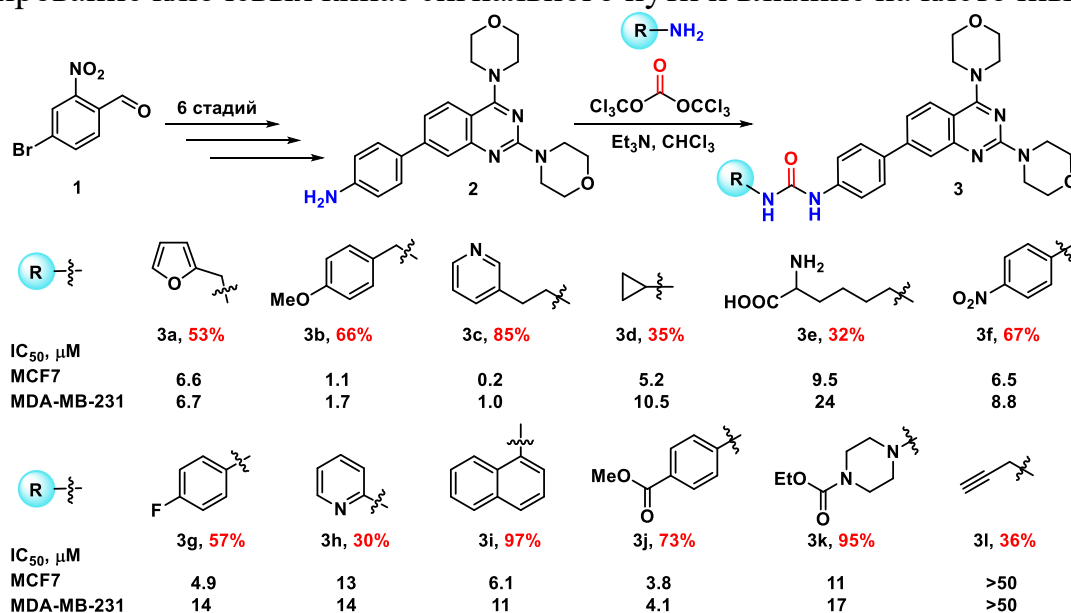


Рис. 1. Синтезированные потенциальные ингибиторы сигнального пути PI3K-AKT-mTOR и их антипролиферативная активность.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки № 13.1902.21.0004.

Генерация свободных радикалов при восстановлении акцепторных сульфидов в условиях фотокатализа

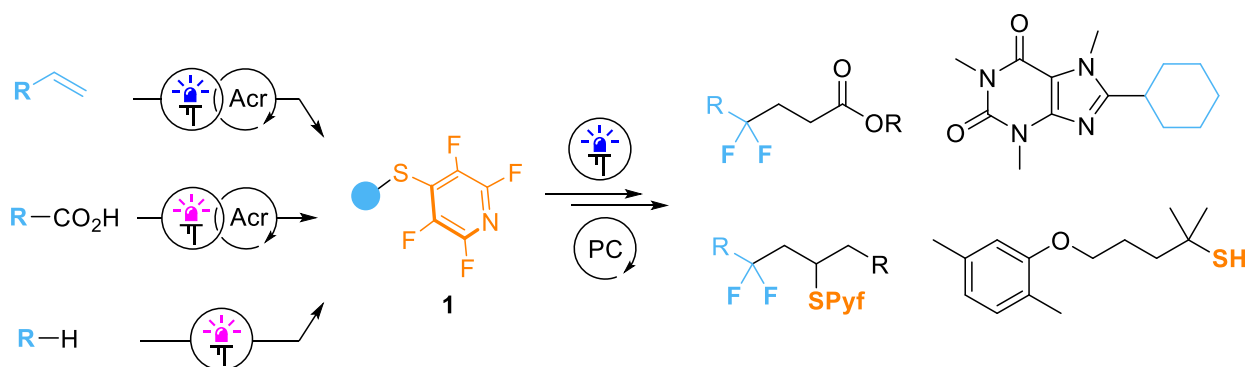
Зубков М.О., Кособоков М.Д., Панферова Л.И., Дильман А.Д.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

Москва, Россия

E-mail: zubkowmisha@gmail.com

Генерация алкильных радикалов в условиях фотокатализа является одним из главных направлений современного органического синтеза. Недавно нами был предложен новый источник радикалов, содержащий фоторедокс-активную фторированную тио-группу [1]. Преимуществом данной группы является удобство синтеза соответствующих сульфидов из разнообразных предшественников при облучении видимым светом. Так, они могут быть получены из алкенов, алканов и карбоновых кислот [1-3].



Радикалы, образующиеся из данных сульфидов в условиях фотокатализа, присоединяются к алкенам (как донорным, так и акцепторным) [1,4], а также вступают реакции С-Н активации гетероциклов [2]. В присутствии ННС-борана в результате цепного процесса из данных сульфидов образуются свободные тиолы [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10129).

Список литературы

- [1] Zubkov M.O., Kosobokov M.D., Levin V.V., *et al.* // Chemical Science. 2020. V. 11. P. 737-741.
 [2] Panferova L.I., Zubkov M.O.; Kokorekin V. A., *et al.* // Angewandte Chemie International Edition. 2021. V. 60. P. 2849-2854.
 [3] Zubkov M.O., Kosobokov M.D.; Levin V.V., Dilman A.D. // Organic Letters. 2022. V. 24. P. 2354-2358.
 [4] Kosobokov M.D., Zubkov M.O., Levin V.V., *et al.* // Chemical Communications. 2020. Vol. 56. P. 9453-9456.
 [5] Panferova L.I., Zubkov M.O., Kosobokov M.D., Dilman A.D. // Organic Letters. 2022. V. 24. P. 8559-8563.

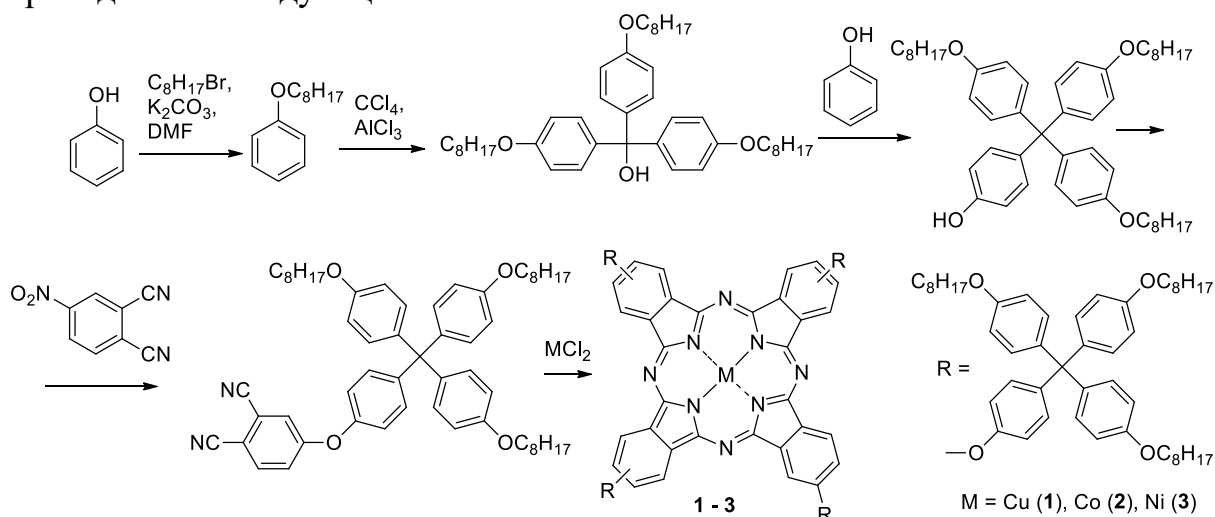
Синтез и свойства комплексов меди, никеля и кобальта с октилокситритильзамещенным фталоцианином

Ивакин В.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: vlad.ivakin.00@mail.ru

Среди большого количества замещенных фталоцианинов особое место занимают соединения, содержащие объемные гидрофобные заместители, в том числе – тритильные группы. Наличие таких групп зачастую приводит к появлению у фталоцианинов мезоморфных свойств, что делает эти вещества перспективными для практического применения, например, в устройствах тонкопленочной электроники. Известно также, что мезоморфные свойства фталоцианинами придают и протяженные алкоксильные заместители. В этой связи, в настоящей работе мы осуществили синтез металлокомплексов фталоцианинов с *n*-октилокситритильными заместителями (**1** – **3**). Синтез проводили по следующей схеме:



Исследования соединений **1** – **3** показали, что они не обладают термотропным и лиотропным мезоморфизмом, но комплексы меди и никеля способны стекловаться при температурах ниже $170\text{ }^\circ\text{C}$. Такие свойства полученных фталоцианинов делают перспективными дальнейшие исследования их электрофизических и полупроводниковых свойств. Установлено, что полученные комплексы не подвержены ассоциации в растворе хлороформа вплоть до концентраций 2×10^{-5} моль/л, что свидетельствует о перспективности исследований комплексов других, непереходных металлов (Zn, Mg, Al, Ga, In и др) с тем же лигандом в качестве люминесцентных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Устойчивые формально антиароматические циклогептатриенильные анионы – синтез и физико-химические свойства

Ильющенко М. К.^{1,2}, Саликов Р.Ф.¹, Соколова А.Д.¹, Литвиненко В.В.¹,
Белый А.Ю.¹, Платонов Д.Н.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: motissyat@gmail.com

Внедрение антиароматических фрагментов в структуру молекулы почти всегда приводит к колоссальному изменению её физико-химических параметров. В связи с этим стабильные антиароматические блоки начинают все чаще находить свое применение в области органических функциональных материалов (OLED, OSSC и т. д.). При этом антиароматичность сама по себе вызывает существенное понижение устойчивости выбранной молекулы, и, как следствие, разработка методов и изучение факторов стабилизации антиароматических систем составляет важную задачу современной органической химии.

Ранее в нашей группе был синтезирован анион **1** (Схема 1А), отличающийся от описанных в литературе циклогептатриенильных анионов своей аномальной устойчивостью в индивидуальном виде. Тем не менее, на протяжении долгого времени вследствие ограничений в существующем методе синтеза анион **1** оставался единственным представителем данного класса соединений, что существенно ограничивало возможности изучения этой системы. В рамках данной работы нами был развит более гибкий подход к сборке подобных соединений, что позволило нам синтезировать целый ряд устойчивых циклогептатриенильных анионов из кислых пропенатов с хорошими выходами (Схема 1В). Найденный путь включает в себя довольно уникальную стадию дегидрирования солями меди, протекающую селективно, в чрезвычайно мягких условиях и с высокими выходами. На основании дополнительных экспериментов нами был предложен механизм данной стадии, что может позволить расширить применимость найденного метода дегидрирования полиеновых систем.

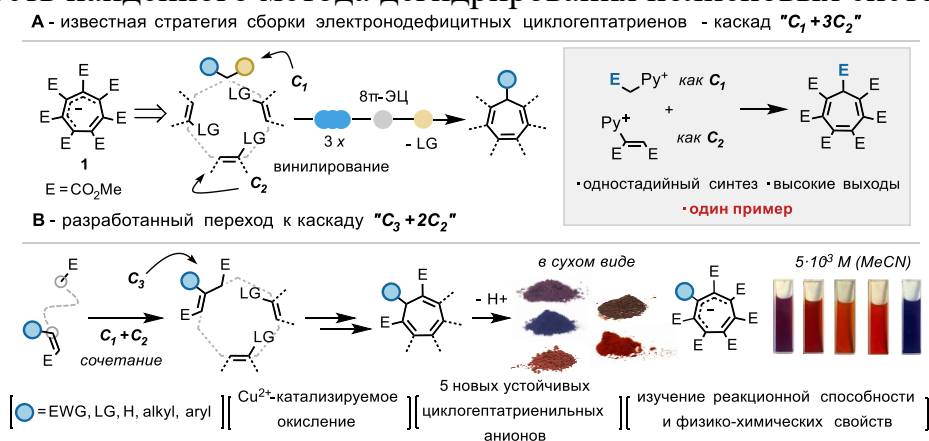


Схема 1. Подходы к синтезу устойчивых циклогептатриенильных анионов.

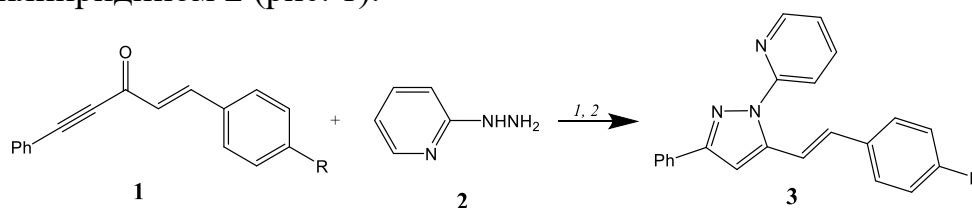
1-(Пиридин-2-ил)стирилпиразолы – лиганды металлокомплексов

Итахунов Р.Н., Один И.С., Голованов А.А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

E-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

1-(Пиридин-2-ил)стирилпиразолы **3** перспективны в качестве лигандов при обнаружении и количественном определении ионов металлов¹. Данные соединения образуются при циклизации гидразонов, полученных путем взаимодействия соответствующих кросс-сопряженных енионов **1** с 2-гидразинилпиридином **2** (рис. 1):



1. EtOH, HCl, reflux, 20 min

2. EtOH, reflux, 3h

R: a – H; b – Me; c – MeO; d – Cl.

Рис. 1. Схема реакции

Изучалось комплексообразование соединений **3** с ионами тяжелых металлов Hg²⁺, Cd²⁺, и Pb²⁺. Координационные комплексы **3** + [M²⁺] как и 1-(пиридин-2-ил)стирилпиразолы обладают собственной флуоресценцией. Спектрально-люминесцентные характеристики металлокомплексов демонстрируют гипсохромный сдвиг максимумов поглощения металлокомплексов **3** + [M²⁺] относительно исходных зондов **3**. Однако максимумы флуоресценции сдвинуты bathochромно. При этом присутствие в растворе иона M²⁺ оказывает слабое и нерегулярное влияние на интенсивность флуоресцентных зондов **3**. Природа заместителя R в соединениях **3** оказывает влияние на интенсивность флуоресценции комплексов **3** + [M²⁺]. Например, стирилпиразолы **3a**, **b** образуют флуоресцирующие металлокомплексы с ионами Hg²⁺, Cd²⁺, а комплекс **3a** + [Pb²⁺] вообще не обладает длинноволновой флуоресценцией. Точно так же зонд **3c** образует флуоресцентные комплексы с Cd²⁺ и Pb²⁺, а зонд **3d** – с ионами Hg²⁺ и Pb²⁺. Соответственно комплексы **3c** + [Hg²⁺] и **3d** + [Cd²⁺] вообще не флуоресцируют.

Таким образом, описанные результаты могут быть положены в основу селективного обнаружения ионов Hg²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺ при их взаимном присутствии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00185).

Список литературы

[1] Orrego-Hernández J., Cobo J. and Portilla J. // ACS Omega. 2019. V.4. P. 16689–16700.

Синтез и свойства 4-(2-фенилазо-4-фенилпропан-2-ил)феноксифталонитрила и металлофталоцианинов на его основе

Казарян К.Ю., Бычкова А.Н., Мыкина Е.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: kristina@kazaryan.su

Настоящее сообщение посвящено синтезу 4-(2-фенилазо-4-фенилпропан-2-ил)феноксифталонитрила и металлофталоцианинов на его основе.

Диазотированием анилина получена соль диазония, которая использовалась в реакции азосочетания с 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенолом. Полученный краситель применялся в качестве нуклеофила во взаимодействии с 4-нитрофталонитрилом (схема).

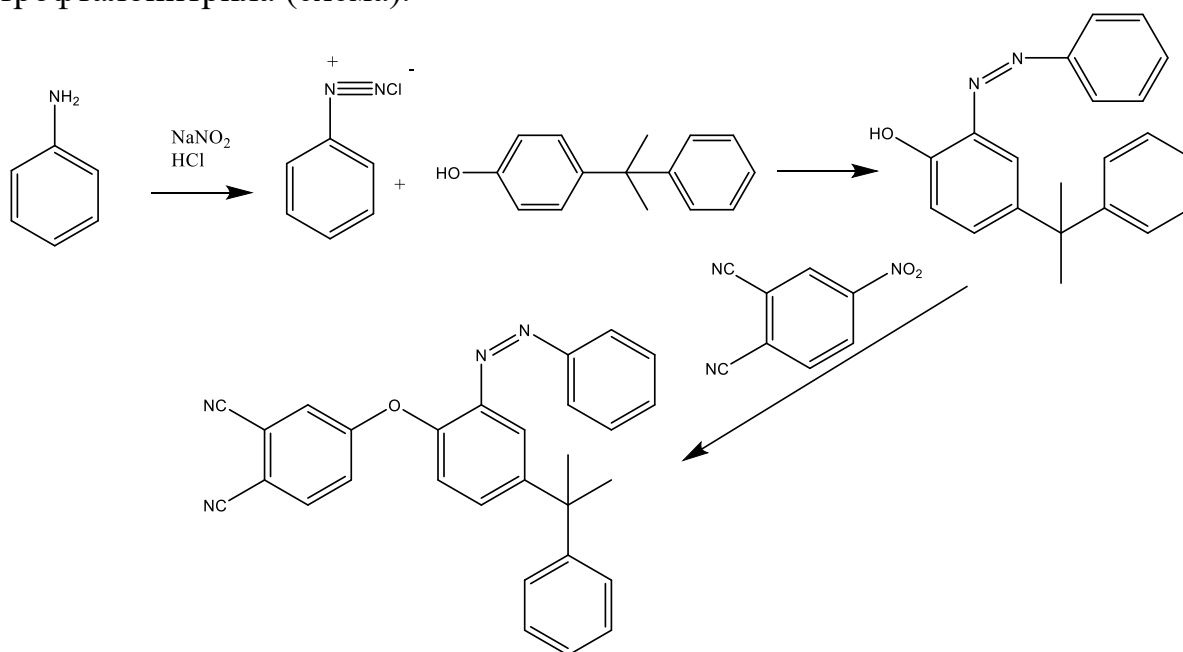


Схема синтеза

Темплатной конденсацией синтезированного фталонитрила с ацетатами цинка и эрбия получены соответствующие металлокомплексы. Для выделения и очистки получаемых комплексов использовали фильтрацию, колоночную и гель-проникающую хроматографию с контролем по ТСХ. Успешность выделения соединений и их очистки подтверждали при помощи ряда MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопии.

Изучены спектральные и люминесцентные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях. Показано влияние природы металла и растворителя на положение основной полосы и характер спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-23-00831 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Электрохимический синтез *n*-толуилового альдегида и *n*-толуилацетата

Калиничева А.М., Маленков М.Ю., Турыгин В.В.

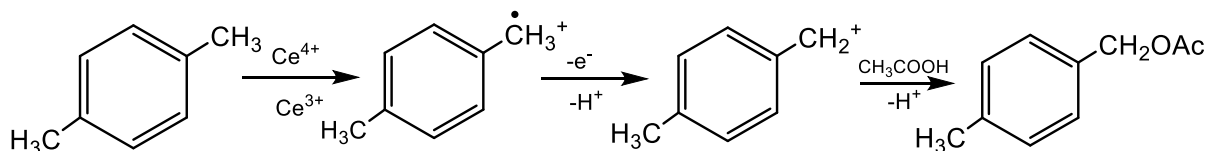
Государственный научно-исследовательский
институт органической химии и технологии,

Москва, Россия

E-mail: dir@gosniokht.ru

Анализ научной и патентной литературы показывает, что продуктами электрохимического окисления *n*-ксилола являются *n*-толуиловая кислота, *n*-толуиловый альдегид, *n*-толуиловый спирт, а при более глубоком протекании процесса окисление может идти до образования терефталевых альдегида и кислоты [1].

Нами установлено, что при электрохимическом окислении суспензии *n*-ксилола в 70 % уксусной кислоте с добавлением серной кислоты для повышения электропроводности в присутствии ионов марганца/церия/кобальта/хрома в качестве медиатора наблюдается образование продуктов окисления от *n*-толуилового спирта (или его сложных эфиров) до толуиловой кислоты, в зависимости от условий. Проведенное нами химическое окисление *n*-ксилола сульфатом церия (IV) до *n*-толуилового альдегида показало, что сложного эфира при этом не образуется [2]. Можно предположить, что при окислении *n*-ксилола ионом Ce^{4+} образуется катион-радикал, который переходит из органической фазы в водную и при дальнейшем окислении на аноде дает карбкатион, взаимодействующий с уксусной кислотой с образованием эфира:



Приведенная схема реакции согласуется с начальными стадиями механизма электрохимического окисления, представленного авторами [3].

Предложенный нами метод получения *n*-толуиловых альдегида и ацетата может быть использован для создания малотоннажного производства. Кроме того, электрохимическое окисление *n*-ксилола в среде уксусной кислоты до *n*-толуилового альдегида и *n*-толуилацетата предоставляет новые возможности для изучения механизма электрохимического окисления метильных групп при ароматических соединениях.

Список литературы

- [1] Kreh R.P., Spotnitz R.M., Lundquist J.T. // J. Org. Chem. 1989. V.54. P.1526
 [2] Маленков М.Ю., Калиничева А.М., Турыгин В.В. // Химия и технология органических веществ. 2022. №3. С. 42.
 [3] Огибин Ю. Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. // Успехи химии. 2009. Т.78. №2. С. 99 – 150.

Внутримолекулярная циклизация 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридинов

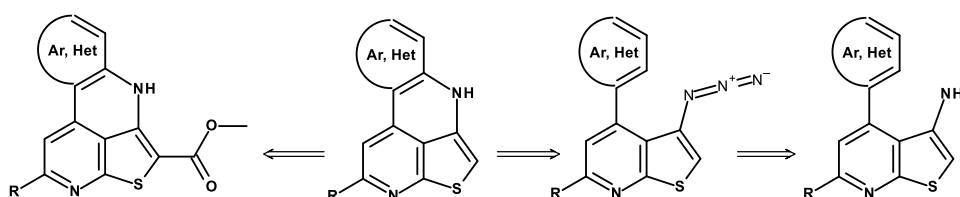
Канищева Е.А., Василин В.К., Кобзарева А.А., Крапивин Г.Д.
 Кубанский государственный технологический университет,
 Краснодар, Россия
 E-mail: evelika25@mail.ru

Термолиз 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридинов ранее использован нами для получения тиенопиридинов, конденсированных с пяти-, шести- и семичленными азаетероциклами.

Среди продуктов термолиза можно выделить производные 2,7-нафтиридина, содержащие в положении 2 сложноэфирную группу. Они представляют собой соединения, перспективные для биологического скрининга, поэтому синтез новых представителей системы является актуальной задачей.

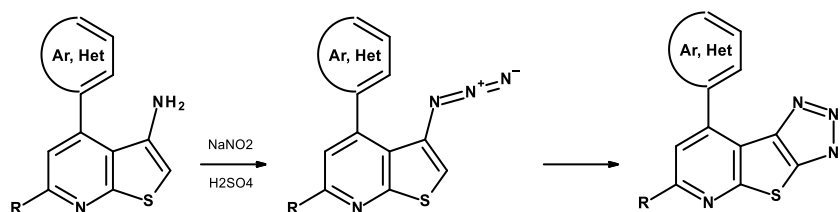
Для получения незамещенных по положению 2 2,7-нафтиридинов нами предложены два подхода: 1) удаление сложноэфирной группы из готовых нафтиридинов; 2) синтез из соответствующих незамещенных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов (Схема 1).

Схема 1



Как показали проведенные исследования, первый подход действительно позволяет получать незамещенные нафтиридины в результате щелочного гидролиза и последующего разложения соли, но с низкими выходами, а в другом случае уже на стадии азидирования вместо ожидаемых азидов выделены производные 1,2,3-триазола – продукты внутримолекулярной циклизации по положению 2 тиенопиридинового каркаса (Схема 2).

Схема 2



Структуры всех синтезированных соединений доказаны с использованием данных ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и HRMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект FZEZ-2020-0004). Исследования проводились на оборудовании Научно-исследовательского центра пищевых и химических технологий КубГТУ (ЦКП_3111), разработка которого поддерживается Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2021-679).

Гетеролептические комплексы Sn(IV) с редокс-активными пространственно-затрудненными о-бензохиноновыми лигандами и различными N-донорными лигандами.

Климашевская А.В., Пискунов А.В., Арсеньева К.В.
 Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: klimash1998@mail.ru

Формирование соединений, в которых редокс-активные лиганды находятся в различных степенях окисления (нейтральной и дианионной) и одновременно координированных на один металлоцентр, создает условия для эффективного фотоиндуцированного переноса заряда от донора (катехолат, амидофенолят и т.д.) к акцептору (диимин, о-иминохинон). Оптические свойства таких комплексов металлов могут быть тонко настроены подбором доноров и акцепторов с необходимыми окислительно-восстановительными характеристиками. Поиск и применение различных хромофорных систем – одна из востребованных областей химии, которая охватывает широкий круг разнообразных по своей природе соединений и материалов, а также технологий их получения и дизайна.

В рамках настоящего исследования были синтезированы новые катехолатные комплексы олова (IV) на основе замещенных о-бензохинонов (донорные лиганды), а также различных N-донорных лигандов в качестве акцептора (α,α -dipy и функционализированные фенантролины).

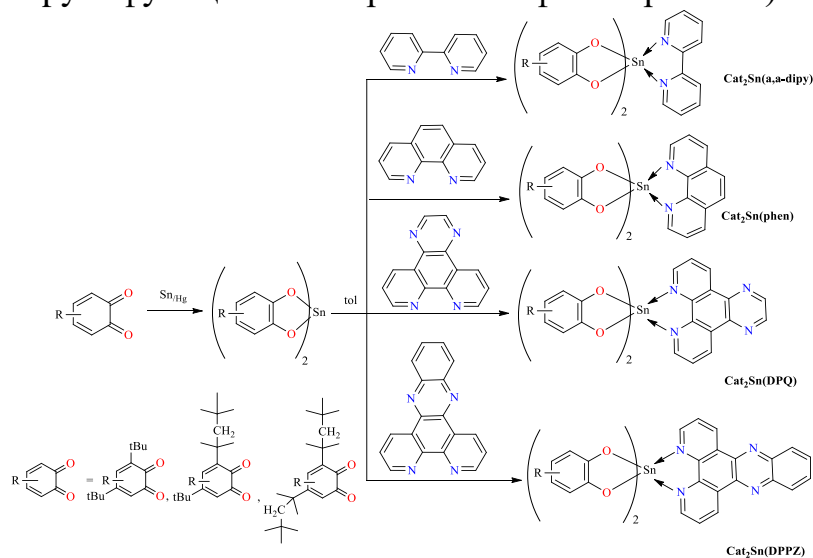


Рис. 1. Общая схема получения катехолатных комплексов олова (IV) на основе различных о-бензохинонов и N-донорных лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3

Синтез и спектральные свойства флуоресцентного сенсора на основе 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид-замещенного комплекса BODIPY

Кокурина Т.В., Меркушев Д.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия.*

E-mail: kokurina-t@mail.ru

В настоящее время борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) представляют особый интерес. Так, например, BODIPY можно использовать для маркировки белков, определения pH среды, в качестве сенсора на ионы тяжёлых металлов, в частности, ртути Hg^{2+} , а также в качестве молекулярного ротора. Стоит отметить, что BODIPY отличаются простотой модификации, что позволяет создавать разнообразные сенсоры.

В данной работе был проведен синтез комплекса BODIPY с заместителем (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид – ванилин) в мезо-положении. Синтез поэтапно проводился в инертной атмосфере азота, вещество очищалось после каждой стадии методами колоночной хроматографии. Структура борфторидного комплекса была подтверждена методами масс-спектрометрии, были получены спектры ЯМР 1H , ^{13}C , инфракрасной спектроскопии.

Для синтезированного BODIPY на основе ванилина были зафиксированы электронные спектры поглощения и флуоресценции в растворителях различной природы для изучения сольватохромного эффекта с применением эмпирических параметров полярности Камлета-Тафта и Каталана.

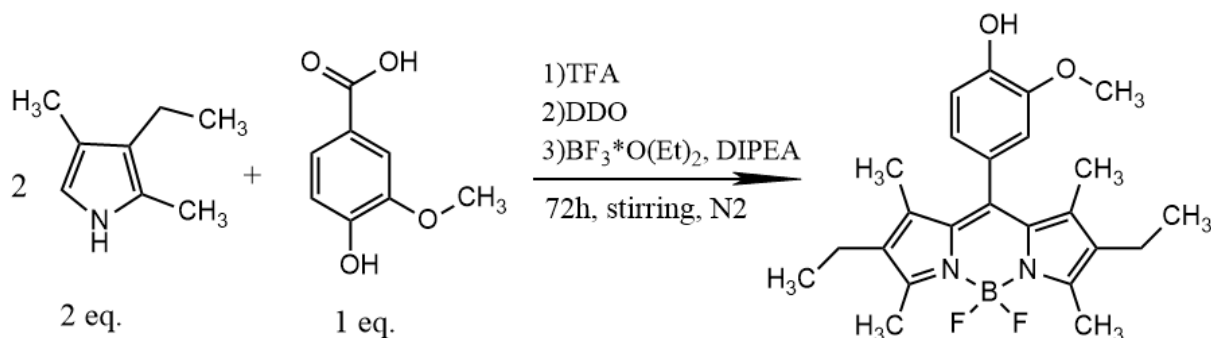


Рис. 1. Схема синтеза рассматриваемого мезо-замещенного комплекса BODIPY

Синтезированный борфторидный комплекс имеет перспективы для дальнейшего изучения его свойств в качестве флуоресцентного pH-сенсора.

Для этого были получены спектральные характеристики при титровании раствора, изучена зависимость интенсивности и положения пиков от pH, демонстрирующие обратимый отклик соединения на изменения pH-среды.

В настоящий момент синтезирован комплекс BODIPY с упомянутым ранее заместителем на основе 1H-пиррола, перспективами работы является анализ и сравнение свойств полученных комплексов.

Смешанно-лигандные металл-органические координационные полимеры
цинка и кадмия

Колеватов Д.С.^{1,2}, Трофимова О.Ю.², Пискунов А.В.^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

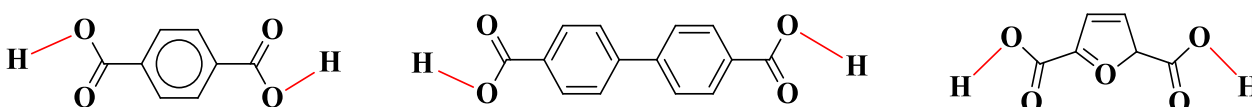
²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: kolevatikus.ex@gmail.com

Разработка способов химического конструирования новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) является актуальной задачей развития современной супрамолекулярной химии. Возможность направленного дизайна структур соединений открывает широкие перспективы получения многофункциональных материалов. МОКП обладают обширным набором свойств, обеспечивающих их потенциальное применение в различных сферах как фундаментальной, так и прикладной науки.

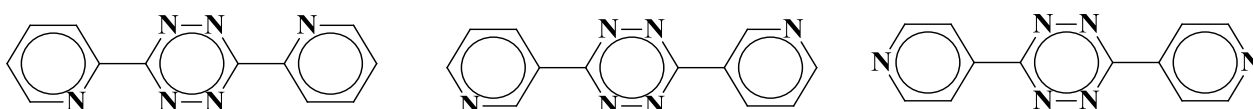
Основными лигандами, используемыми в качестве строительных блоков для создания МОКП, являются дикарбоновые кислоты (терефталевая, бифенил-4,4'-дикарбоновая, фурандикарбоновая и другие кислоты) (Схема 1).

Схема 1.



Введение дополнительных редокс-активных лигандов тетразинового типа (Схема 2) в МОКП расширяет свойства данных систем, а, следовательно, увеличивает возможности их применения.

Схема 2.



Методом двустадийного синтеза были получены различные смешанно-лигандные металл-органические координационные полимеры цинка и кадмия. На первой стадии реакции происходит координация нейтрального лиганда тетразинового типа на атом металла, а на второй - добавление раствора дикарбоновой кислоты приводит к медленному формированию МОКП. Структура полученных производных исследована методом РСА. Свойства МОКП изучены различными физико-химическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3

Синтез новых η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов циклических эфиров пирокатехина

Колесова А.С., Артёмов А.Н., Сазонова Е.В., Зайцева Ю.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: anyuta.colesova2016@yandex.ru

Гетероциклические производные пирокатехина представляют значительный интерес ввиду широкого распространения их в природе, а также благодаря их высокой биологической активности. Известно, что введение в эти соединения $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -групп способно существенно расширить область их применения. Использование хромтрикарбонильных комплексов в биомедицинских целях обусловлено наличием в их ИК-спектрах интенсивных полос поглощения $\text{C}\equiv\text{O}$, позволяющих проводить чувствительное детектирование даже в сложных биологических матрицах. В данной работе нами впервые представлены данные о возможности получения и исследования свойств и спектральных характеристик η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов циклических эфиров пирокатехина класса 1,3-бензодиоксола (5а-е) [1]. Реакции проводились в 2 стадии: в начале, пирокатехин переводился в гетероциклическое соединение (рис.1). Для этого использовалось два метода: реакция пирокатехина с дигалоидными органическими соединениями (2) и альдегидами (2'). Затем полученные соединения вступали в реакцию координации с $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (4) с образованием π -комплексов.

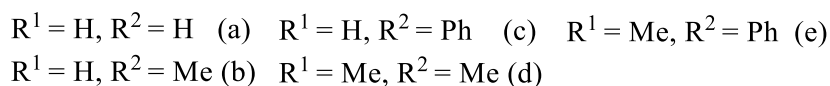
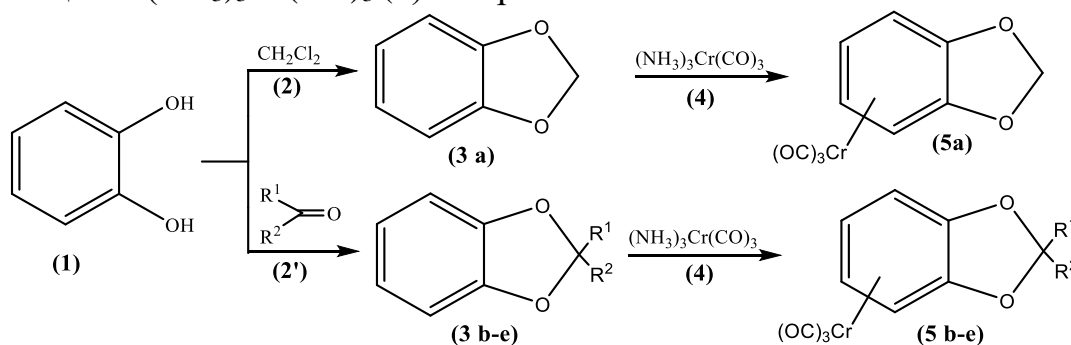


Рис. 1. Схема синтеза циклических эфиров пирокатехина и их π – комплексов.

Реакции проходят в мягких условиях. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-73-00128).

Список литературы

[1] Артёмов А.Н., Колесова А.С., Сазонова Е.В.// Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14. № 2. С. 98–107.

Пирролидин- и тетрагидропиридиновые производные 2,2'-битиофена в реакции Вильсмейера-Хаака

Колоколов С.Г., Юдашкин А.В.

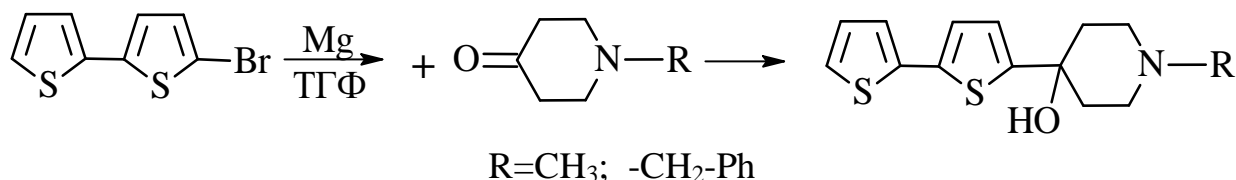
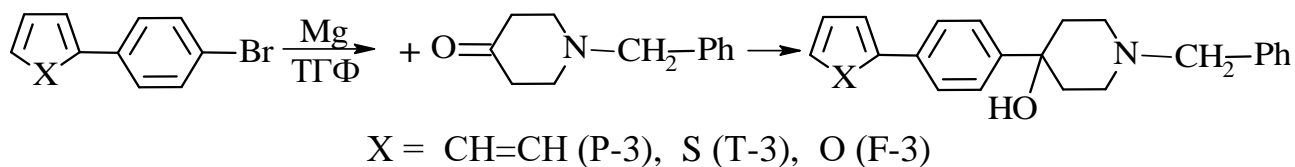
Самарский государственный технический университет,

Самара, Россия

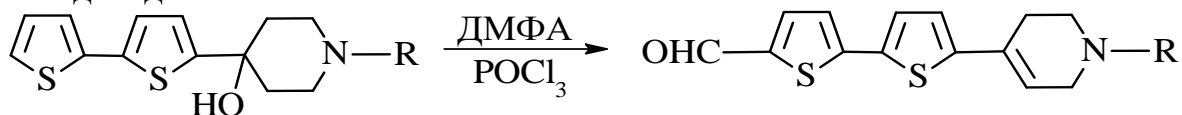
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Насыщенные пяти и шестичленные гетероциклические соединения пиперидина или пирролидина входят в структуру различных алкалоидов. Сочетание тетрагидропиридиновых или пирролидиновых фрагментов с гетероароматикой приводит к проявлению полезных свойств. Важным в процессе конструирования и изучения структура-свойства является метод прогнозирования биологической активности. Проведенный анализ методом PASS позволил оценить биоактивность направленного синтеза бигетарил-азаалицикл [1]. Отмечен антибактериальный характер действия и эффективность против бокового амиотрофического склероза (БАС).

Использование условий реакции Гриньяра позволило с высоким выходом синтезировать пирролидины Р-3, Т-3, F-3 и тетрагидропиридины БТ-1 и БТ-2:



Формилирование третичного спирта в условиях реакции Вильсмейера-Хаака сопровождается дегидратацией пиперидинового спирта с образованием селективно 5'-(1-бензил-1,2,3,6-тетрагидропиридил-4)-2,2'-битиофен-5-карбальдегид.



Тетрагидропиридин и синтезированный карбальдегид высвечиваются в голубой и зеленой областях видимого спектра с квантовым выходом до 0,5.

Список литературы

- [1] Sonya I., Palmer S., Mabie S., Cascaneli N. // J. Med. Chem. 1997. V.40, P.1932-1939.
 [2] Herbiva C. et all // Tetrahedron. 2009. V.65, P.2079-2086.

Синтез потенциальных ингибиторов карбоангидраз (СAs), обладающих противоопухолевой активностью

Комарова К.Ю., Виноградова Л.В., Лукин А.Ю.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
Москва, Россия

E-mail: kristinka-komarova.1999@mail.ru

Карбоангидразы (СAs) — большая семья металлоферментов цинка, которые катализируют обратимую гидратацию диоксида углерода. Гиперктивность различных изоформ карбоангидразы связана с развитием опухолевых заболеваний, что делает их терапевтической мишенью для лечения онкологии. Изоморфная селективность является одним из важнейших факторов при создании ингибиторов СAs. Нами была синтезирована серия новых веществ (схема 1), содержащих сульфонамидный фрагмент, и протестирована их противоопухолевая активность на клетках линии аденокарциномы лёгкого.

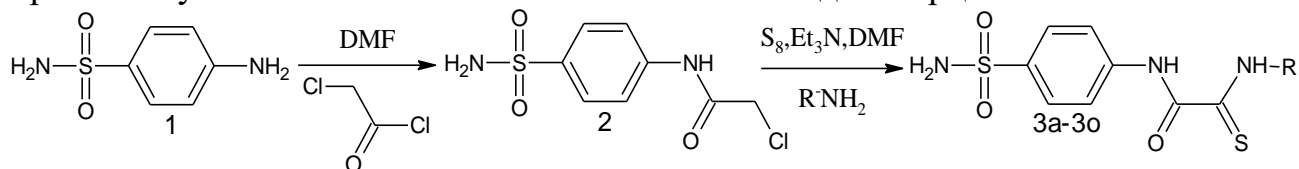


Схема 1.

3a		3c		3e		3g		3i		3n							
45%	45%	32%	45%	43%	33%	3b		3d		3f		3h		3m		3o	
82%	44%	43%	33%	31%	10%												

Структура соединений **3a-3o** подтверждена методами физико-химического анализа.

Скрининг цитотоксичности *in vitro* 12 потенциальных ингибиторов СА IX выявил соединение-лидер **3n**, обладающий наибольшей цитотоксичностью в комбинации с гефитинибом и высокой ингибиторной селективностью в отношении опухолеспецифических рекомбинантных изоформ СА IX и XII.

Таблица 1. Данные по ингибированию изоформ I, II, IX и XII СА человека соединением-лидером **3n**, в качестве референсного соединения использовался лекарственный препарат ацетазоламид (AAZ).

	K_i (нМ) ^a			
	hCA I	hCAII	hCAIX	hCA XII
3n	79.7	138.4	3.8	0.95
AAZ	250.0	12.5	25.0	5.7

Реакции нитрозильного комплекса железа с 3,4-дихлортиофенолилом с бычьим сывороточным альбумином

Кормухина А.Ю.^{1,2}, Покидова О.В.², Санина Н.А.^{1,2,3}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

³Московский государственный областной университет, Мытищи, Россия
E-mail: alex.kormukhina2015@yandex.ru

Одним из важнейших достижений современной науки является *открытие* физиологического действия эндогенной молекулы монооксида азота (NO), которой в конце прошлого столетия присудили звание «Молекулы года». Было установлено, что NO является полифункциональным агентом биорегуляции разнообразных физиологических процессов. При этом в процессах хранения и транспорта NO важную роль играют как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные, связанные с белком, нитрозильные комплексы железа (НКЖ). В связи с этим разработана и дальнейшее исследование их синтетических аналогов, низкомолекулярных НКЖ с функциональными серосодержащими лигандами, является активно развивающимся направлением современной медицины и биохимии [1].

В ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии был синтезирован $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{NO})_4]$ (далее комплекс **1**), представляющий собой биядерный нитрозильный комплекс железа с 3,4-дихлортиофенильными лигандами. Согласно литературным данным [2], НКЖ в условиях *in vivo* будут взаимодействовать со множеством мишеней: с тиол- и гем-содержащими белками, а также с низкомолекулярными тиолами. В работе [3] установлено, большая часть НКЖ *in vivo* связывается с альбумином. Поэтому в настоящей работе было рассмотрено влияние альбумина на распад комплекса **1**.

Методом УФ-спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии изучено взаимодействие комплекса **1** с белком, рассчитаны константа Штерна-Фольмера и радиус Фёрстера. По кинетике накопления нитрит-ионов с помощью реакции Грисса была оценена NO-донорная активность изучаемого комплекса.

Таким образом, альбумин может активно участвовать в биотрансформации комплекса **1**, влиять на процесс распада и тем самым модулировать его свойства в качестве потенциальных лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, <https://rscf.ru/project/22-73-10049/>.

Список литературы

- [1] Pecto D.C., *et.al.* // Molecular Pharmaceutics. 2019. V. 16. P. 3178–3187.
- [2] Lewandowska H., *et.al.* // Dalton Transaction. 2011. V. 40. P. 8273–8289.
- [3] Shumaev K.B., *et.al.* // Methods in Enzymology. 2008. V. 436. p. 445–461.

БисАмиды имидазол-4,5-дикарбоновых кислот

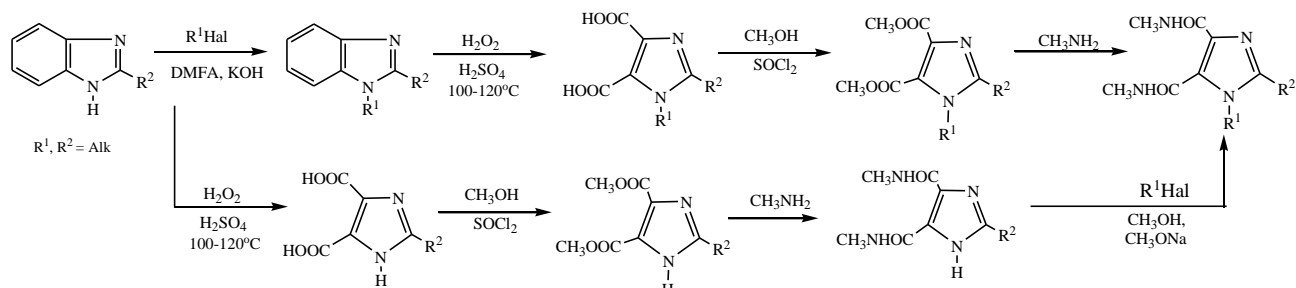
Кропачева П.П.¹, Брусина М.А.^{1,2}¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия²Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: p.kropacheva99@mail.ru

Одним из важнейших с медицинской точки зрения подтипов рецепторов системы возбуждающих аминокислот являются NMDA-рецепторы. Поиск новых лигандов NMDA-рецепторов не утрачивает своей актуальности, поскольку проблема мягкого регулирования функционирования этих рецепторов не решена. А используемые в клинической практике препараты обладают существенными побочными эффектами.

Алкилзамещённые производные имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (4,5-ИДК) являются лигандами узнающего сайта NMDA-рецепторов, что подтверждено *in vitro* и *in vivo* исследованиями [1]. Однако, как все полярные соединения, 4,5-ИДК преодолевает ГЭБ только в очень высоких концентрациях. Поэтому необходимо создание пролекарств для доставки 4,5-ИДК в ЦНС. Одним из способов доставки является использование в качестве пролекарств соответствующих амидов. В ЦНС амиды подвергаются ферментативному гидролизу до соответствующих кислот гидролазой амидов жирных кислот (ФААН) [2].

Согласно имеющимся данным, наибольший интерес среди производных 4,5-ИДК представляют 1,2-диалкилзамещённые 4,5-ИДК. Поэтому необходима в первую очередь разработка препаративного метода получения бисамидов-1,2-диалкил-4,5-ИДК. Процесс является многостадийным и может осуществляться двумя путями. При этом стоит учитывать возможность образования моноамидов 4,5-ИДК в качестве побочного продукта. Выбор оптимального пути и условий получения бисамидов 4,5-ИДК также зависит от размера радикалов.



Работа выполнена по госзаданию № 075-01135-22-00 Минобрнауки России.

Список литературы

- [1] Ефремов О.М., Александрова И.Я. и др. // Эксперим. клин. фармакол. 2005. Т.68. С.7-9.
 [2] Ferrara S. // J. Med. Chem. 2020. Vol. 63. P. 9742-9751.

N-Оксильные радикалы в селективных реакциях окислительной CН-функционализации

Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Шевченко М.И., Ластовко А.В.,
Лапшин Д.А., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.

E-mail: krylovigor@yandex.ru

Окислительная CН-функционализация органических молекул, т.е. введение функциональных групп в органические субстраты в результате окислительного разрыва связей C–H, является одним из важных направлений развития современной методологии органического синтеза. Эти процессы позволяют минимизировать количество стадий синтеза и отходов за счет прямого введения целевых функциональных групп в доступные исходные молекулы. N-оксильные радикалы занимают особое место в органической химии благодаря выдающейся стабильности радикального фрагмента NO и большому разнообразию структур и свойств таких радикалов [1]. Доклад посвящен электронодефицитным N-оксильным радикалам, обладающим уникальным сочетанием относительной стабильности к самораспаду с высокой активностью в CН-функционализации органических субстратов. В зависимости от условий реакции N-оксильные радикалы служат редокс-органокатализаторами [2,3] или совмещают каталитическую функцию с ролью реагента для окислительного сочетания [4–8].

Работа ведется при поддержке РФФ (грант 21-13-00205).

Список литературы

- [1] Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Терентьев А.О. и др. // Успехи химии. 2022. Т. 91, RCR5025.
- [2] Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Lapshin D.A., Terent'ev A.O. // Beilstein J. Org. Chem. 2022. V. 18, P. 1672–1695.
- [3] Krylov I.B., Lopat'eva E.R., Subbotina I.R., *et al.* // Chin. J. Catal. 2021. V. 42, P. 1700–1711.
- [4] Лопатьева Е.Р., Кузьмин И.В., Сучков С.В., Терентьев А.О. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 504. С. 5–12.
- [5] Budnikov A.S., Lopat'eva E.R., Krylov I.B., *et al.* // J. Agric. Food Chem. 2022. V. 70. P. 4572–4581.
- [6] Krylov I.B., Paveliev S.A., Budnikov A.S., *et al.* // Synthesis. 2022. V. 54. P. 506–516.
- [7] Budnikov A.S., Krylov I.B., Lastovko A.V., *et al.* // Org. Biomol. Chem. 2021. V. 19. P. 7581–7586.
- [8] Budnikov A.S., Krylov I.B., Kuzmin I.V., *et al.* // Org. Chem. Front. 2023. DOI 10.1039.D2QO01649D.

Редокс-активный силилен в реакциях с галогеналканами и алкинами

Крюченкова А.А., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия.

E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Силилены – чрезвычайно реакционноспособные соединения за счет наличия атома кремния в низкой степени окисления 2+. Для стабилизации таких соединений существует ряд подходов. Основной подход нашей группы заключается в использовании редокс-активного лиганда dpp-bian (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) [1], который может стабилизировать элементы в низких степенях окисления за счет объёмных заместителей, а с другой стороны может включать их в сопряжённую диазациеновую систему.

Реакция [(dpp-bian)Si] с галогеналканами протекает путем образования продуктов 2-х электронного окислительного присоединения, подобно переходным металлам, в то время как с алкинами образуются продукты [2+2] и [4+2] циклоприсоединения.

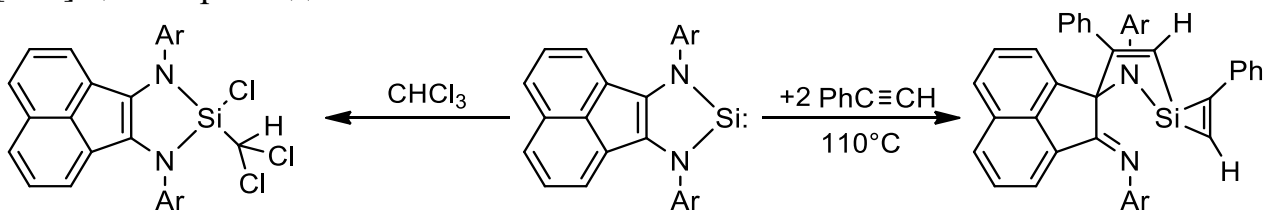


Рис. 1. Реакция [(dpp-bian)Si] с PhC≡CH и CHCl₃

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20153.

Список литературы

- [1] Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Khvoynova N.M., Cherkasov A.V. // Russian Chemical Bulletin. 2013. Т. 62. С. 2454-2461.

Исследование механизма реакции иминиевых солей с производными стирола как новый метод получения α,β -ненасыщенных альдегидов

Кудряшова Е.С., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: katyachurkina@mail.ru

Разработан метод синтеза 2-бензилакрилальдегида из стирола с помощью аминотетраметилирующих агентов. Путем оптимизации были подобраны следующие условия реакции (рис.1.):

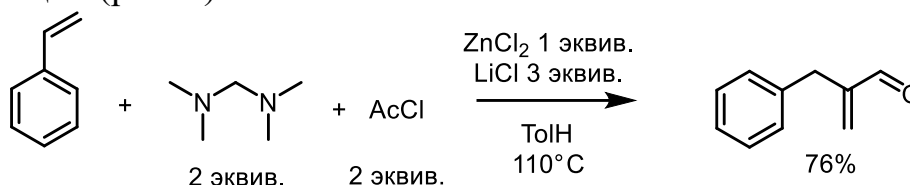
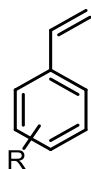


Рис.1.

Методика была опробована на различных субстратах – производных стирола, а также была проверена толерантность условий реакции к различным защитным группам (табл. 1):

Таблица 1. Реакция на замещенных стиролах.



R	Yield, %	R	Yield, %	R	Yield, %
4-Cl	76	3-NO ₂	-	2-Me	71
4-Br	70	4-OAc	70	4-OH	-
4-F	71	4-NMe ₂	-	4-OBn	60
4-OMe	61	4-NH ₂	-	4-OTBDPS	54
4-OBu ^t	33	4-Me	68	4-NHBoc	-
3,4,5-OMe	65	4-Bu ^t	86	4-NHFmoc	35

В целях установления предполагаемого механизма были проведены реакции с полностью замещенным дейтериями N,N,N',N' -тетраметилметиленадиамином, а также проведены расчеты методом DFT.

Структура α,β -ненасыщенного альдегида является распространенным строительным фрагментом, поэтому данная реакция может быть использована для создания новых методов синтеза известных соединений с биологической активностью.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2021-014).

Синтез и изучение оптических свойств
арилгидразоноциклопентадиеновых красителей различной замещенности

Кузнецова А.Н.^{1,2}, Трайнов К.П.¹, Белый А.Ю.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва,
Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: kuznetsovaan@ty.msu.ru

Донор-π-акцепторные (D-π-A) молекулы давно зарекомендовали себя как перспективные соединения для разработки различных оптоэлектронных устройств. Одними из интересных представителей данного класса являются арилгидразоноциклопентадиены, так как представляют собой крайне поляризованные молекулы за счет наличия проароматического фрагмента. Однако оптические свойства подобных хромофоров и зависимость этих свойств от природы заместителей почти не изучены, за исключением редких примеров.

В настоящей работе был получен ряд арилгидразоноциклопентадиенов **1a-d**, **2a-d** и **3a-d** с различными заместителями как в пятичленном, так и в шестичленном кольце (рис. 1).

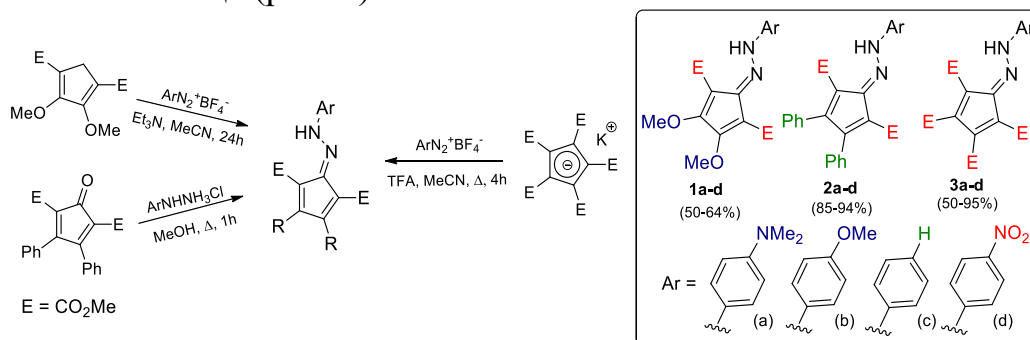


Рис. 1. Синтез арилгидразоноциклопентадиенов различной замещенности.

Для полученных соединений были зарегистрированы спектры поглощения их растворов, в том числе при различных значениях pH. Показано, что оптические свойства данных соединений имеют pH-зависимый характер, а направление и величина сдвига спектра поглощения при изменении pH обусловлено характером заместителей. Полученные данные также подтверждены квантово-химическими расчетами.

Также было необходимо установить зависимость между сдвигом спектра поглощения и типом сочленения хромофоров с разными проароматическими акцепторами и модельным донором. Красный сдвиг максимумов поглощения наблюдается в ряду алкилиден-гидразинилиден-гетероалкилиден (рис. 2).

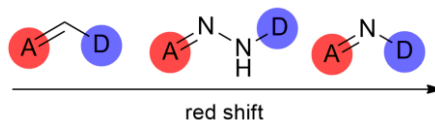


Рис. 2. Направление сдвига спектра поглощения и тип сочленения.

Синтез и фотофизические свойства фоторасщепляемых конъюгатов на основе синтетического порфирина и *транс*-комбретастина А4 для комбинированной терапии опухолевых заболеваний

Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Крылова Л.В., Федоров А.Ю.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород
 E-mail: kuzmina.ns2014@gmail.com

Синтезированы гибридные фотоактивные конъюгаты, содержащие в своем составе фотосенсибилизатор на основе синтетического порфирина (Ps), линкер, терапевтического агента (*транс*-комбретастина (*E*-CA-4), а также углеводные фрагменты [1]. Фоторасщепляемый *o*-нитробензильный линкер связывает лекарственный препарат в неактивной форме и высвобождает его при облучении светом (рис.1.). Малотоксичный *транс*-комбретастин А4 способен фотоизомеризоваться в клинически активную *цис*-форму, что позволит увеличить токсичность конъюгатов в 1000 раз [2].

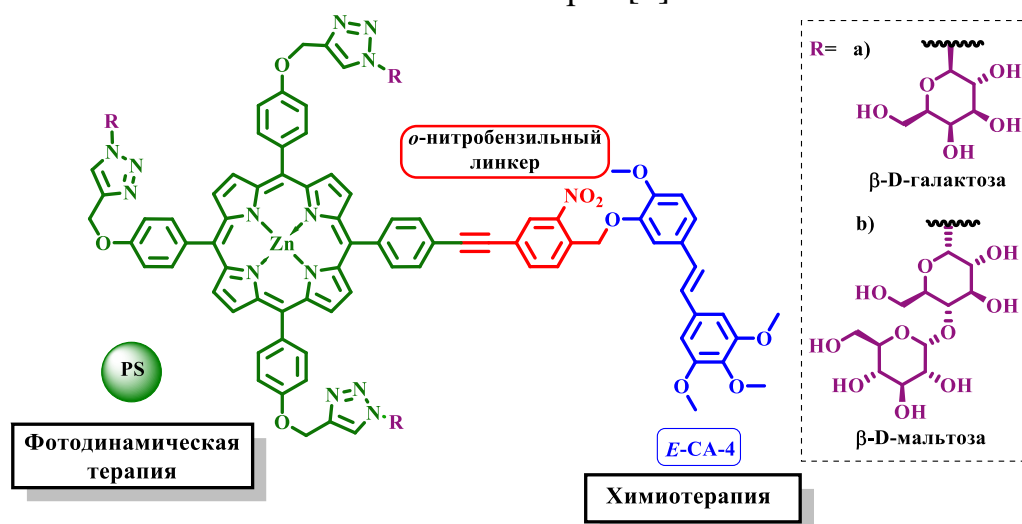


Рис.1.

Для итоговых конъюгатов были зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции, а также определен квантовый выход синглетного кислорода. Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10230).

Список литературы

[1] Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Maleev A.A., *et al.* // Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. 2022. V. 433. P. 114138.
 [2] Scherer K. M., Bisby R. H., Botchway S. W., *et al.* // Journal of Biomedical Optics. 2015. V. 20(5). P. 051004-1 – 051004-6.

Получение новых 2-(дицианометилден)-3,7-дiazаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрилов

Курскова А.О.¹, Фролов К.А.^{1,2}, Доценко В.В.³, Кривоколыско С.Г.^{1,2}

¹Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск

²Луганский государственный медицинский университет им. Святителя Луки, Луганск

³Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: kursanna120293@gmail.com

Димер малонитрилла, является одним из важнейших исходных реагентов в ходе получения замещенных гетероциклических систем [1].

Так, нами изучена реакционная способность соединения **1**, полученного на основе димера малонитрилла [2], в условиях реакции Манниха. В его структуре есть нескольких активных центров, С³ и С⁵ пиридинового цикла, эндо- и экзоциклические атомы азота, делающие перспективно-возможным проведение таких реакций [2-4].

В ходе реакции аминотетирования соединения **1**, при взаимодействии с избытком НСНО, 2 экв. первичного амина в различных спиртах были получены производные 2-(дицианометилден)-3,7-дiazаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрилла **2** и **3** (Рис. 1).

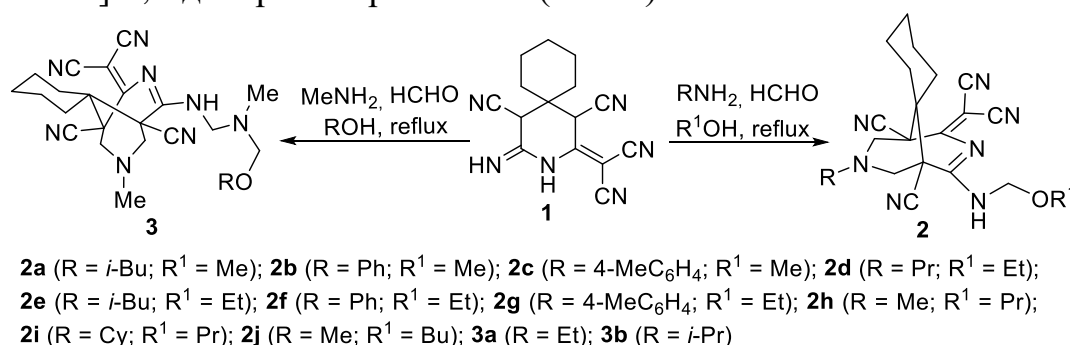


Рис. 1. Получение 2-(дицианометилден)-3,7-дiazаспиро[бицикло[3.3.1]нон-3-ен-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрилов.

Строение полученных продуктов доказано с привлечением разнообразных методов ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C, ИК-спектрофотометрии и элементного анализа, РСА.

Список литературы

- [1] Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Semenova A.M. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2018. Vol. 54. № 11. P. 989-1019.
 [2] Kurskova A.O., Dotsenko V.V., Frolov K.A., *et al.* // Russian Journal of General Chemistry. 2021. Vol. 91. № 6. P. 971-984.
 [3] Dotsenko V.V., Chigorina E.A., Krivokolysko S.G. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2017. Vol. 53. № 5. P. 626-628.
 [4] Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2003. Vol. 52. № 4. P. 969-977.

Синтез ди- и тетрабромпроизводных 1,5- и 2,5-дивинилтетразолов

Леонков Д.А.¹, Копачев Д.Г.¹, Зураев А.В.^{1,2}, Вербилко К.М.¹

¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,

Минск, Беларусь

E-mail: leonkov.danila@yandex.ru

Разработка эффективных методов получения пятичленных гетероциклов ряда тетразола и триазола, проявляющих биологическую активность широкого спектра, представляет собой важную синтетическую задачу. В настоящее время, одним из удобных методов их получения является реакция [3+2] Хьюзеновского циклоприсоединения.

В данной работе предложен способ получения ди- и тетрабромсодержащих производных 5-этинил-1H-тетразола (Рис. 1). Так, 1,5- и 2,5-дивинилтетразолы (II и III) получали из 5-винилтетразола (I) согласно методике [1]. Отметим, что в ходе синтеза гидрохинон был заменен на ионол по причине сложностей препаративной очистки полученной смеси изомеров, а также выделения изомеров в индивидуальном состоянии.

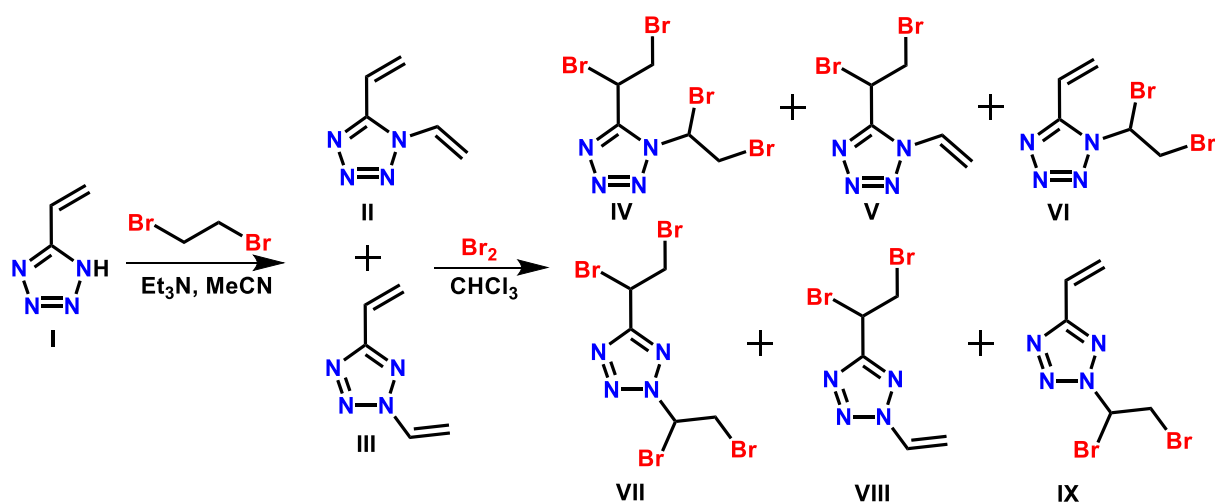


Рис. 1. Схема синтеза ди- и тетрабромпроизводных 1,5- и 2,5-дивинилтетразолов

Далее к смеси соединений II и III в CHCl₃ по каплям добавляли раствор Br₂ в CHCl₃. По окончании реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, смесь продуктов разделяли методом колоночной хроматографии. Строение полученных соединений (IV-IX) подтверждено методами ИК- и ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

[1] Aleshunin P.A., Dmitrieva U.N., Ostrovskii V.A. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2011. V. 47, No. 12. P. 1882–1888.

Синтез бис-β-дикетонов на основе дибутилсебацината и дибутилмалеината

Лисицына Е.А., Тупиков А.С.

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

E-mail: trfr1405@yandex.ru

Постоянно растущий интерес исследователей к β-дикетонам объясняется доступностью, стабильностью и зачастую уникальностью свойств данных соединений. Их повышенная реакционная способность позволяет создавать разнообразные по своему строению органические соединения, которые находят применение во множестве областей. Способность β-дикетонов к хелатообразованию обуславливает получение на их основе металлокомплексов, обладающих хорошими люминесцентными свойствами [1]. Такие соединения находят широкое применение в медицинской диагностике, при изготовлении устройств OLED, лазеров, а также телекоммуникационных оптических усилителей. Для повышения эффективности люминесценции в качестве лигандов используют ди- и полифункциональные β-дикетоны, так как в этом случае увеличивается квантовый выход флуоресценции за счет увеличения количества эмиссионных центров.

В данной работе приведены методы синтеза дифункциональных β-дикетонов на основе дибутилсебацината и дибутилмалеината. В основе синтеза лежит сложноэфирная конденсация Кляйзена, общий вид которой представлен на рисунке (рис. 1). Суть реакции заключается во взаимодействии сложного эфира с кетоном в присутствии конденсирующего агента [2].

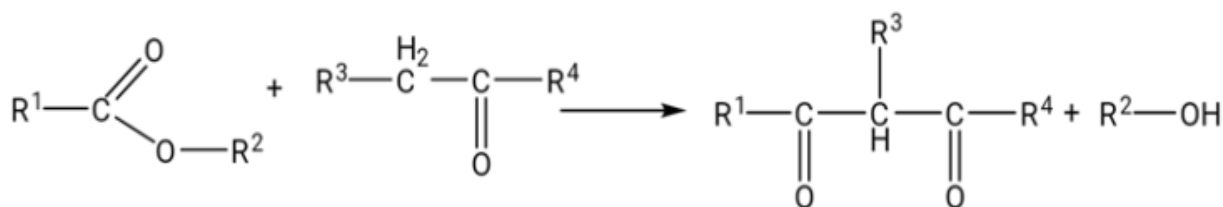


Рис. 1. Общий вид сложноэфирной конденсации Кляйзена

Также посредством спектроскопии ЯМР и дифференциальной сканирующей калориметрии были исследованы структура и ряд свойств полученных соединений.

Список литературы

- [1] Nehra K., *et al.* // Journal of Molecular Structure. 2022. V. 1249. P. 1-24
 [2] Шокова Э.А., Ким Дж.К., Ковалев В.В. // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. № 6. 773-847 с.

Синтез и биологическая активность
N-функционализированных фосфонатов

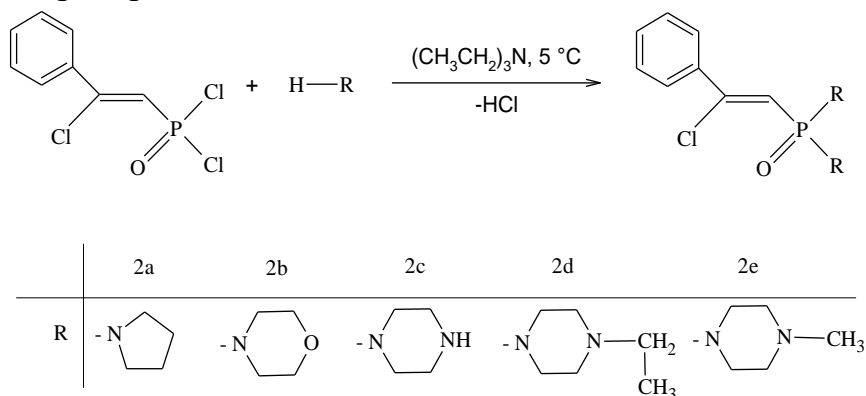
Лобова А.М.¹, Егорова А.В.^{1,2}, Маньшина А.А.³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технологический университет), Санкт-Петербург, Россия.

²Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр (ФИЦ РАН),
Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: anlby9500@mail.ru

В настоящее время в России стремительно развивается производство новых лекарственных препаратов на основе фосфорных соединений, применяемых с лечебной заболеваний, сопровождающихся угнетением нервной деятельности (например, болезнь Альцгеймера). Поэтому спрос фундаментальной науки и медицины к поиску новых фосфорных соединений, которые будут иметь высокую биологическую активность и применяться для лечения нейродегенеративных расстройств высокий. В ходе работы осуществлен новый селективный синтез N-функционализированных фосфонатов с количественным выходом. Получен ряд ранее не описанных $\{(Z)\text{-}2\text{-хлоро-}2\text{-фенилэтинил}\}\text{фосфорил}\}$ ди аминов. Протекание реакции контролировали по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P , а структуру полученных соединений устанавливали на ядрах ^1H , ^{13}C . Представленные ниже циклические амины были выбраны из-за своего широкого распространения, как в природе, так и в лекарственных препаратах нового поколения.



Проведенные биологические исследования по ингибированию представителя класса ферментов холинэстераз – бутирилхолинэстеразы, свидетельствуют, что полученные соединения являются сильными ингибиторами холинэстеразы. И значение ингибирования не изменяется по прошествии нескольких недель.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ 22-13-00082.

Гетерогенный фотокатализ в новом свете: применение TiO_2 для селективных органических превращений при облучении синим светом

Лопатьева Е.Р., Крылов И.Б., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: elena.lopatyeva@gmail.com

Современная фотохимия – это надежный инструмент органического синтеза. Она позволяет в мягких условиях генерировать высокоактивные интермедиаты с уникальной реакционной способностью, не достижимой другими методами. Развитие фотокатализа открыло возможность вовлекать в фотохимические превращения и те молекулы, которые сами не поглощают видимый свет. В настоящее время существует два типа фотокатализаторов: гомогенные и гетерогенные. Гомогенные фотокатализаторы широко применяются в синтезе, однако они отличаются высокой стоимостью и часто остаются в продуктах реакции. В то же время гетерогенные фотокатализаторы по своей природе являются идеальными инструментами зеленой химии: они доступны, нетоксичны, их легко отделить от продуктов и повторно использовать. Однако препятствием на пути их внедрения в практику органического синтеза является низкая активность в видимом свете, из-за чего для их использования требуются дорогие УФ-лампы и кварцевое стекло. Нами был разработан подход к сенсбилизации одного из наиболее эффективных УФ-активных гетерогенных фотокатализаторов, TiO_2 , в видимом свете. При смешении TiO_2 и N-гидроксифталимида (NHPI), двух бесцветных компонентов, появляется поглощение в видимой области спектра.

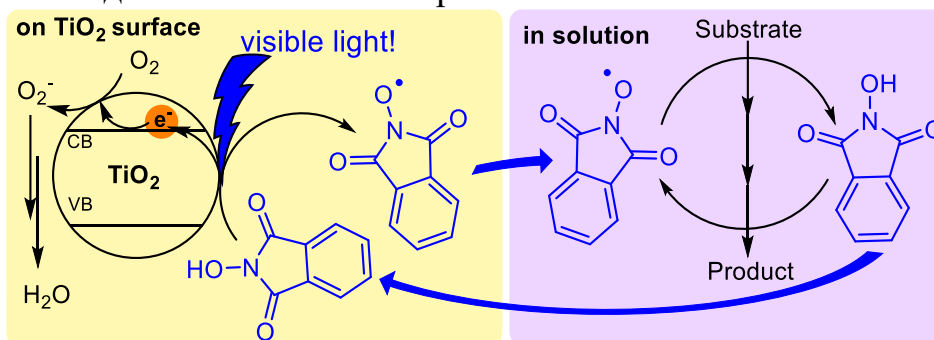


Рис.1. Механизм действия системы NHPI/ TiO_2

Нами была показано применение системы NHPI/ TiO_2 для селективных органических реакций, таких как синтез гидропероксидов и C-H-функционализация π -дефицитных аренов с созданием связи C–C. Ключевым фактором, обеспечивающим селективность в данных процессах, является органокаталитический процесс в растворе. Так, под действием света на поверхности TiO_2 генерируются фталимид-N-оксильные радикалы, которые диффундируют в раствор и расщепляют слабые связи C–H с образованием C-центрированных радикалов, которые вступают в целевые превращения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 21-13-00205).

Исследование процесса газофазной дегидратации глицерина в ацетол на мелкодисперсной металлической меди

Лунина Д.М.¹, Злобин С.Ю.¹, Есипович А.Л.^{1 2}

¹Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р. Е. Алексеева,
Дзержинск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: dariami.lun@mail.ru

На текущий момент укрепляется тенденция применения технологий «зелёной» химии, а именно переход к использованию возобновляемых источников сырья. Таким примером выступает побочный продукт производства биодизельного топлива — глицерин — доступная платформа для получения безграничного многообразия веществ с повышенной валовой стоимостью. В данной работе исследуется переработка глицерина, направленная на производство ацетола. Ацетол (гидроксиацетон) не проявляет токсичных свойств и является сырьём для текстильной, косметической, фармацевтической промышленности.

Исследовательская работа направлена на изучение процесса газофазной дегидратации глицерина с возможностью получения высокого выхода ацетола.

Синтез гидроксиацетона проводили на установке-термостате, в которой находятся испаритель и реактор. 20 % масс. водный раствор глицерина подавался со скоростью 12 мл/ч насосом в испаритель, откуда паровая фаза поступала в реактор, заполненный 1,5 г катализатора. В зону реакции также поступал N₂ со скоростью 120 мл/мин. Образующиеся газообразные продукты, содержащие ацетол, конденсировались и стекали в колбу-приёмник. Отбор пробы проводили каждый час и анализировали методами ВЭЖХ, ГХ и ГХ-МС.

Наиболее эффективный в данном процессе мелкодисперсный медный катализатор был получен по реакции ОВР при восстановлении раствора медного купороса боргидридом натрия в щелочной среде.

В его присутствии при 280 °С за 6 часов средняя конверсия глицерина составила 54,7 %, при селективности образования ацетола в 23,3 %. С селективностью 53,1 % образовывался пирувальдегид — прекурсор ацетола.

В газовой фазе именно металлическая медь ведёт к наилучшему выходу ацетола, поскольку её каталитическое действие в жёстких условиях обусловлено появлением не только целевого продукта, но и его прекурсора, гидрирование которого также приводит к ацетолу. Побочно в реакции образуются: акролеин, 1,2-пропиленгликоль и дигидроксиацетон.

Таким образом, выход ацетола складывается по результатам протекания двух параллельных маршрутов: дегидратации глицерина по концевой ОН-группе и его дегидрировании с последующими превращениями на металлическом центре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Нижегородской области (соглашение №316-06-16-35a/22 от 20.05.2022).

**Синтез, электрохимические и электрокаталитические свойства
5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина и его комплексов с цинком, кобальтом,
медью и железом**

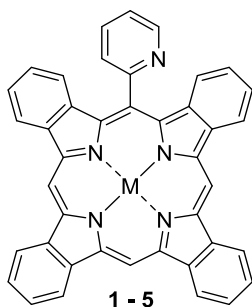
Майорова Е.И., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: lena.majorova.99@mail.ru

Тетрабензопорфирины представляют значительный интерес в плане практического использования в различных областях науки и техники. Разработка методов синтеза и исследование новых представителей этого класса соединений является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе представлен синтез новых 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина **1** и его комплексов с *d*-металлами (**2** – **5**), а также результаты исследований их электрохимических и электрокаталитических свойств.



M = 2H (**1**), Zn (**2**), Co (**3**), Cu (**4**), FeCl(III) (**5**)

Синтез комплексов осуществляли нагреванием смеси 3-(2-пиридил)иденфталимидина с фталимидом и ацетатом цинка с последующим хроматографическим выделением комплекса **2**. Деметаллированием последнего получен порфирин **1**, далее реакцией с солями металлов в ДМФА синтезированы соединения **3** – **5**. Строение соединений **1** – **5** подтверждали масс-спектрометрией, ¹H ЯМР, ИК- и электронной спектроскопией.

Исследования электрохимических и электрокаталитических свойств тетрабензопорфиринов **1** – **5** проводили методом циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов 0.5 ÷ –1.5 В в трехэлектродной ячейке. В качестве электролита использовался 0.1 Н раствор КОН. Измерения проводили в атмосфере аргона и при насыщении электролита кислородом.

Установлено, что максимальной каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода обладают комплексы кобальта и меди, наименьшую активность проявил комплекс цинка.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Синтез новых азидов и алкинов на основе классического каликс[4]арена со свободными гидроксигруппами и изучение физико-химических свойств соответствующих триазолпроизводных макроциклов

Макаров Е.Г.¹, Акйол К.И.¹, Исхакова З.Э.¹, Миронова Д.А.¹, Бурилов В.А.¹,
Исламов Д.Р.^{1,2}, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН,
Казань, Россия

Email: EgGMakarov@kpfu.ru

Каликс[4]арены представляют собой циклические макромолекулы, состоящие из четырех фенольных фрагментов, соединенных между собой метиленовыми группами. Макроциклы, содержащие азидные или алкинильные группы на верхнем и гидроксильные группы на нижнем ободе, перспективны в качестве синтетической платформы за счет возможности легкой модификации любыми функциональными фрагментами.

В результате данной работы была разработана методика получения тетраазид-производного каликс[4]арена **2**, содержащего свободные гидроксильные группы. Также были синтезированы новые ди- и тетраалкилсодержащие макроциклы с октильными заместителями на нижнем ободе **1** и **3**. На их основе с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения были получены различные каликсарен-арилтриазолы. Было изучено взаимодействие макроцикла **4** (рис.1) с молекулами различного строения; наиболее эффективное связывание наблюдалось с Эозином Н, ДНК тимуса теленка, а так же ионами ртути (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-10062.

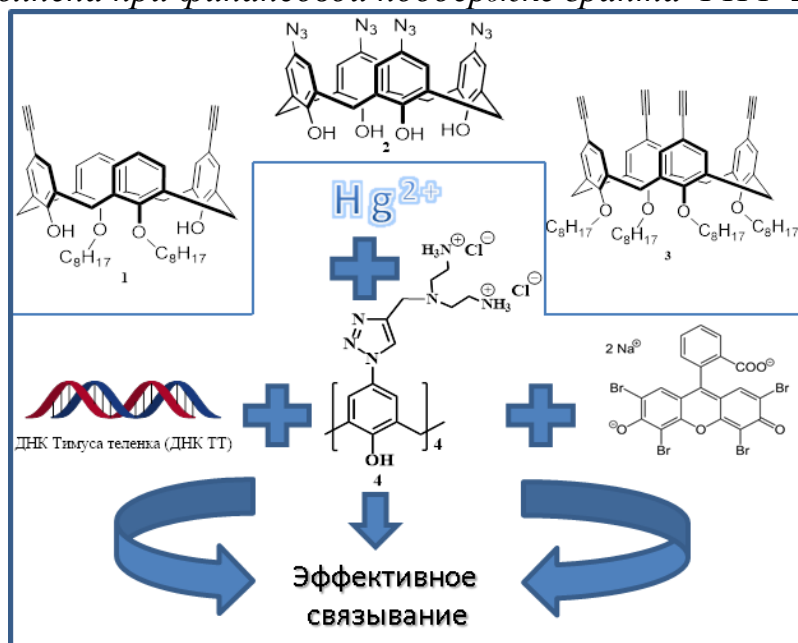


Рис. 1. Новые каликсарены **1-3** и связывание макроциклом **4** молекул различного строения

Диметиладипинилфуллерены и иминофенилгидразоны аценафтенхинона

Маркин Г.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю., Фукин Г.К., Куропатов В.А.,
Румянцев Р.В., Лопатин М.А., Беликов А.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: mag@iomc.ras.ru

Облучение C_{60} , диметиладипата (**1a**) и $Ph_2C=O$ (в мольном соотношении 1:320:79) в PhH дает 1-(1,6-диметокси-1,6-диоксогексан-2-ил)-1,2-дигидрофуллерен (**1b**), 1-(1,6-диметокси-1,6-диоксогексан-2-ил)-1,2-дигидрофуллерен (**1c**) и 1-((6-метокси-6-оксогексаноилокси)метил)-1,2-дигидрофуллерен (**1d**). Наиболее полярный **1b** отделен от **1c** и **1d** на силикагеле PhH. **1c** и **1d** разделены на силикагеле (PhH:гексан, 1:1), **1d** менее полярный. Химсдвиг протона $C_{60}H$ имеет наибольшее значение у **1b** (7.08 мд), затем **1d** (6.60) и **1c** (6.57) из-за акцепторной $C=O$ группы. Хиральность и низкая симметрия ведут к расщеплению сигналов метиленовых протонов в положениях 3 и 4 адипатного фрагмента (рис. 1). МИАН (**2a**) реагирует с фенилгидразином образуя по данным РСА (E)-2,6-диизопропил-N-((Z)-2-(2-фенилгидразоно)аценафтилен-1(2H)-илиден)анилин (**2b**). Сигнал гидразонового протона у **2b** находится в области слабого магнитного поля (14.27 мд, $CDCl_3$), что указывает на его кислотные свойства.

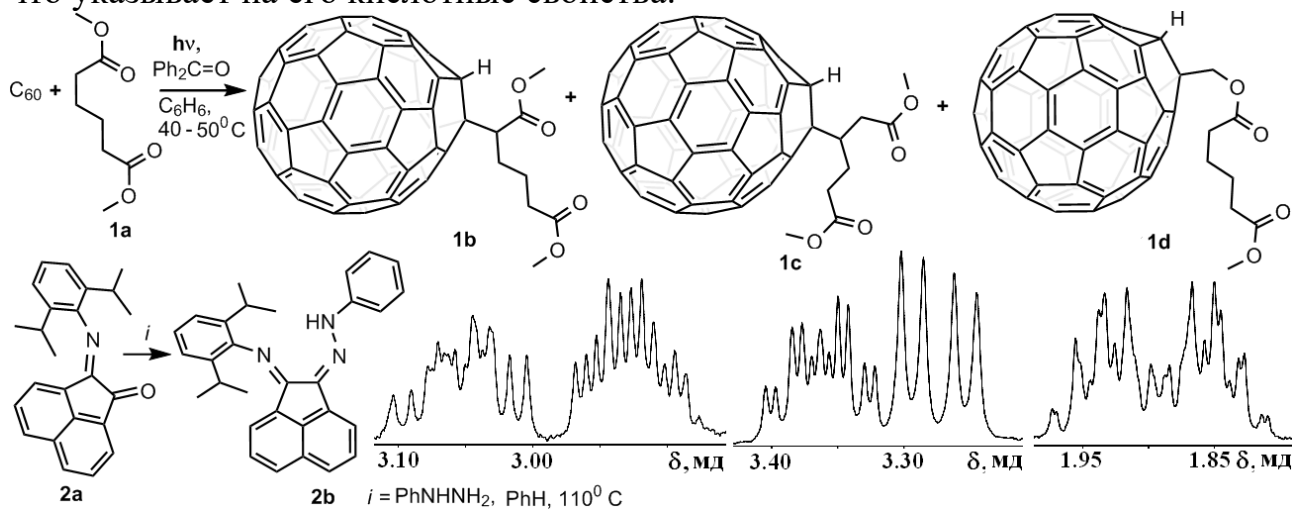


Рис. 1. Сигналы CH_2 протонов в положениях 3 и 4 адипатного фрагмента фуллерена **1b** (слева), **d** (справа) и CH_2 протонов в положении 4 адипатного фрагмента фуллерена **1c** (середина) в $CDCl_3$, получение гидразона **2b**.

РНФ (№ 23-23-00474), госзадание, «Аналитический центр ИМХ РАН»
грант «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры
центров коллективного пользования научным оборудованием» (RF----
2296.61321X0017, Номер Согл. 075-15-2021-670).

Восстановление 2,4-динитронафталин-1-ола

Матвеева Т.С.¹, Власова Ю.Н.¹, Устинов И.И.¹, Хлытин Н.В.²

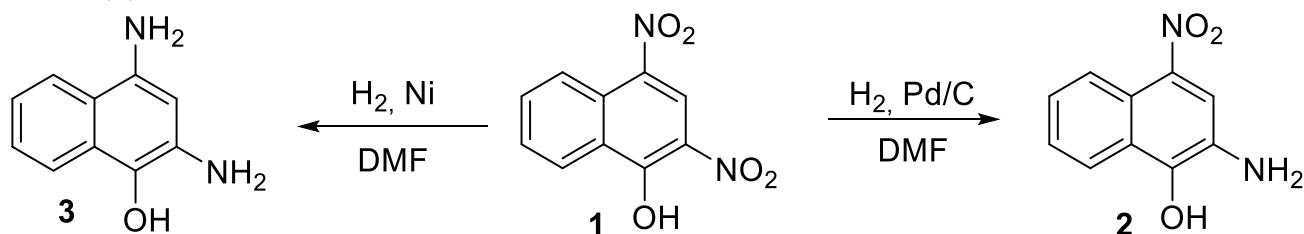
¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
Тула, Россия

²ООО «Тульская фармацевтическая фабрика», Тула, Россия
E-mail: yu290385@gmail.com

Наличие нитрогруппы в ароматическом кольце и последующее ее восстановление посредством реакции Зинина, открывает перспективные направления в области органического синтеза, производстве полимеров, красителей, пигментов, фармацевтических субстанций и других важных продуктов. В свою очередь присутствие гидроксильной группы в орто-положении к аминогруппе позволяет синтезировать различные N, O-гетероциклические системы. Поэтому целью настоящей работы было изучение селективного восстановления 2,4-динитронафталин-1-ола.

В ходе работы установлено, что применение традиционного восстановителя – Na₂S не приводит к желаемому результату. Ровно, как и использование хлорида олова, описанное в литературе. В результате экспериментов, с вышеуказанными восстановителями нами было выделено из реакционной смеси 30% и более исходного соединения и смесь продуктов неполного восстановления. В связи с вышесказанным, была предпринята попытка осуществить восстановление исходного соединения молекулярным водородом. Реакцию проводили в установке для каталитического гидрирования, состоящей из реактора, снабженного рубашкой, а также кранами для подачи газа, шейкера и газовой бюретки.

Восстановление 2,4-динитронафталин-1-ола (**1**) на катализаторе, состоящем из углеродного носителя и нанесенного на него полигидроксикомплекса палладия (ПГК) в среде диметилформамида при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C привело к образованию 2-амино-4-нитронафталин-1-ола (**2**):



В результате восстановления 2,4-динитронафталин-1-ола (**1**) на никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C был получен продукт полного восстановления 2,4-диаминонафталин-1-ол (**3**).

Контроль за ходом реакции осуществляли по количеству затраченного водорода. Выход целевого продукта (**2**) составил 58%.

Водорастворимые наноструктурированные системы на основе парациклофанов и тетразолсодержащих полимеров в качестве систем доставки лекарств

Махмутова Л.И.¹, Шурпик Д.Н.¹, Стойков И.И.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Казань, Россия

E-mail: lays_9393@mail.ru

В последние годы фармацевтическая промышленность проявляет все больший интерес к разработке наносистем применимых для лечения различных заболеваний. Основной задачей подобных соединений является защита лекарственного средства от преждевременной биотрансформации и его транспортировка в очаг заболевания. Принцип действия наносистем основан на инкапсуляции лекарств в биосовместимые матрицы. Водорастворимые полимерные системы занимают особое место среди таких систем доставки лекарств.

В данной работе предложена новая стимул-чувствительная наносистема на основе деказамещенных макроциклических структур — пиллар[5]аренов и тетразолсодержащих полимеров. Показана способность пиллар[5]арена, содержащего третичные аминогруппы, образовывать комплекс включения с красителем флуоресцеином и тетразольными фрагментами полимера. Методами ДРС и СЭМ было установлено, что тройная система пиллар[5]арен/флуоресцеин/полимер образует в водных растворах сферические ассоциаты со средним диаметром 69 нм. Согласно данным флуоресцентной спектроскопии при переходе от нейтрального рН 7 к кислому (рН = 5) наблюдается резкое разгорание флуоресценции в системе пиллар[5]арен/флуоресцеин/полимер, свидетельствующее о высвобождении красителя при разрушении ассоциатов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10166.

Регистрация ЯМР и масс-спектров проводилась за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Получение алкил-бис-имидазол-4,5-дикарбоновых кислот

Меньшиков М.А.¹, Брусина М.А.^{1,2}

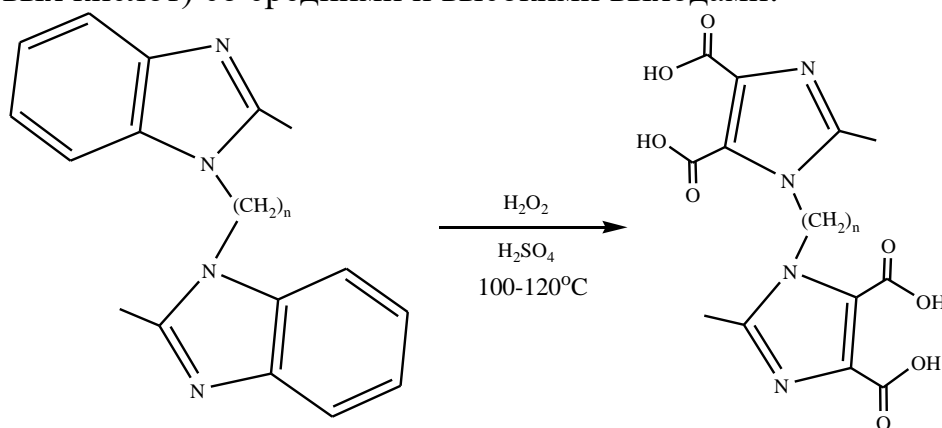
¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Max.menshikov@outlook.com

Интерес к получению алкил-бис-имидазол-4,5-дикарбоновых кислот (бис-4,5-ИДК) обусловлен возможностями их применения при создании координационных полимеров с выраженными флуоресцентными свойствами, способных найти применение в таких областях, как фотокатализ, биовизуализация, нелинейной оптике и др. [1]

Однако, несмотря на широкие возможности их практического применения, в настоящее время описаны только единичные представители ряда бис-4,5-ИДК [1]. Это связано, по всей видимости, с отсутствием простого метода синтеза, который позволил бы получать бис-4,5-ИДК с широким набором заместителей в положениях 1,1'- и 2,2'-. В настоящее время бис-4,5-ИДК получают алкилированием имидазол-4,5-дикарбонитрила алкилдигалогенидами с последующим щелочным гидролизом. И, если последние стадии протекают с достаточно высоким выходом, то получение 2-замещенных имидазол-4,5-дикарбонитрилов вызывает затруднение. Поэтому представляет интерес разработка нового метода получения бис-4,5-ИДК.

Известно, что окисление замещенных бензимидазолов пероксидом водорода в среде концентрированной серной кислоты позволяет получать 1-, 2-моно и 1,2-дизамещенных 4,5-ИДК с представительным набором заместителей. Поэтому нами было проведено окисление 1,1'-(алкилдиил)бис(2-метилбензимидазолов) пероксидом водорода и показано, что реакция приводит к образованию целевых 1,1'-(алкилдиил)бис(2-метилимидазол-4,5-дикарбоновых кислот) со средними и высокими выходами.



Таким образом, показано, что окисление бис-бензимидазолов пероксидом водорода является новым способом получения алкил-бис-4,5-ИДК.

Работа выполнена по госзаданию № 075-01135-22-00 Минобрнауки России.

Исследование процессов распределения новых потенциальных нейропротекторов ряда 1,2,4-тиадиазола в модельных биологических средах

Московцева Е.Д.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: zhirowaekaterina@yandex.ru

В последние годы производные 1,2,4-тиадиазолы привлекают внимание ученых, благодаря биологической активности, которая позволяет рассматривать их как перспективные соединения для разработки потенциальных лекарственных препаратов, для лечения нейродегенеративных расстройств, приводящие к деменции. Наиболее распространенной формой деменции является болезнь Альцгеймера (БА). В качестве объектов исследования в данной работе были использованы 5 новых производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-1,2,4-тиадиазола, обладающие нейропротекторным действием (Рис. 1).

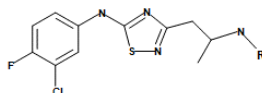


Рис. 1. Структурная формула исследованных производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-1,2,4-тиадиазолов I – II (R: циклопропан - (I); метилфенил - (II))

Ключевым физико-химическим параметром для отбора соединений-лидеров для дорогостоящих *in vivo* тестов на стадии *in vitro* является липофильность. Данная работа посвящена изучению процессов распределения этих соединений в двухфазных системах октанол/буфер pH 7.4 и гексан/буфер pH 7.4, моделирующих липидные мембраны и гематоэнцефалический барьер.

Классическим методом изотермического насыщения получены температурные зависимости коэффициента распределения изученных веществ в системах октанол/буфер pH 7.4 и гексан/буфер pH 7.4. Установлено, что для производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-1,2,4-тиадиазола в системе октанол/буфер pH 7.4 величины $\log K_{o/b}$ веществ при температуре 298 К изменяются от 0.45 до 3.39. Согласно фармакопейным стандартам, для соединений с такими величинами коэффициентов распределения существует хороший баланс растворимости и мембранной проницаемости. Замена октанола на гексан в двухфазной системе приводит к отрицательным значениям коэффициентов распределения в интервале от -2.25 до -0.05. Полученный результат объясняется тем, что в отличие от октанола гексан способен только к Ван-дер-Ваальсовым межмолекулярным взаимодействиям, что понижает растворимость веществ в этом растворителе. Для предсказания проницаемости через гематоэнцефалический барьер был рассчитан параметр $\Delta \log K_{o/h}$. Согласно правилу, оптимальные для преодоления барьера кровь/мозг $\Delta \log K_{o/h}$ должны быть меньше двух единиц. Такому критерию удовлетворяет соединение I. Следовательно, данный факт позволяет рекомендовать его как «соединение-лидер» для дальнейших исследований.

Синтез 2,2-диалкил-4-метилен-1,3-диоксоланов

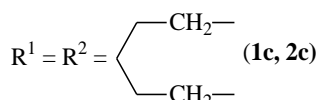
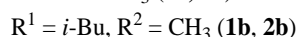
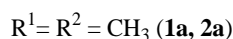
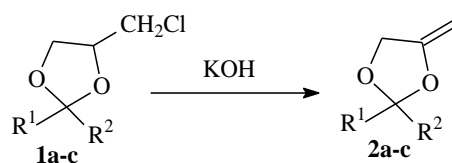
Мусин А.И., Джумаев Ш.Ш., Воинов В.А., Салимгареева Л.А., Борисова Ю.Г.,
Раскильдина Г.З.

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет,
Уфа, Россия

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

В продолжение ранее описанных работ [1-3] было выполнено дегидрохлорирование 2,2-диалкил-4-хлорметил-1,3-диоксоланов **1a-c**. Исходные 2,2-диалкил-4-хлорметил-1,3-диоксоланы **1a-c** были получены в условиях кислотного катализа, конденсацией 3-хлор-пропандиола-1,2 и соответствующих кетонов различного строения, по известной методике [4].

Схема 1



Образование метиленовых производных **2a-c** происходит при 200 °С с выходом **2a-c** более 80%.

Количественный анализ реакционной массы проводили методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов реакции осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ¹H и ¹³C-ЯМР-спектроскопии.

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

Список литературы

- [1] Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. // Журнал общей химии. 2019. Т.89. №12. С.1816-1819.
[2] Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г. и др. // Журнал общей химии 2020. Т.90. №1. С.3-9.
[3] Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // Химия и технология органических веществ. 2020. Т.15. №3. С.4-11.
[4] Sultanova R.M., Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. // J. Chin Chem. Soc. 2020. P. 1.

Синтез и свойства фталоцианинов, сочетающих на периферии галогены и метилфеноксильные группы

Мыкина Е.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,
Иваново, Россия*

E-mail: mykina.katerina@yandex.ru

В последнее время внимание исследователей всё чаще привлекает изучение физико-химических свойств и возможности применения соединений, относящихся к группе фталоцианинов. Введение на периферию фталоцианина феноксильных заместителей и атомов галогенов придает этим уникальным соединениям хорошую растворимость в органических растворителях и открывает новые возможные области применения, например, повышает активность фотосенсибилизаторов на основе фталоцианина.

Настоящее сообщение посвящено синтезу триметилфеноксихлорзамещенных фталонитрилов и металлофталоцианинов на их основе, а также изучению структур и оптических свойств данных соединений.

Путем нуклеофильного замещения атомов хлора в 3,4,5,6-тетрахлорфталоцианиде на триметилфеноксильные группы в различном мольном соотношении были получены 4-триметилфенокси-3,5,6-трихлорфталоцианид (1) и 4,5-триметилфенокси-3,6-дихлорфталоцианид (2). Процесс проводили в диметилформамиде, варьируя при этом время, температуру синтеза и щелочные агенты (схема 1).

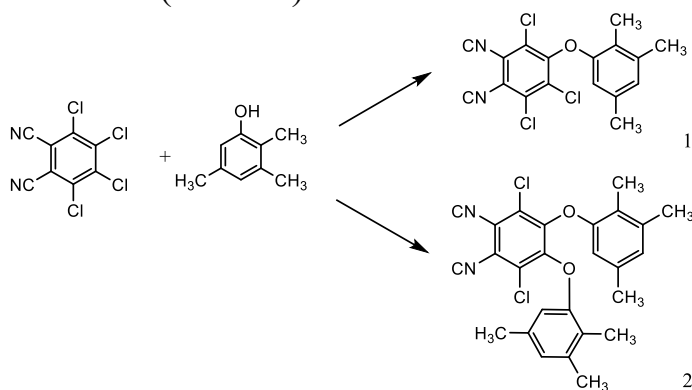


Схема 1

На основе синтезированных фталонитрилов (1, 2) получены соответствующие комплексы цинка. Идентификацию всех синтезированных соединений осуществляли с привлечением современных физико-химических методов. Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в органических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-73-10158 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Синтез комплексов бора с феноксизамещенными 3-(хинолин-2-илметилден)изоиндолин-1-онами и электрофизические свойства их тонких пленок

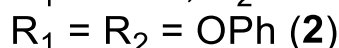
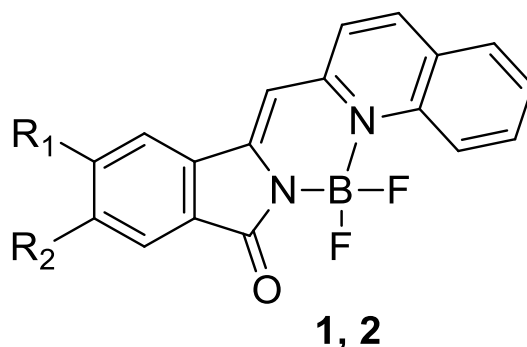
Набасов А.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: kolosaner@mail.ru

Одной из интересных групп органических красителей являются комплексы бора с производными дипиррометена (BODIPY). Значительный интерес также представляют несимметричные аналоги BODIPY из-за понижения симметрии ядра флуорофора, обуславливающего наличие интенсивной флуоресценции таких комплексов в растворах, порошках и пленках а также значительное увеличение Стоксовых сдвигов. Представителями данной группы соединений являются комплексы бора с фенокси- (**1**) и дифенокси- (**2**) замещенными 3-(хинолин-2-илметилден)изоиндолин-1-онами.



Синтез соединений **1, 2** осуществляли взаимодействием соответствующих феноксизамещенных фталимидов с хинольдином с последующей обработкой эфиром трехфтористого бора в присутствии основания. Состав и строение соединений подтверждали масс-спектрометрией, ИК-спектроскопией, ЯМР ^1H и ^{13}C .

Тонкие пленки комплексов **1** и **2** получены термовакуумным напылением на подложки из стекла с никелевыми встречно-штыревыми электродами. Толщина пленок составляла 80 – 100 нм. Исследована электропроводность пленок в темноте и при освещении. Установлено, что комплексы обладают фоточувствительностью, отношение темновой и фотопроводимости около 10. Обсуждается влияние заместителей на электрофизические свойства комплексов **1** и **2**.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Многообразие кристаллической структуры координационных соединений 3d-металлов с нитроксильными моно- и бирадикалами

Насырова Д.И.^{1,2}, Миняев М.Е.², Кудрявцева Е.Н.², Третьяков Е.В.²

¹Высшая школа экономики, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Россия

E-mail: dinasyrova@ioc.ac.ru

Комплексообразование ионов металлов с сопряженными нитроксилами с образованием гетероспиновых систем открыло новое направление в области молекулярного дизайна магнетиков [1, 2], которое интенсивно развивается в последние годы [3]. Поскольку абсолютное большинство таких комплексных соединений образует кристаллы, становится актуальным исследование особенностей их монокристаллической фазы.

Нами были изучены особенности кристаллического молекулярного строения координационных соединений 3d-металлов (в частности Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)) с нитроксильными радикалами с различными заместителями: описан характер упаковки, связывание иона металла, а также изменение длин связей в радикальных фрагментах в сравнении с исходными лигандами. Установлено, что изученные органические радикалы образуют преимущественно биядерные комплексы и координационные полимеры в зависимости от характера заместителей в лиганде, однако для меди характерно образование моноядерных комплексных соединений. Также сопряженный нитроксильный радикал может выступать в качестве бидентантного лиганда.

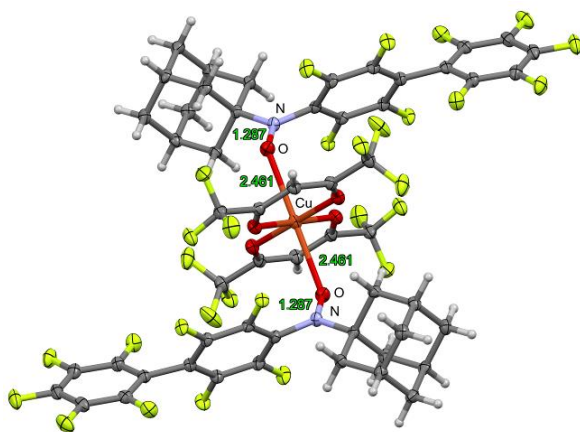


Рис.1 Моноядерный комплекс меди (II)

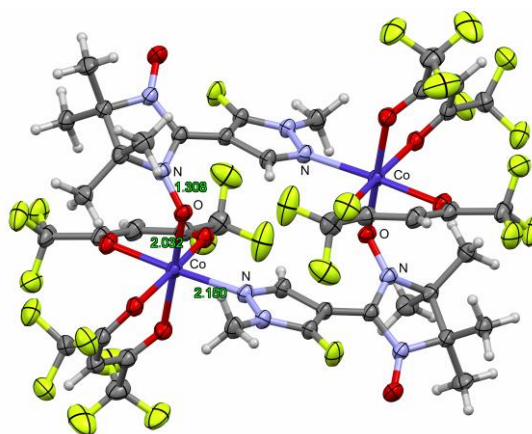


Рис.2 Биядерный комплекс марганца (II)

Список литературы

- [1] Miller J.S., Gatteschi D. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3065.
 [2] Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P. // *Acc. Chem. Res.* 1989. V. 22. P. 392.
 [3] Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., *et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91, № 2.

Влияние гемоглобина, глутатиона и муцина на трансформацию нитрозильного комплекса железа с 3,4-дихлортиофенолилом

Новикова В.О.¹, Покидова О.В.¹, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³*Московский государственный областной университет, Мытищи, Россия
E-mail: veronika@icp.ac.ru*

Нитрозильный комплекс железа (НКЖ) $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{NO})_4]$ с 3,4-дихлортиофенолилом (комплекс 1) относится к классу экзогенных доноров NO, перспективных для лечения социально-значимых заболеваний. Целью настоящей работы явилось исследование влияния гем-/тиолсодержащих белков и низкомолекулярных тиолов (депо NO *in vivo*) на процесс его распада, в том числе на способность генерировать NO. Были рассмотрены различные модельные системы комплекса с оксигемоглобином (HbO_2), дезоксигемоглобином (Hb), глутатионом (GSH) и муцином (MUC2).

Согласно данным УФ-спектроскопии при введении комплекса 1 в раствор GSH появляются полосы в районе 310 нм и на 360 нм, отсутствующие в исходном спектре и характерные для биядерных НКЖ с алифатическими лигандами [1]. Исходный спектр системы MUC2-комплекс 1 имеет полосу на 409 нм, отличную от максимума в буферном растворе, при этом не наблюдается смещения полос, как для спектра комплекса в буфере. В экспериментах с HbO_2 NO, выделившийся при диссоциации комплекса 1, реагирует с белком с образованием нитрат-иона и метгемоглобина (metHb): $\text{HbO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{metHb} + \text{NO}_3^-$. Hb с NO в растворе комплекса 1 не образует нитрозилгемоглобин в течение 10 часов: $\text{Hb} + \text{NO} \leftrightarrow \text{HbNO}$.

Используя реакцию Грисса для определения концентрации нитритов, было установлено, что при растворении комплекса 1 в присутствии GSH и без него уровень нитритов не отличается. В присутствии MUC2 нитритов накапливалось в 7 раз больше. Также показано, что скорость NO-донирования комплекса 1 в системе с HbO_2 выше, чем без него.

Таким образом, показано, что при включении HbO_2 , Hb, GSH и MUC2 в биотрансформацию комплекса 1 они будут влиять на его процесс распада, в том числе на NO-донорную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, <https://rscf.ru/project/22-73-10049/>.

Список литературы

[1] Pokidova O.V., et al. // J Inorg Biochem. 2022. V. 235. P. 11926.

Синтез тетра-3-(4-бромфеноксизамещенных комплексов фталоцианинов с цинком, магнием и алюминием

Носкова В.С., Тихомирова Т.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: vera.noskova.2016@mail.ru

Темплатной конденсацией методом сплавления 3-[4-бромфенокси]фталонитрила с безводным ацетатом металла (цинка, магния, алюминия) при температуре 180°C получили фталоцианины. Методом колоночной хроматографии были выделены очищенные заметаллированные фталоцианины замещенные в третьем положении.

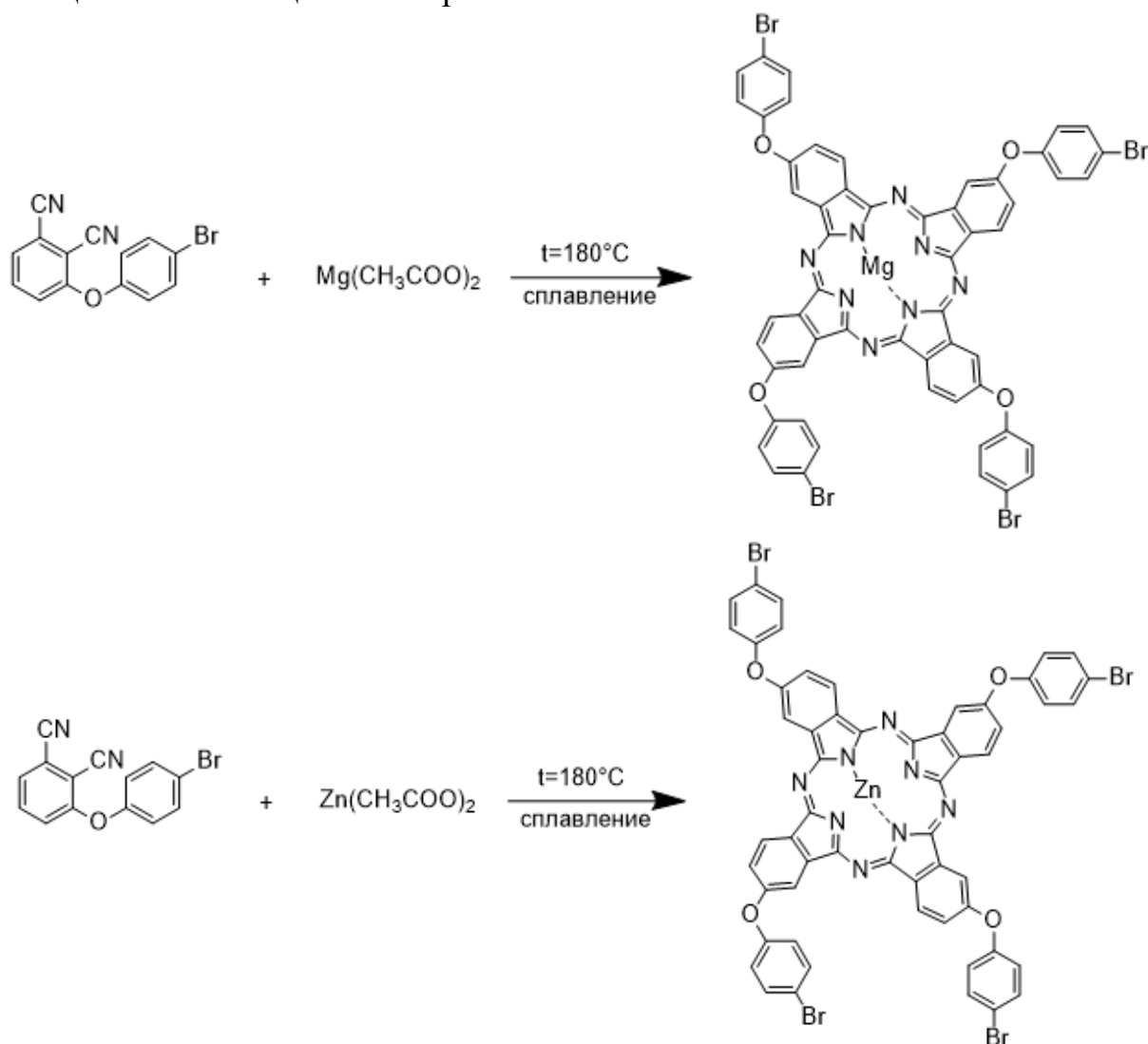


Схема 1

Подтверждение структуры полученных соединений проводили с помощью электронной и ИК-спектроскопии, а также MALDI-TOF – спектрометрии.

Синтез 6-арил-2-меркапто-4-метилдигидропиримидина и его реакции с диметилхлорацетиленфосфонатом

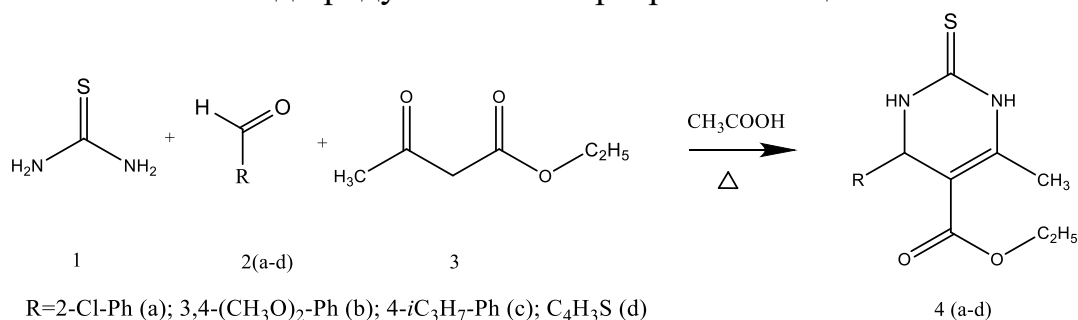
Носова Н.А., Егоров Д.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

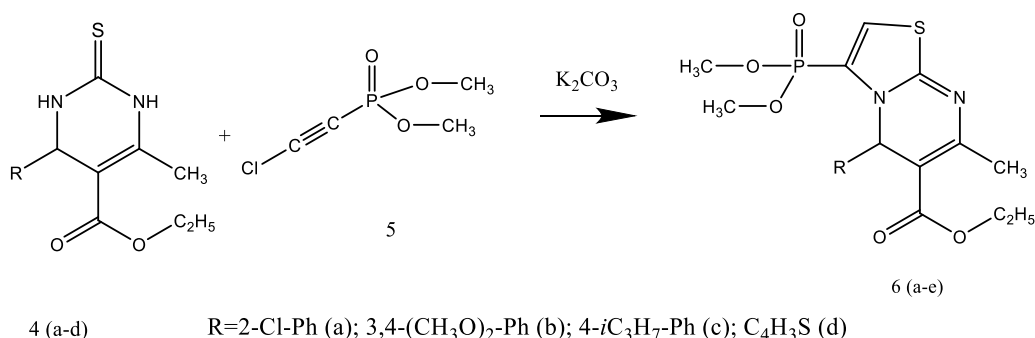
E-mail: nataliaauer2017@gmail.com

Производные дигидропиримидинов активно изучаются в качестве перспективных компонентов лекарственных препаратов, так как проявляют широкий спектр биологической активности. В литературе представлены обширные результаты исследования их в качестве противоопухолевых, противовирусных и противомикробных препаратов.

Трёхкомпонентной реакцией тиомочевины (1), ароматического альдегида (2) и ацетоуксусного эфира (3) в уксусной кислоте был получен ряд производных дигидропиримидина (4(a-d)). Синтез проходил при кипячении в течение 24 часов. Выход продукта после перекристаллизации составил 90%.



Взаимодействием соединений (4(a-d)) с диметилхлорацетиленфосфонатом (5) были получены соответствующие производные этил 3-диметоксифосфорил-7-метил-5-арил-дигидротиазолопиримидинкарбоксилата (6(a-d)). Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 8-16 часов в присутствии эквивалента карбоната калия в безводном ацетонитриле. Выход продукта до 80%.



Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ).

Циклизация Рихтера в ряду 3-аминопиридинов

Огурцова А.Д., Михайлов В.Н., Сорокоумов В.Н., Балова И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st075714@ student.spbu.ru

В настоящее время одной из ключевых задач органического синтеза является разработка, исследование и модификация различных подходов к гетероаннелированию. Одним из таких подходов является циклизация Рихтера, открытая в 1883 году: диазотирование виц-алкинилфункционализованных ароматических аминов и циклизация полученной диазониевой соли.

В зависимости от природы субстрата возможна реализация двух альтернативных путей циклизации: *6-endo-dig* и *5-exo-dig* с образованием шестичленного и пятичленного цикла, соответственно. В настоящее время изучение региоселективности данной реакции ограничено исследованием влияния природы заместителя при тройной связи с использованием в качестве субстрата арендиазониевых солей. В этой связи представляет интерес изучение направленности протекания циклизации Рихтера для гетероароматических аналогов. В настоящей работе нами в качестве объектов исследования были выбраны соли диазония этинилзамещенных пиридинов.

В докладе будут обсуждаться два различных подхода к синтезу предшественников диазониевых солей для использования в циклизации Рихтера (Рис.1) из коммерчески доступного 3-аминопиридина, а также будут рассмотрены примеры циклизации и ее региоселективность.

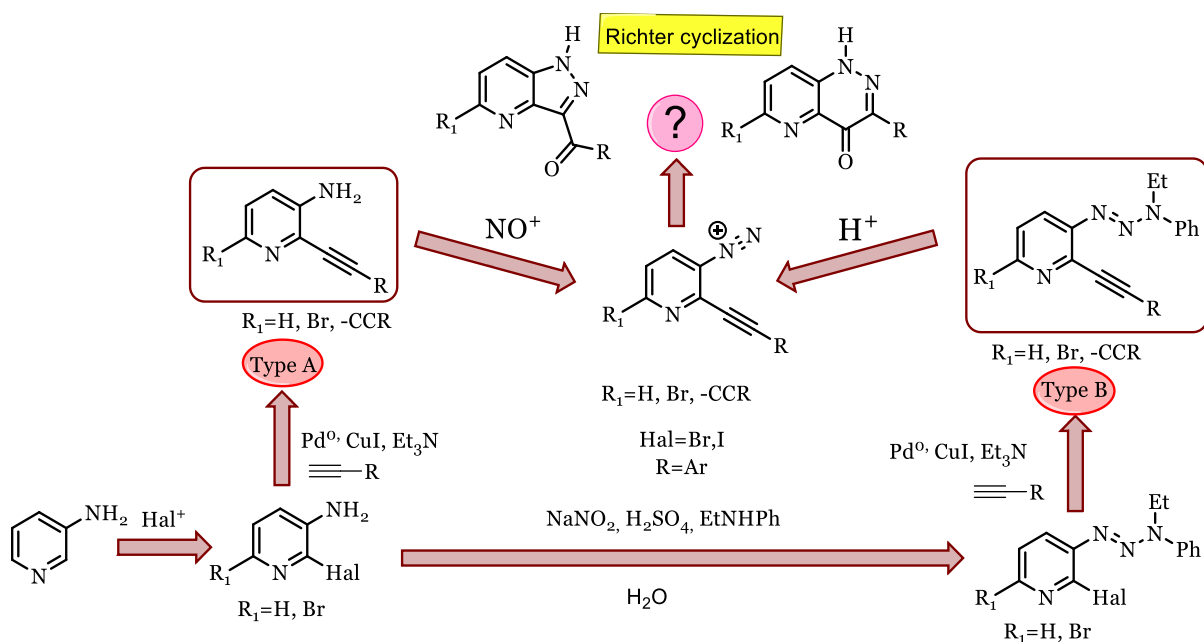


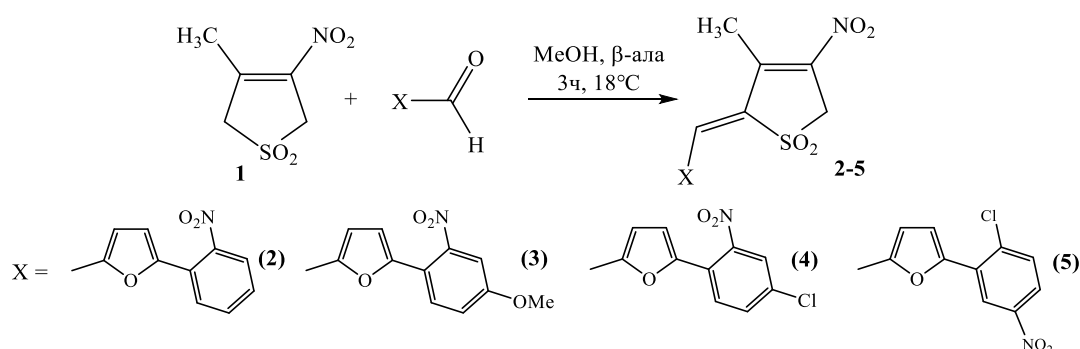
Рис. 1. Общая схема синтеза

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-00170).

Фурилзамещенные нитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида

Озерова О.Ю., Эленберг Е.В., Лебедева Д.В., Бикеева К.А.
 Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Нитродиены являются эффективными синтонами для конструирования карбо- и гетероциклических структур [1]. Так, на основе исследуемых нами нитросульфодиенов – 2-бензилиден-4-нитро-2,5-дигидротиофен 1,1-диоксидов (БНТД) получены аннелированные полициклические производные нитросульфолана с кольцами пиразолидина, изоксазолидина и хромана [2]. С целью расширения ассортимента синтезируемых сульфолансодержащих полициклов нами получены новые представители БНТД **2-5**, содержащие сложнозамещенные ароматические системы с кольцами фурана и бензола. Синтез диенов **2-5** с выходами 55-86% проводился путем конденсации нитросульфолена **1** с ароматическими альдегидами в метаноле с каталитическим количеством β-аланина (3ч, 18°C) [3].



Строение синтезированных БНТД **2-5**, установлено на основании данных ИК, УФ, ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР¹H присутствуют сигналы протонов всех структурных фрагментов, свидетельствующих о существовании данных диенов в растворе в виде одного изомера. В спектрах ¹H-¹H NOESY наблюдается проявление ядерного эффекта Оверхаузера между протонами структурных фрагментов, представленных на рисунке 1, что свидетельствует о *Z,E-s-транс*-конфигурации диенов **2-5**.

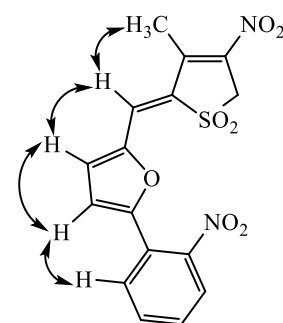


Рис.1. NOE в продукте **2**

Список литературы

- [1] Halimehjani A.Z., Namboothiri I.N. N., Hooshmand S.E. // RSC Advances. 2014. Т. 4. Р. 31261-31299.
 [2] Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Байчурин Р.И., Серебрянникова А.В., Савельев И.И. // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 8. С. 1153-1172.
 [3] Савельев И.И., Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Гуржий В.В., Байчурин Р.И. // Химия гетероциклических соединений. 2022. Т. 58. № 1. С. 58-63.

Синтез мономерных производных бетулина

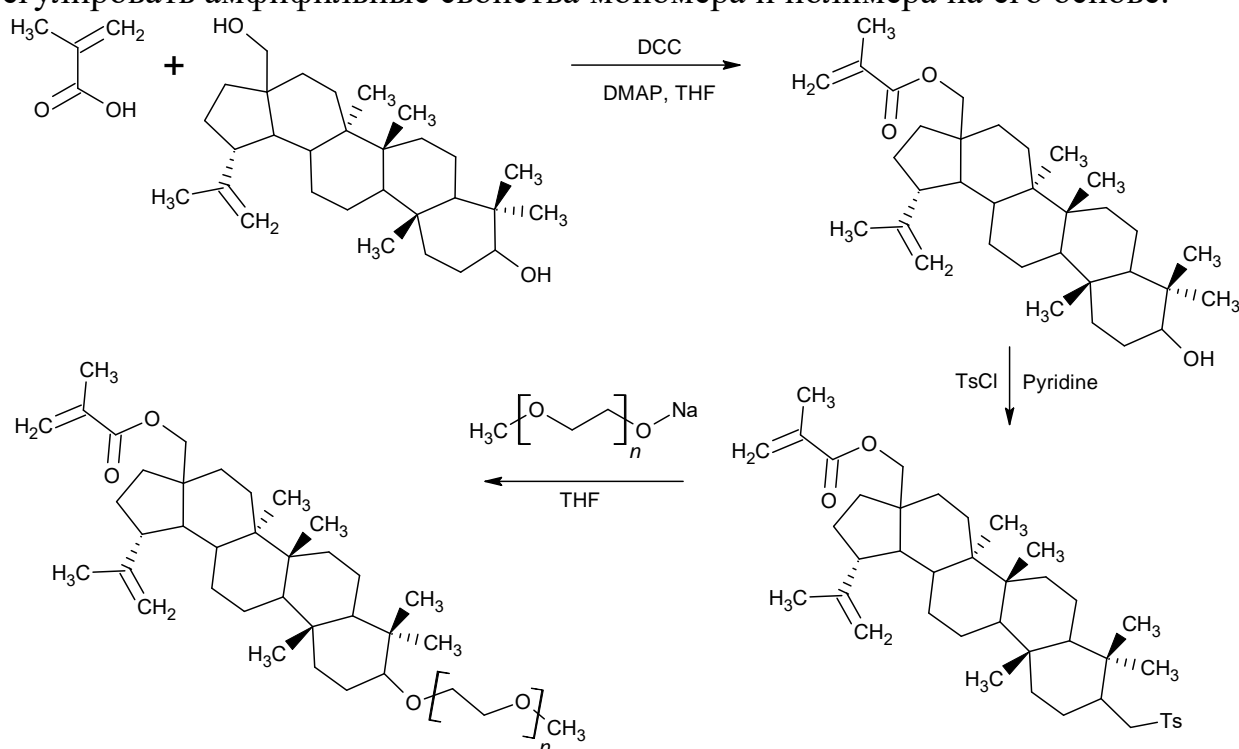
Орехов Д.В., Бедняков В.А.

Нижегородский государственный технический университет

им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

E-mail: mitriy07@mail.ru

Бетулин и его производные проявляют широкий спектр терапевтических эффектов: гиполипидемический, гепатопротекторный, противоопухолевый. Существенный недостаток бетулина – он практически нерастворим в воде, однако, его можно преодолеть, вводя бетулин в структуру амфифильных макромолекул. Структура бетулина содержит двойную связь в положении С-20, но в литературе пока нет данных об участии этой связи в цепной полимеризации. Наличие двух гидроксильных групп в положениях С-3 и С-28 предоставляет большие возможности для модификации молекулы бетулина с целью получения полимеров. Целью данной работы являлось получение производного бетулина, содержащего метакрилоильный фрагмент, способный участвовать в радикальной полимеризации и олигоэтиленгликольвую цепочку, позволяющую регулировать амфифильные свойства мономера и полимера на его основе.



Таким образом был разработан синтез новых мономерных производных бетулина – олиго(этиленгликоль)бетулинметакрилатов. В дальнейшем планируется проведение широкого спектра исследований синтеза и свойств водорастворимых (со)полимеров на основе полученных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00232).

Создание нового класса противоопухолевых агентов для комбинированной фотодинамической и химиотерапии опухолевых заболеваний

Отвагин В.Ф.¹, Нючев А.В.¹, Кузьмина Н.С.¹, Койфман О.И.², Федоров А.Ю.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

²НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

E-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-*e*₆ и 4-ариламинохиназолина [1]. Предлагаемая схема синтеза позволяет получать конъюгаты, содержащие в своём составе различное количество порфириновых и хиनाзолиновых фрагментов (рис.1.).

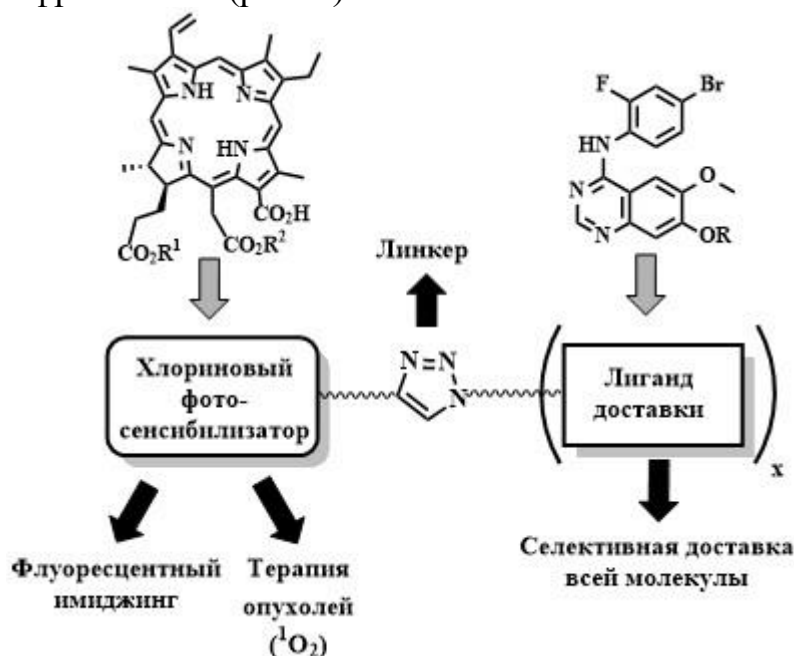


Рис.1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10230).

Список литературы

- [1] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., *et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 144. P. 740.
[2] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V., *et al.* // J. Med. Chem. 2019. V. 62. P. 11182.

**Исследование активности гетерополикислот в процессе этерификации
жирных кислот**

Отопкова К.В.^{1,2}, Есипович А.Л.^{1,2}, Байдаченко В.Е.¹, Кондратьев Е.А.¹,
Иванков Д.М.¹

¹*Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексева, Нижний Новгород, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: k.otopkova@gmail.com

Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получают переэтерификацией растительных и животных жиров метанолом в присутствии основных катализаторов. В настоящее время перспективным сырьем для производства МЭЖК является непищевые масла и отходы пищевой промышленности, такие как животные жиры и низкокачественные растительные масла, или использованные масла для жарки. Преимуществом использования данного сырья служит снижение себестоимости биодизельного топлива, а недостатком является высокое содержание свободных жирных кислот (СЖК), которые в процессе переэтерификации при взаимодействии с щелочным катализатором приводят к образованию мыл. Решением данной проблемы является использование кислотных катализаторов.

Среди твердых кислотных катализаторов наиболее активными являются гетерополикислоты (ГПК). К преимуществам ГПК относятся: способность одновременно катализировать реакции этерификации и переэтерификации; высокая активность, высокий выход МЭЖК, низкая токсичность и коррозионная активность.

В данной работе исследовали активность различных ГПК, в процессе этерификации СЖК подсолнечного масла. Результаты каталитических испытаний образцов катализаторов в процессе этерификации СЖК представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний катализаторов*

Время, ч	Выход МЭЖК, %			
	$H_3PW_{12}O_{40}$	$H_4SiW_{12}O_{40}$	$H_3PMo_{12}O_{40}$	$H_4SiMo_{12}O_{40}$
1	33,7382	34,7885	21,70228	16,4153
2	54,0731	54,357	42,04787	26,0609
4	68,213	67,3944	49,46014	40,0875
6	72,8623	78,1048	58,39101	47,6723

* - загрузка ГПК 0,5 ÷ 1,0 масс. % от СЖК; температура 60 °С; соотношение метанол к СЖК 10:1 (мол.).

Среди испытанных ГПК наибольшую активность в процессе этерификации СЖК метанолом проявила кремневольфрамовая кислота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта FSWR-2022-0003.

Новые Янус-подобные амфифильные дендримеры на основе алкинил-каликс[4]аренов и эпихлоргидрина

Очереднюк Е.А.¹, Макаров Е.Г.¹, Бурилов В.А.¹, Антипин И.С.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН, Казань, Россия

Email: ocherednuk@gmail.com

Одним из актуальных и быстроразвивающихся направлений в современной органической химии стало получение новых дендримерных молекул, нашедших своё применение в различных областях смежных с химией наук. Большой интерес ввиду наличия гидрофобной и гидрофильной частей и, как следствие, амфифильных свойств, представляют Янус-подобные дендримеры, которые можно получать с применением клик-химии, в частности реакцией азид-алкинового циклоприсоединения.

Для получения новых Янус-подобных дендримеров в работе предложена синтетическая стратегия (схема 1) синтеза дендронов на основе эпихлоргидрина с терминальными гидроксильными группами и их дальнейшее закрепление на макроциклическом ядре каликс[4]арена с получением Янус-дендримеров.

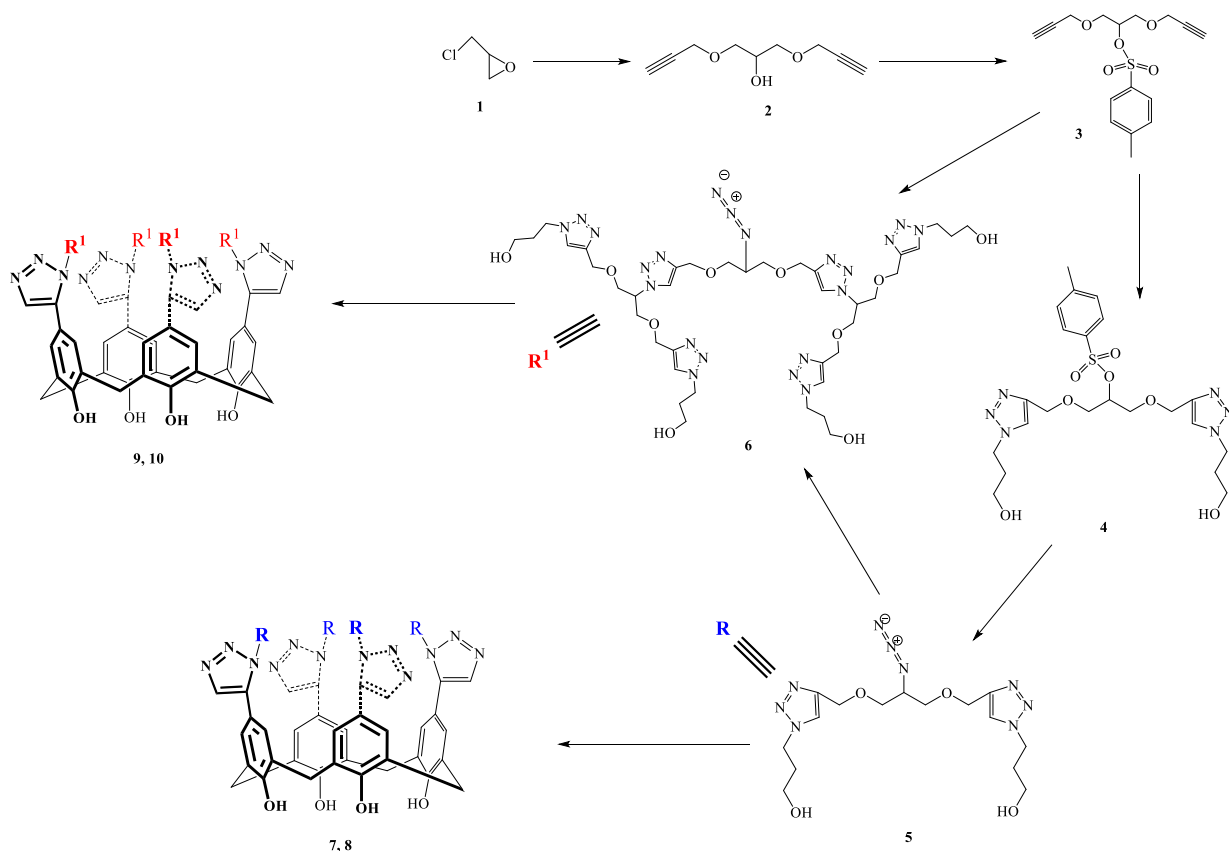


Схема 1. Синтетическая стратегия получения целевых соединений 4-10.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00304).

Винилазиды в новых фото- и электрохимических превращениях

Павельев С.А.¹, Сегида О.О.¹, Дворецкий А.^{1,2},
Фёдорова У.В.^{1,2}, Терентьев А.О.^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: spavelyev@yandex.ru

Селективная функционализация алкенов — одно из самых быстроразвивающихся и наиболее привлекательных направлений исследований в современной органической химии. Подходы к функционализации алкенов по ионным механизмам хорошо изучены и предсказуемы. Свободнорадикальные процессы изучены в гораздо меньшей степени несмотря на то, что они открывают принципиально новые возможности.

Винилазиды представляют собой соединения, содержащие двойную С=С связь и азидогруппу в геминальном положении. Эти субстраты обладают интересной реакционной способностью в радикальных реакциях: присоединение радикалов к связи С=С винилазидов приводит к отщеплению молекулярного азота и образованию нестабильных *N*-центрированных иминильных радикалов. В зависимости от условий проведения реакции дальнейшие превращения иминильных радикалов могут приводить к образованию разнообразных продуктов — енаминов, кетонов, азинов, *N*-гетероциклических соединений.³²

В настоящей работе обнаружены новые фото- и электрохимические процессы радикальной функционализации винилазидов (рис. 1). Фотохимическое гидроацилирование винилазидов под действием ацильных радикалов приводит к образованию енаминонов. [1] Продуктами электрохимического оксаминирования винилазидов под действием *N*-оксильных радикалов являются *O*-замещенные оксимы с редким для органической химии фрагментом *N*-*O*-*N*. [2]

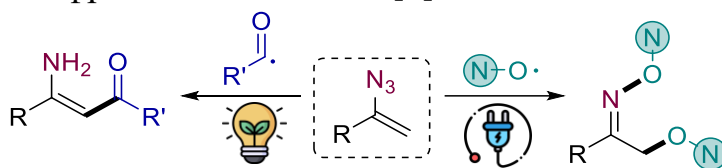


Рис. 1. Фото- и электрохимическая радикальная функционализация винилазидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-23-00476).

Список литературы

- [1] Paveliev S.A., Segida O.O. // *Organic Letters*. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c03364.
[2] Paveliev S.A., Churakov A.I., et. al. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020. Iss. 18. P. 982-987.

Супрамолекулярные амфифилы на основе моно-, сескви- и дитерпеновых спиртов: синтез и инкапсулирование противоопухолевых препаратов

Панина Ю.В.¹, Ахмедов А.А.¹, Шурпик Д.Н.¹, Стойков И.И.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

²Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической
безопасности, Казань, Россия
E-mail: panintim@rambler.ru

Обширный класс природных соединений – терпеноиды, в настоящее время вызывает большой интерес исследователей. Благодаря уникальным характеристикам терпеноиды находят широкое применение в качестве компонентов терапевтических препаратов. Терпеноиды могут выступать как универсальные строительные блоки для синтеза кандидатов в лекарственные средства. В то же время макроциклы, содержащие молекулярные полости, могут выступать в качестве платформ для создания систем адресной доставки. В связи с этим на современном этапе развития науки актуальным является ковалентное и нековалентное объединение макроциклических структур с различными терпеноидными фрагментами.

В представленной работе был синтезирован ряд терпеноидов и получены их комплексы включения по принципу «гость-хозяин» с пиллар[5]ареном. Была исследована зависимость устойчивости образующихся ассоциатов от pH среды, что позволяет использовать pH-контролируемое высвобождение инкапсулированного препарата. Характеристики супрамолекулярной самосборки, константы ассоциации и стехиометрия комплексов пиллар[5]арен / меротерпеноид были установлены методами УФ-спектроскопии и ДСР. Включение противоопухолевого препарата флоксуридина в структуру супрамолекулярного ассоциата подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ¹⁹F и 2D DOSY.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-73-00187) и за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Исследование влияния различных факторов на процесс получения ацетатов целлюлозы

Пасько А.В., Тупиков А.С.

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

E-mail: nastya.pasko@list.ru

Ацетаты целлюлозы являются одними из наиболее важных производных целлюлозы, их применяют в различных отраслях промышленности: получение искусственного волокна, киноплёнки, лаков, сигаретных фильтров, изготовление фильтрационных мембран для пищевых, фармацевтических и медицинских технологий. Основными преимуществами уксуснокислых эфиров целлюлозы являются их негорючесть и светостойкость.

В настоящее время массово производятся два вида продуктов ацилирования целлюлозы – диацетат целлюлозы и триацетат целлюлозы.

Наиболее распространенным методом получения триацетата целлюлозы является реакция ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии катализатора – серной или хлорной кислоты, чаще всего растворителем является метилхлорид. На процесс ацетилирования оказывают влияние многие факторы: предварительное набухание целлюлозы, температура и время ацетилирования, модуль ванны. [1].

При попытке достичь непосредственно в процессе ацетилирования в неводной среде промежуточной степени ацетилирования получается лишь смесь триацетата и непрореагировавшей целлюлозы. Именно поэтому в производственных условиях диацетат целлюлозы получают реакцией омыления триацетата целлюлозы, при этом предварительное выделение его не требуется, в качестве катализатора применяют серную кислоту. При одной и той же концентрации катализатора скорость гидролиза тем больше, чем выше температура. Однако чрезмерное повышение температуры приводит к деструкции ацетата и способствует неравномерному омылению.

К большому сожалению, многие исследовательские и технологические параметры процесса омыления утеряны, поэтому данная работа посвящена повторному проведению исследования различных факторов на конечные показатели продукта гидролиза триацетата целлюлозы. Синтезы проводились на основе приготовленной реакционной смеси, по своему составу максимально приближенной к конечной массе, получаемой в результате ацетилирования целлюлозы. В результате были получены исходные данные для анализа влияния на протекание реакции омыления таких параметров, как температура и время проведения процесса.

Список литературы

[1] Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. // Химия целлюлозы и ее спутников. 1953. 679 с.

Тиосульфатный нитрозильный комплекс железа: NO-донорная активность и действие на фосфодиэстеразу

Покидова О.В.¹, Татьяненко Л.В.¹, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Московский государственный областной педагогический университет, Мытищи, Россия

E-mail: pov@icp.ac.ru

Нитрозильные негемовые комплексы железа (НКЖ) рассматриваются как депо и потенциальные источники свободного монооксида азота (NO) в организме. Синтез их аналогов, низкомолекулярных НКЖ с функциональными серосодержащими лигандами, является перспективным направлением, которое позволит создать препараты с широким спектром фармакологического действия. К таким соединениям относится НКЖ с тиосульфатными лигандами состава $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (комплекс 1) [1], который обладает вазодилаторной и антиметастатической активностью [2].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния данного комплекса на фосфодиэстеразу циклического гуанозинмонофосфата (ФДЭ). Торможение ее активности, наряду с активацией гуанилатциклазы NO, приводит к накоплению циклических нуклеотидов (в случае гуанилатциклазы только цГМФ), являющихся универсальными регуляторами внутриклеточного метаболизма. Установлено, что комплекс 1 в исследуемом диапазоне концентраций (0.1-0.001 мМ) ингибирует функции фермента не хуже, чем препарат теofilлин, используемый в медицинской практике. Также в настоящей работе была проанализирована NO-донорная активность комплекса 1, рассчитаны эффективные константы скорости реакции, и показано влияние присутствия кислорода на скорость распада комплекса.

Полученные данные позволяют рекомендовать исследуемый комплекс для дальнейшего изучения в качестве потенциального лекарственного препарата, обладающего антигипертензивной и вазодилаторной активностью.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119071890015-6.

Список литературы

- [1] Санина Н.А., Алдошин С.М., Руднева Т.Н. и др. // Координационная Химия. 2005. Т. 31. №5, С. 323-328.
- [2] Санина Н.А., Руднева Т.Н., Сулименков И.В., и др. // Российский химический журнал. 2009. Т. 53. С. 164-171.

Флуоресцентный RET-хемосенсор на основе 1,8-нафталимида и стирилпиридина для логометрического обнаружения Hg^{2+}

Полякова А.С.^{1,2}, Панченко П.А.^{1,2}, Федоров Ю.В.¹, Федорова О.А.^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: ania.poliakova@mail.ru

Загрязнение окружающей среды тяжелыми и переходными металлами вызывает серьезные проблемы со здоровьем человека. В организме ртуть может накапливаться и вызывать неврологические заболевания, почечную недостаточность и поражение органов желудочно-кишечного тракта [1]. В связи с этим разработка сенсорных устройств, способных обнаруживать катион Hg^{2+} в воде и биологических образцах, в настоящее время весьма востребована. В данной работе представлен флуоресцентный хемосенсор NI-SP пригодный для количественного определения концентрации катионов ртути в живых клетках.

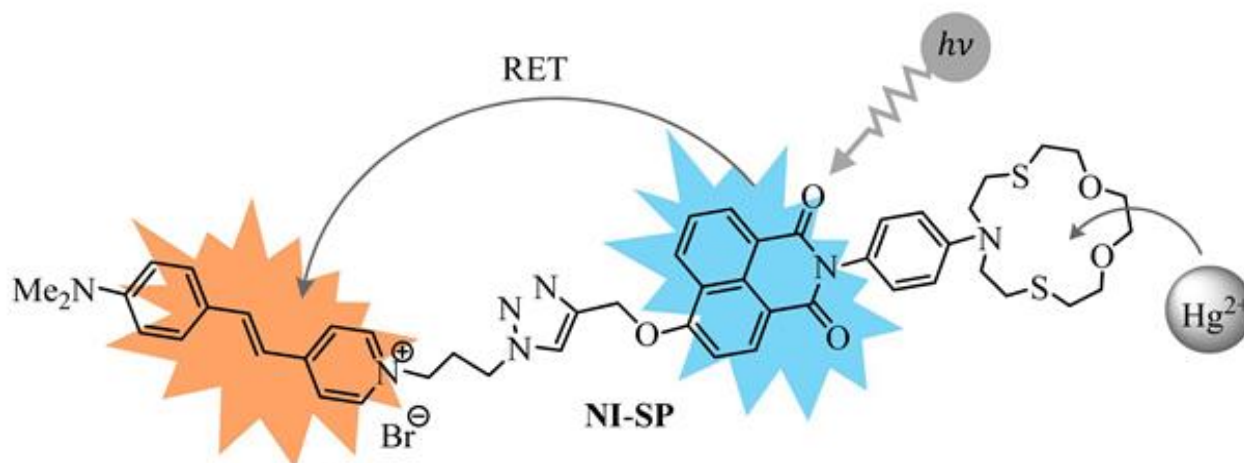


Рис. 1. Зонд NI-SP

Наличие двух фотоактивных фрагментов нафталимидного и стирилового красителей в молекуле NI-SP открывает возможность для внутренней калибровки оптического сигнала сенсора, что позволяет осуществлять ратиометрические измерения концентрации аналита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-73-10186).

Список литературы

[1] S. Hodgson S., Nieuwenhuijsen M. J., Elliott P., Jarup L. // American Journal of Epidemiology. 2006. V. 165. №2. P. 72 – 77.

«Твердый ацетилен» в синтезе винилокситерпеноидов

Потороченко А.Н., Гырдымова Ю.В., Родыгин К.С., Богаченков А.С.

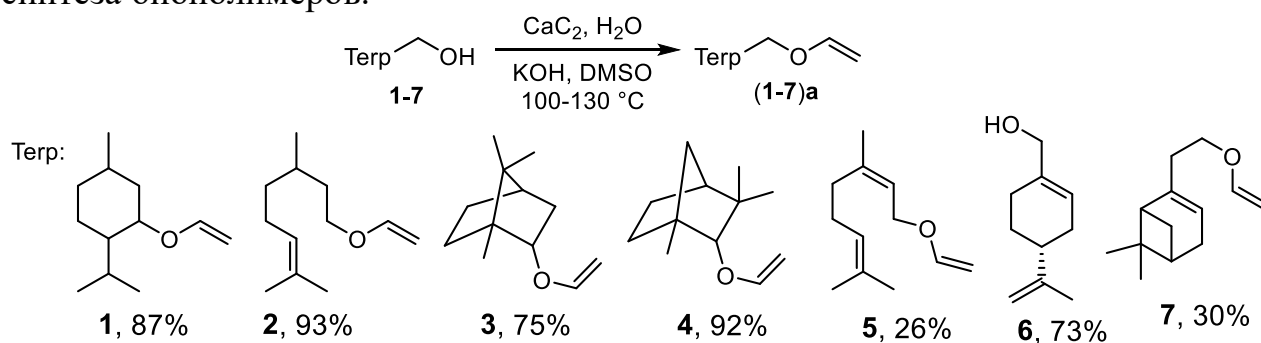
Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st096921@student.spbu.ru

Терпеноиды на протяжении длительного времени остаются предметом исследований благодаря своей доступности и многообразию структур. Большинство работ в химии природных соединений посвящены синтезу биологически активных соединений, хотя терпеноиды и их производные можно рассматривать как перспективные строительные блоки для полимерной химии.

В этой работе мы синтезировали виниловые эфиры терпеновых спиртов (схема), которые можно рассматривать как перспективные мономеры для синтеза биополимеров.



Схема

В качестве источника ацетиленовой функции использовали удобный и безопасный карбид кальция вместо газообразного взрывоопасного ацетилена. Винилирование природных насыщенных спиртов **1-4** с CaC_2 протекает гладко с получением винилокситерпеноидов с высокими выходами. В случае непредельных спиртов **5-7** выходы целевых продуктов снижаются вследствие протекания пробочной реакции элиминирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-73-20003.

Синтез амфифильных PEPPSI-комплексов палладия на основе имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты и изучение их каталитических и агрегационных свойств

Радаев Д.Д.¹, Дуглав Д.П.¹, Султанова Э.Д.¹, Миронова Д.А.¹, Бурилов В.А.¹,
Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Казань,
Россия

E-mail: dr787898@bk.ru

В последнее время в органической химии наблюдается интерес к амфифильным ННС-комплексам палладия: они позволяют проводить реакции кросс-сочетания в воде между водонерастворимыми субстратами за счёт образования эмульсий. Среди них особое место занимают PEPPSI-комплексы: по сравнению с классическими ННС-производными они более лабильны за счёт лёгкого отщепления пиридинового фрагмента с образованием монолигандированной палладиевой частицы, являющейся высокореакционноспособным прекатализатором. Структура имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты позволяет придать таким комплексам амфифильные свойства: модификация карбоксильных групп и атомов азота имидазольного кольца заместителями различной природы обеспечивает пространственное разделение гидрофобной и гидрофильной областей молекулы.

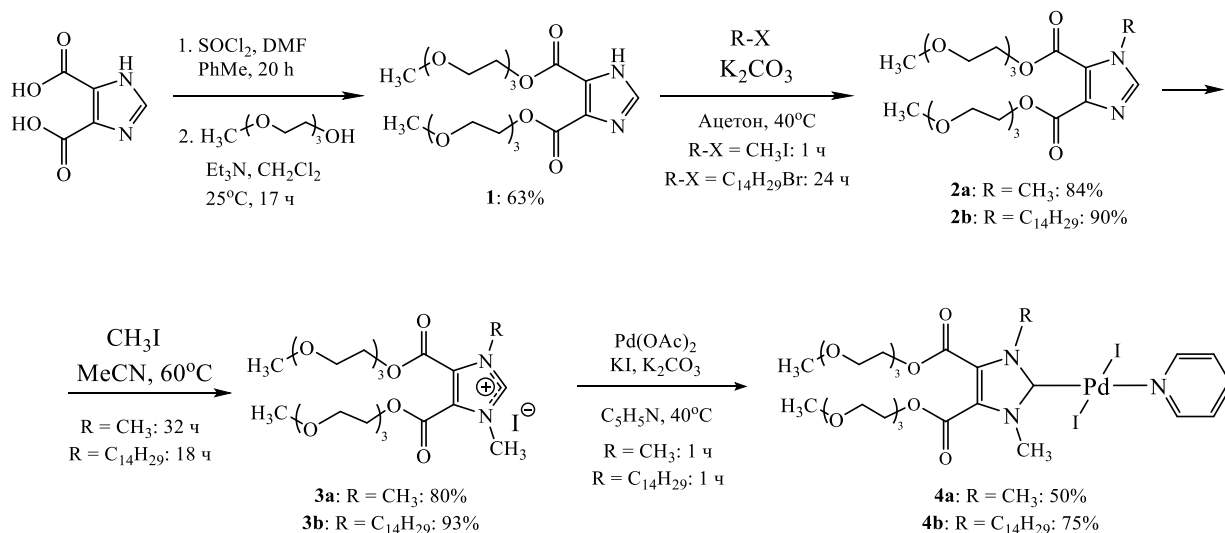


Рис 1. Схема синтеза PEPPSI-комплексов из имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты

В ходе данной работы по представленной схеме (Рис 1) были синтезированы два новых PEPPSI-комплекса на основе имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты, а также были исследованы их агрегационные свойства и каталитическая активность в реакциях кросс-сочетания, проводимых в водно-органических системах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00304.

Получение гексаметилендиизоцианата

Рассказова В.В., Голубева Ю.Ю., Сохадзе Л.А., Маленков М.Ю.

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия

E-mail: dir@gosniokht.ru

Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) является одним из важнейших соединений, необходимых для получения светостойких (не желтеющих) полиуретанов.

Большую часть производимых в мире изоцианатов, как ароматических, так и алифатических, получают по многостадийной технологии с использованием карбонилхлорида.

Нами предложен одностадийный синтез ГМДИ из гексаметилендиамина (ГМДА) в водно-щелочной среде (рис. 1) с использованием в качестве альтернативного карбонилирующего агента твердого бис(трихлорметил)карбоната (БТК), транспортировка и хранение которого являются намного более безопасными, чем газообразного карбонилхлорида.

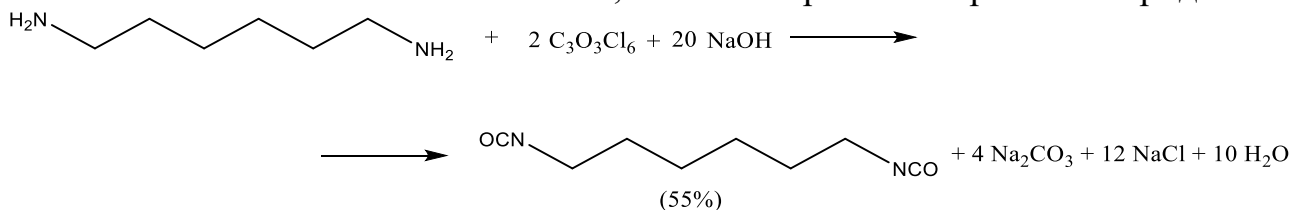


Рис. 1. Получение ГМДИ в водно-щелочной среде с использованием БТК.

Суть метода состоит в том, что реакция протекает в двухфазной системе, состоящей из водно-щелочного слоя и несмешивающегося с ним инертного растворителя. Выделяющиеся в ходе реакции хлористый водород и карбонилхлорид нейтрализуются щелочью в водной фазе с получением соответствующих солей. ГМДИ образуется в среде инертного растворителя.

В ходе исследования метода проведено варьирование таких параметров процесса, как мольное соотношение реагентов, температура реакции и тип растворителя. Оптимальными для проведения реакции являются следующие условия: мольное соотношение БТК : NaOH = 1 : 0,6; ГМДА : БТК = 1 : 0,4; растворитель – дихлорметан, подача амина при температуре от -15°C до -12°C .

Таким образом, предложенный метод реализуется в одну стадию в одном температурном режиме и обеспечивает краткое время проведения процесса, то есть является удобным для осуществления препаративных целей в рамках лаборатории. Однако для реализации в промышленности такой метод нежелателен ввиду возможности гидролиза изоцианата с образованием твердого отхода сложного строения в виде полимочевин, а также большого количества сточных вод.

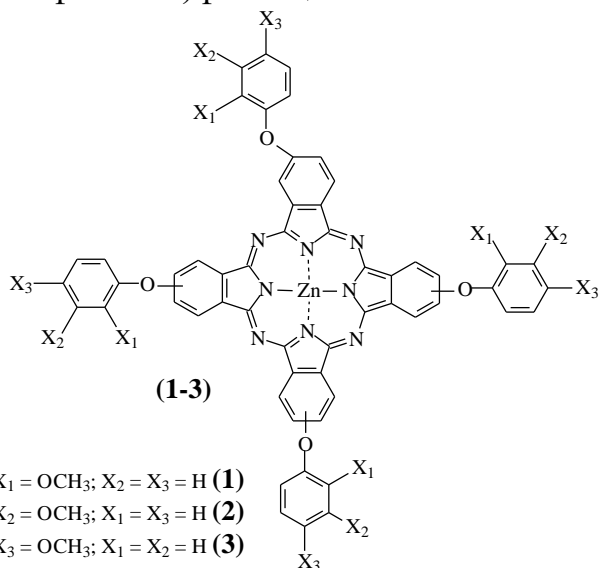
Синтез и изучение основных свойств тетра-4-(метокси-
фенокси)фталоцианинов цинков

Рассолова А.Е., Романенко Ю.В., Майзлиш В.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

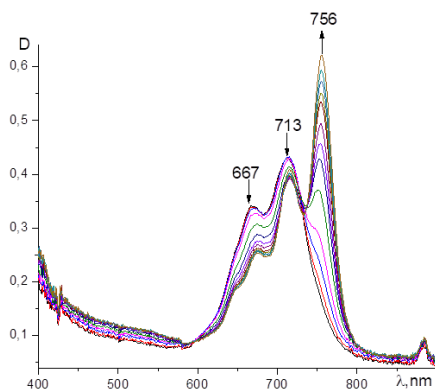
E-mail: nastyna_25.05@mail.ru

Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств тетра-4-(4-метоксифенокси)фталоцианинов.

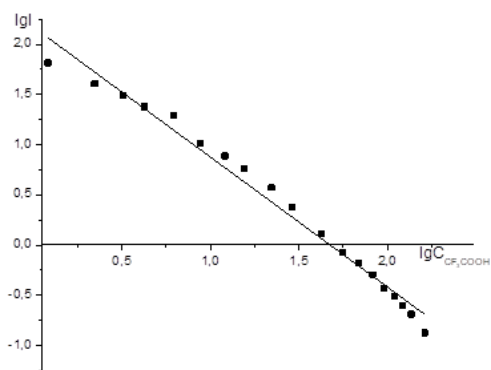


Синтез осуществляли нитрильным методом путем взаимодействия соответствующего метоксифеноксифталонитрила с ацетатом цинка при температуре 180-185 °С.

Изучены кислотно-основные взаимодействия тетра-4-(4-метоксифенокси)фталоцианинов цинка (1-3) в среде дихлорметан-трифторуксусная кислота. Определены константы устойчивости кислотных форм фталоцианинов на первой стадии протонирования.



Изменение ЭСП комплекса **2** в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$



Зависимость $\lg I$ от $\lg C_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ для соединения **2** в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$

Определены константы устойчивости первых кислотных форм изученных фталоцианинов: $pK = 1.78 \pm 0.22$ (1); $pK = 2.17 \pm 0.06$ (2); $pK = 2.49 \pm 0.09$ (3).

Установлено, что в данной среде протонируется один мезо-атом азота и образованная кислотная форма является устойчивой вплоть до 100%-ной трифторуксусной кислоты. Показано, что соединение 3 является самым основным в ряду изученных замещенных фталоцианинов.

Диады на основе производных фуллерена C₆₀ и металлокомплексов фталоцианинов для фототераностики

Ревина Д.В.^{1,2}, Сизов Л.Р.¹, Козлов А.В.¹, Рыбкин А.Ю.¹, Горячев Н.С.^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: revina.darya1999@gmail.com

Метод фототераностики представляет собой комбинацию фотодинамической терапии (ФДТ), эффективного неинвазивного метода лечения онкологических новообразований, и метода флуоресцентной диагностики. Согласно данному методу, введенный в организм препарат-фотосенсибилизатор (ФС) при возбуждении светом генерирует высокотоксичные активные формы кислорода (АФК). Благодаря локальному облучению опухоли и избирательному накоплению ФС достигается высокая селективность действия ФДТ, а наличие выраженного сигнала флуоресценции позволяет четко определять локализацию и границы образования. Сейчас ведется поиск новых эффективных препаратов-фотосенсибилизаторов, и с этой точки зрения особый интерес представляют структуры фуллерен-краситель.

В данной работе нами были получены, охарактеризованы и исследованы супрамолекулярные диады карбоксильных производных фуллерена C₆₀ и металлокомплексов фталоцианина алюминия и индия, обладающих эффективным поглощением в красной и ближней ИК областях спектра. Впервые такие структуры были получены и оценены как фотосенсибилизаторы I типа для использования в фототераностики. По сравнению с исходным красителем обе диады имеют слабый гипсохромный сдвиг, для диады C₆₀-Pc(Al) наблюдается слабое (в 1.2 раза) тушение флуоресценции, в то время как для диады C₆₀-Pc(In) она потушена практически полностью.

На основе синтезированных диад были получены наночастицы с амфифильным полимером поливинилпирролидона (ПВП), для которых наблюдается гипсохромное смещение пика поглощения. При анализе способности генерировать супероксид анион-радикал было выявлено, что при облучении светом на 670 нм активность наночастицы диады C₆₀-Pc(Al) выше более чем в 10 раз, чем у наночастицы диады C₆₀-Pc(In). Наилучшую способность генерации АФК по механизму I типа проявили наночастицы диады PcAl с производным фуллерена PC[60]BM, в 3 раза превзойдя активность исходного красителя PcAl. Таким образом, полученные результаты показывают перспективность дальнейшего исследования подобных диад в качестве фотосенсибилизаторов типа I для ФДТ.

Работа выполнена в рамках госзадания (номер госрегистрации ААА-А19-119112590105-7) и при поддержке гранта Президента (МК-4079.2021.1.4).

Синтез *N*-замещенных фурфуриламинов гидроаминированием 5-гидроксиметилфурфуурола нитросоединениями в режиме “one-pot” на минералоподобном медном катализаторе

Редина Е.А.¹, Архипова Н.Ю.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Москва, Россия

E-mail: redinalena@yandex.ru

N-замещенные фурфуриламины представляют собой важный класс органических соединений с высокой биологической активностью и являются структурными фрагментами многих лекарственных препаратов, например, хорошо известного диуретика Фуросемида. Кроме того, разрабатываются новые лекарства для лечения артериальной гипертензии, гепатита В, а также инфекций [1]. *N*-замещенные фурфуриламины могут быть получены по реакции восстановительного аминирования биодоступных фурфууроля или 5-гидроксиметилфурфуурола (5-НМФ). Классическая реакция восстановительного аминирования карбонильных соединений представляет собой нуклеофильное присоединение первичного амина по карбонильной группе с образованием имина, последующее восстановление которого дает вторичный амин. Несмотря на кажущуюся простоту, синтез осложнен необходимостью использования малодоступных аминов, кроме того, проводится в две стадии с использованием стехиометрических восстановителей или стандартного катализатора гидрирования Pd/C.

Нами впервые был проведен “one-pot” синтез некоторых *N*-замещенные фурфуриламинов гидроаминированием 5-НМФ ароматическими нитросоединениями на доступном медном катализаторе. Использование катализатора со структурой минерала [2], полученного нами синтетическим путем из силикагеля и нитрата меди и допированного оксидом церия, позволяет реализовать гидроаминирование 5-НМФ, вводя реакцию не амины, а более доступные нитросоединения, при этом реакция проводится в автоклаве без дополнительных стадий выделения промежуточных продуктов в относительно мягких условиях (H_2 10 атм. 150-170°C). При этом катализатор может быть использован повторно в течение как минимум 4 циклов без потери активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-73-00183)

Список литературы

- [1] Cukalovic A., Stevens C. V. // *Green Chem.* 2010. V. 12 (7), P. 1201-1206.
[2] Kirichenko O., Kapustin G., Mishin I., *et.al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. 5147.

Получение триэтиламина тригидрофторида с целью его использования как фторирующего агента

Решетова Е.М., Комиссарова Г.М., Смирнов М.К., Беляев Э.Л., Елизаров В.В.
*Государственный научно-исследовательский институт органической химии и
технологии, Москва, Россия*
E-mail: dir@gosniokht.ru

Триэтиламин тригидрофторид ((C₂H₅)₃N·3HF, ТЭАТГФ,) является перспективным агентом в реакциях нуклеофильного замещения атомов хлора или брома фтором, идущих с высоким выходом в мягких условиях [1. В работе [2] упоминается, что, наряду с другими реагентами, ТЭАТГФ способен раскрывать кольцо эпоксистирила. Он является стабильным соединением, обладает относительно низкой токсичностью и не вызывает коррозии борсиликатного стекла.

Нами предложен способ получения (C₂H₅)₃N·3HF, отличающийся тем, что при его синтезе вместо высокотоксичного и коррозионного жидкого HF используется менее опасная плавиковая кислота, которая смешивается с бензолом, триэтиламином. При нагревании реакционной смеси отгоняется азеотроп бензола с водой, поступающий в аппарат Дина-Старка и далее в фазоразделитель. В реакторе происходит образование конечного продукта.

Для определения содержания основного вещества в полученном продукте используют титрование 0,1 Н раствором щелочи (до pH 7), по результатам титрования рассчитывают количество молекул HF по формуле:

$$Z = \frac{E + 0.1MV}{E - 2V}$$

где E – масса образца, мг; M – молекулярная масса третичного амина; V – объем 0,1 Н раствора щелочи, мл; Z – количество молекул HF.

Синтезированный фторирующий агент был использован нами для получения этилового эфира монофторуксусной кислоты.

Список литературы

- [1] Franz R. // Journal of fluorine chemistry. 1980. Vol. 15. P. 423-434.
[2] Aranda G., Jullien J., Martin J.A. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 6. P. 1890.

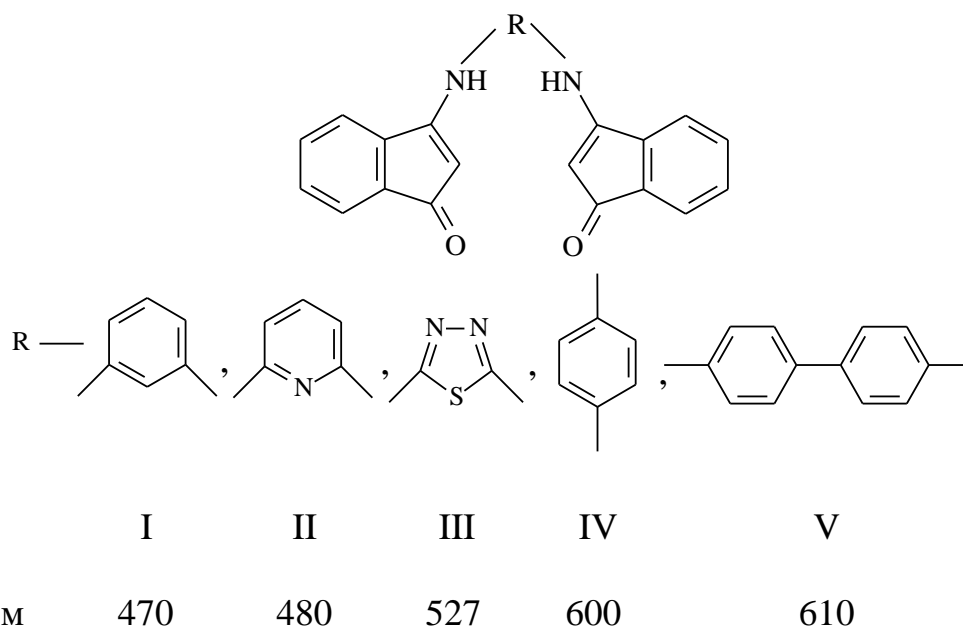
Исследование влияния ароматических диаминов на свойства карбо- и гетероциклических соединений

Розенкова А.Д., Березина Г.Р.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: berezina@isuct.ru

Проведен сравнительный анализ спектральных свойств продуктов взаимодействия индандиона-1,3 с *m*-диаминами и *n*-диаминами. Исследование электронных спектров поглощения показало, что при замене *m*-фениленового на *n*-фениленовый и дифениленовый фрагмент происходит сильный батохромный сдвиг (470→ 585 нм) длинноволновой полосы поглощения за счет увеличения цепи сопряжения в молекуле. Присутствие в дифениленовом фрагменте тио-, сульфоново и оксидной группировок вызывает повышение окраски соединений.



На основе анализа спектров ЯМР H^1 карбо- и гетероциклов (I и IV) в гексаметилфосфортриамиде присутствует сравнительно узкий сигнал, интенсивность которого составляет 1 протон. При введении заместителей ряда бензидина его интенсивность снижается до нуля. Большая разница химического сдвига, отсутствие мультиплетности структуры пика позволяют отнести этот сигнал к протону гидроксильной группы в кетоенольной форме, стабилизированной водородной связью в изученных карбонильных соединениях.

Синтезированные гетероциклы могут быть использованы в качестве биологически активных веществ (бактериостатиков).

Синтез IAP-лигандов для молекул SNIPER

Рысина Ю.Д., Сачкова А.А., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: rysina_yul@mail.ru

SNIPER (Specific and Nongenetic IAP-dependent Protein ERasers) представляют собой бифункциональные молекулы, состоящие из двух лигандов, связанных линкером. Один из них взаимодействует с целевым патогенным белком, другой – с белками-ингибиторами апоптоза (IAP). Раковые клетки сверхэкспрессируют IAPs, тем самым способствуя выживанию опухоли. Основное преимущество SNIPER состоит в том, что одновременно происходит деградация патогенного белка и снижение активности IAP, благодаря чему эффективность лечения может значительно вырасти. Были использованы различные подходы к получению новых ингибиторов IAP, представляющих собой пептидомиметики, которые в дальнейшем планируется задействовать для синтеза молекул SNIPER.

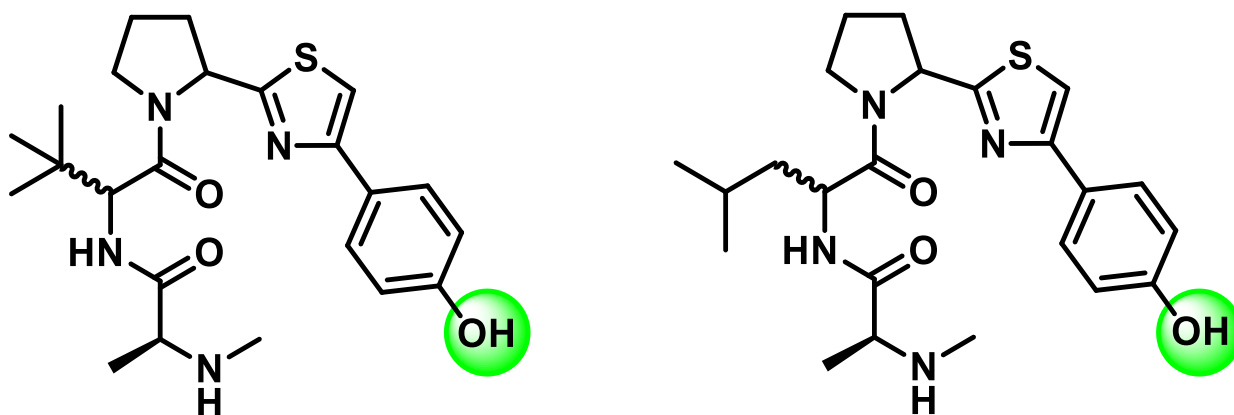


Рис. 1. Полученные IAP-лиганды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00736).

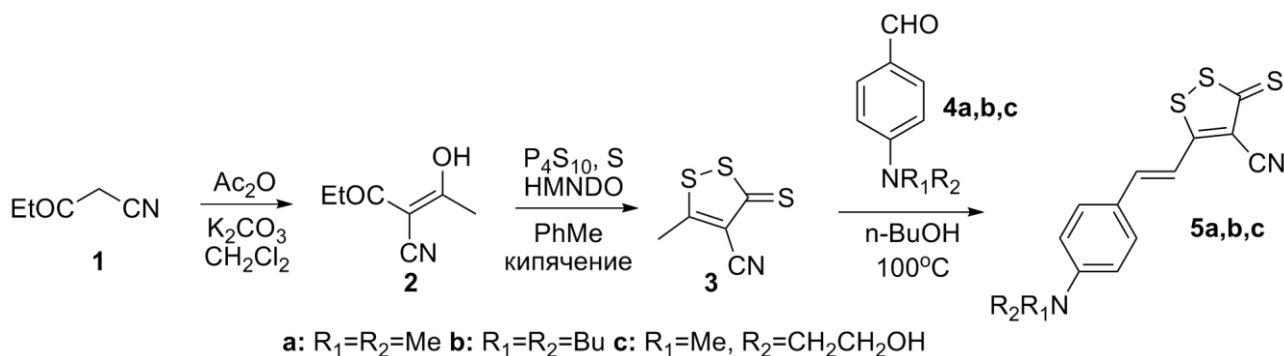
5-метил-4-циано-1,2-дитиол-3-тион, как акцепторный фрагмент для НЛО-красителей

Рязанов Н.Д.^{1,2}, Бережная В.Н.^{1,2}, Шелковников В.В.^{2,3}¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН Новосибирск, Россия³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

E-mail: n.riazanov@g.nsu.ru

В виду ускоренного развития оптоэлектроники появилась необходимость в создании новых материалов с нелинейными оптическими свойствами (НЛО). В качестве таковых чаще всего используются материалы на основе НЛО-хромофор-полимер. НЛО-хромофоры – несимметричные полярные красители, состоящие из донорных и акцепторных фрагментов, соединенные между собой π-электронным мостиком.

В данной работе описан оптимизированный синтез нового акцепторного блока – 5-метил-4-циано-1,2-дитиол-3-тиона с количественным выходом, а так же синтез красителей на его основе. Схема получения дитиолтиона **3** и дальнейший синтез красителей **5** представлены ниже на схеме.

Рис. 1. Синтез дитиолтиона **4** и его конденсация с альдегидами.

Структуры полученных соединений подтверждены при помощи ES-MS и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C .

Использование бориды кобальта в процессах гидрирования нитрилов

Савина А.И., Комиссарова Г.М., Письменский А.В., Беляев Э.Л., Смирнов М.К.,
Крестиненко В.А.

*Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии, Москва, Россия
E-mail: dir@gosniokht.ru*

Реакция каталитического гидрирования нитрилов до первичных аминов сопровождается нежелательным образованием вторичных аминов. Образование вторичных аминов связано с природой активной поверхности катализатора.

Использование никелевых катализаторов имеет ряд недостатков. В процессах с использованием никеля, нанесенного на адсорбент, требуется применение высокого давления и температуры, а невысокая селективность данного катализатора к первичным аминам требует его промотирования. При использовании никеля Ренея проблемами являются пирофорность и высокая скорость дезактивации катализатора, что приводит к снижению общей скорости превращения исходного нитрила и пониженной селективности по отношению к конечному продукту. Для поддержания эффективности катализатора для промышленного применения он должен непрерывно обновляться и подвергаться регенерированию [1].

В работе [2], при гидрировании нитрилов, показано преимущество использования в качестве катализатора бориды кобальта, который более устойчив, чем скелетный никелевый катализатор и проявляет большую активность и высокую избирательность.

Экспериментально доказан высокоэффективный способ получения первичных аминов с использованием бориды кобальта в качестве катализатора. Благодаря специально подобранным соотношениям компонентов и времени проведения процесса, реакцию возможно осуществить при температуре до 100 °С и давлении менее 40 атм, что позволяет избежать образования побочных продуктов и повысить выход конечного продукта.

Предлагаемый способ гидрирования нитрилов до первичных аминов был реализован на опытной установке и позволил получать конечные продукты с высокой степенью чистоты при существенном повышении безопасности процесса за счет применения невысоких давлений и температур.

Список литературы

- [1] Patent № 6518449 US, IPC C07C253/30. / Boschat V., Leconte Ph.; applicant Rhodia Fiber and Resin Intermediates SAS. 2003. 5 p.
[2] Полковников Б. Д., Фрейдлин Л. Х, Баландин А. А. // Изв. АН СССР ОХН. 1959. № 8. С.1488-1490.

Полизамещенные электронодефицитные циклогептатриены – молекулы с богатой реакционной способностью и неординарными физико-химическими свойствами

Саликов Р.Ф.¹, Белый А.Ю.¹, Ильющенко М.К.^{1,2}, Соколова А.Д.¹,
Литвиненко В.В.¹, Платонов Д.Н.¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

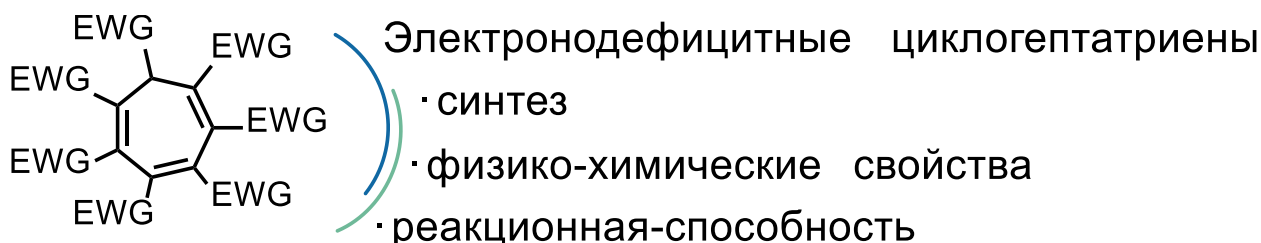
²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: rinosal@gmail.com

Известно, что наличие электронодефицитных групп в составе молекул приводит к существенным изменениям их химических свойств, в первую очередь проявляясь в виде повышенной кислотности. Включение данных групп в циклогептатриенильное кольцо вызывает аналогичный эффект, однако сочетание данного фактора с антиароматическим характером циклогептатриенильных анионов приводит как к повышенной устойчивости, так и к более разнообразной химии данных систем.

Стабилизация циклогептатриенильных анионов позволяет провести более глубокий анализ данных соединений с целью изучить факторы, влияющие на их устойчивость и контролирующие их геометрию. Сочетание спектральных методов анализа с квантовохимическими расчетами позволяет подтвердить ранее выдвинутое в научной литературе предположение о сложной динамической структуре данных анионов.

Как и в любой другой системе с акцепторными заместителями, данные молекулы биваленты и способны реагировать как с нуклеофильными, так и с электрофильными агентами. Однако данные реакции могут приводить не только к сочетанию двух частиц, но и к многостадийным перегруппировкам, включающие трансформации основного семичленного цикла. Более того, в ряде случаев продукты превращений данных циклогептатриенов обладают полезными физическими свойствами (вновь в силу присутствия электронодефицитных заместителей), как например рН-чувствительные флуоресцентные изохинолоны с большими значениями Стоксовых сдвигов.



Электролитическое растворение медного катода как эффективный подход к генерированию катализатора для азид-алкинового циклоприсоединения

Самойленко Д.Е., Родыгин К.С.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: k.rodygin@spbu.ru

Катализ органических реакций переходными металлами давно зарекомендовал себя в качестве эффективного подхода к множеству сложных и востребованных соединений. Однако, для проведения многих востребованных каталитических превращений необходима генерация сложных катализаторов. К таким процедурам могут предъявляться жесткие требования, например, инертная атмосфера, безводные условия, наличие стабилизаторов. Одной из ключевых задач является собственно синтез металлсодержащих катализаторов, комплексов металлов с лигандами.

В настоящей докладе будет представлен подход, заключающийся в *in situ* генерации сложного по строению эффективного медь-содержащего катализатора, генерируемого посредством электрического тока. Для этого медный электрод был помещен непосредственно в реакционную смесь, растворенную в ионных жидкостях, которые выполняли роль стабилизаторов каталитически активных комплексов. После пропускания определенного количества электричества из реакционной смеси были выделены продукты азид-алкинового циклоприсоединения с хорошими и отличными выходами (Схема 1). Через оставшийся раствор вновь был пропущен электрический ток при условии смены полярности электродов. В результате вся растворенная в ионной жидкости медь была депонирована на вспомогательном электроде, что позволило провести реакцию присоединения вновь непосредственно в этой же реакционной смеси.

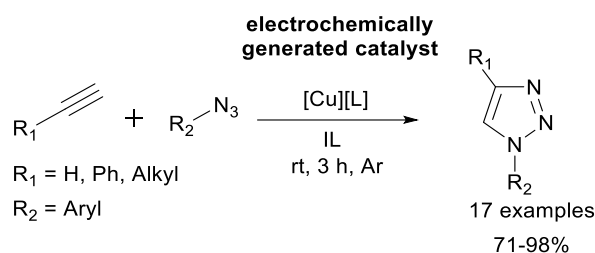


Схема 1. Азид-алкиновое циклоприсоединение электрохимически генерированным медным катализатором.

Такое циклическое проведение реакции, а также контроль над количеством выделяемого катализатора открывает множество возможностей при построении технологических схем. В ходе работы был исследован механизм перехода металла в раствор, обнаружены интермедиаты, полученные продукты охарактеризованы аналитическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (19-29-08020)

Синтез комплексов фталоцианинов магния и цинка, содержащих нитрогруппы и исследование их спектрально-люминесцентных свойств

Сарвин И.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,
Иваново, Россия

E-mail: sarvin2002@mail.ru

Фталоцианины представляют собой класс макроциклических синтетических соединений, родственников порфиринов, обладая обширной 18-π электронной структурой, они проявляют особые физические и химические свойства. Интенсивное поглощение в видимой области, дает им широкое применение в качестве красителей и пигментов. Агрегация является важным фактором при изучении свойств фталоцианинов, так как они склонны ассоциировать в растворе, образуя различного вида агрегированные молекулы.

В данной работе описывается методика синтеза (Схема 1), исследование электронных спектров поглощения, а также были получены величины квантовых выходов флуоресценции, стоксовых сдвигов и времен жизни флуоресценции для металлокомплексов нитро и нитрофеноксизамещенных фталоцианинов.

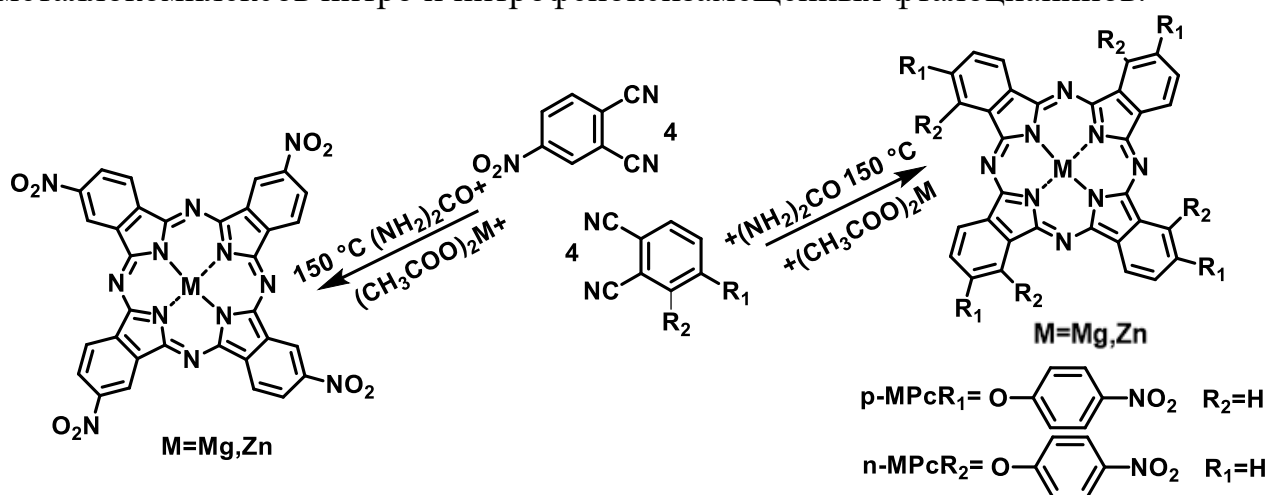


Схема 2. Синтез тетра-4-(4-нитрофенокси)фталоцианинатов цинка, магния и алюминия

Синтез проводился методом темплатного сплавления фталонитрила с ацетатами металлов в мольном соотношении 4 : 1, в присутствии мочевины. Сплавление происходило при 150 °С и длилось 20 минут. После реакция смесь была очищена экстракцией на аппарате Сокслетта с хлороформом, а так же с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с хлороформом в качестве элюента. Структура соединений подтверждалась с помощью ¹H ЯМР и ИК спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и электронной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 17-73-20017.

Применение металлоорганических координационных полимеров в качестве гетерогенных катализаторов синтеза пропаргиламинов

Свищев В.Н., Бондаренко Г.Н., Ганина О.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: sviviknik@mail.ru

Пропаргиламины – обширный класс соединений, представители которого применяются в фармакологии и фармацевтике, а также в качестве прекурсоров разнообразных гетероциклических ароматических соединений [1].

Наиболее универсальным методом получения пропаргиламинов является реакция A_3 – трехкомпонентная реакция между амином, альдегидом и алкином [2]. Лучшие результаты наблюдаются при проведении синтеза с участием переходного металла в качестве катализатора, самые распространённые из которых – соединения меди и серебра. Особый интерес представляют рециклизуемые гетерогенные катализаторы, сочетающие эффективность с возможностью многократного повторного использования при минимальном загрязнении продуктов.

Для реализации реакции A_3 с гетерогенным катализатором, нами была предложена система с применением металлоорганических координационных полимеров (MOF – metal organic framework) [3] на основе меди; подобные медные катализаторы не применялись ранее. После оптимизации условий синтез был проведен в присутствии катализатора – Cu-MOF (3 мол.%), без растворителя при 100°C, что позволило за 2-6 часов получить серию пропаргиламинов с выходами от высоких до количественных (83-100%), а также осуществить рециклизацию катализатора для реакции фенилацетиленов с бензальдегидом и морфолином (выход до 90 % на 5 цикле) .

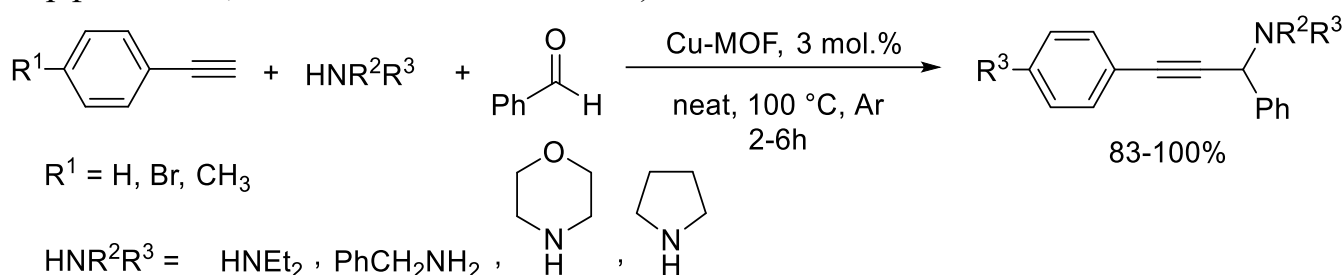


Схема 2. Синтез пропаргиламинов

Список литературы

- [1] Olanow C.W. // Neurology. 2006. V. 66. P. 69-79.
[2] Lauder K. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 14091-14200.

Фталимид-N-оксильный радикал в электрохимических реакциях С-О сочетания

Сегида О.О.¹, Павелъев С.А.¹, Дворецкий А.^{1,2}, Фёдорова У.В.^{1,2},
Терентьев А.О.^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: segoleg@gmail.com

В настоящее время электроорганический синтез является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии. Большое внимание уделяется электрохимической С-Н функционализации, окислительному сочетанию и дифункционализации алкенов. Такие процессы часто сопровождаются образованием активных С-, О-, N- и S-центрированных радикалов.

Препаративная электрохимия О-центрированных N-оксильных радикалов остается малоизученной и сложной темой. Имид-N-оксильные радикалы широко представлены во многих процессах С-О сочетания и дифункционализации алкенов, но в электроорганическом синтезе они используются ограниченно в качестве медиаторов С-Н-функционализации и окисления спиртов (Схема 1, а).

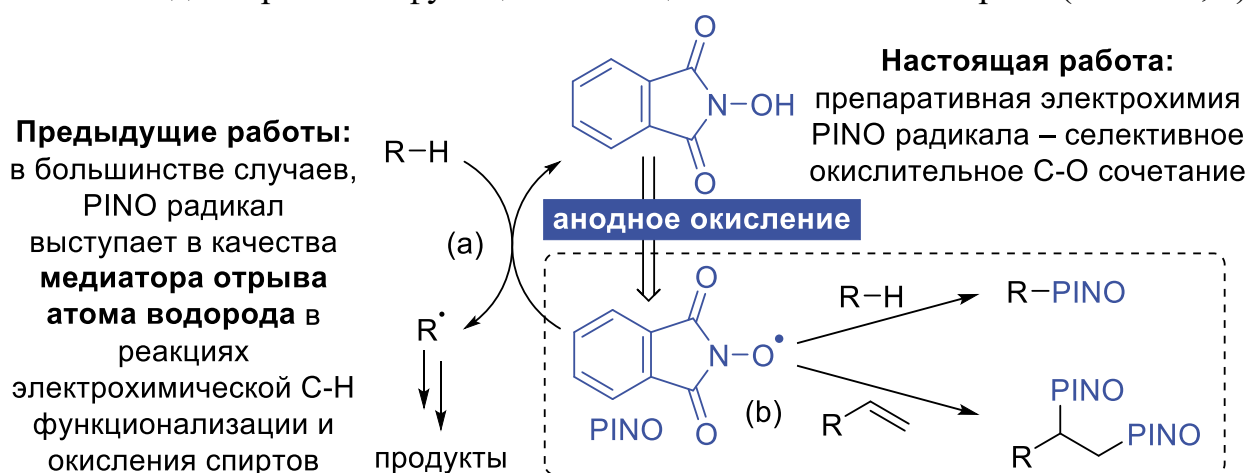


Схема 1. Настоящая работа в контексте электрохимических свойств фталимид-N-оксильного радикала.

В данной работе фталимид-N-оксильные (PINO) радикалы, генерируемые на аноде из N-гидроксифталимида, используются для радикального окислительного сочетания в новых реакциях С-Н функционализации и дифункционализации алкенов (Схема 1, б). [1, 2]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-13-00205).

Список литературы

[1] Paveliev S.A., Segida O.O., et. al. // Org. Chem. 2021. V. 84. P. 18107.

[2] Paveliev S.A., Churakov A.I., et. al. // Adv. Synth. Catal. 2020. V. 18. P. 3864.

Синтез липидной формы рН-чувствительного конъюгата на основе дигидрофураноаллоколхицина

Ситдикова А.Р., Щегравина Е.С., Фёдоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail:abdulkader@yandex.ru

Ранее было установлено, что дигидрофураноаллоколхициноид **1** проявляет высокую антипролиферативную активность в суб-наномолярном диапазоне концентраций по отношению к ряду клеточных линий и характеризуется сниженной острой токсичностью (LD₅₀) по сравнению с природным колхицином [1]. В связи с этим указанная молекула была выбрана в качестве интактного соединения для разработки противоопухолевой пролекарственной формы.

По аналогии с колхициноидом **1** было получено соединение **2**, содержащее кетогруппу для последующего конъюгирования с модифицированным липидом **3**. Оно было использовано для создания рН-чувствительного пролекарства **4**, содержащего кислотно-лабильный оксимный фрагмент.

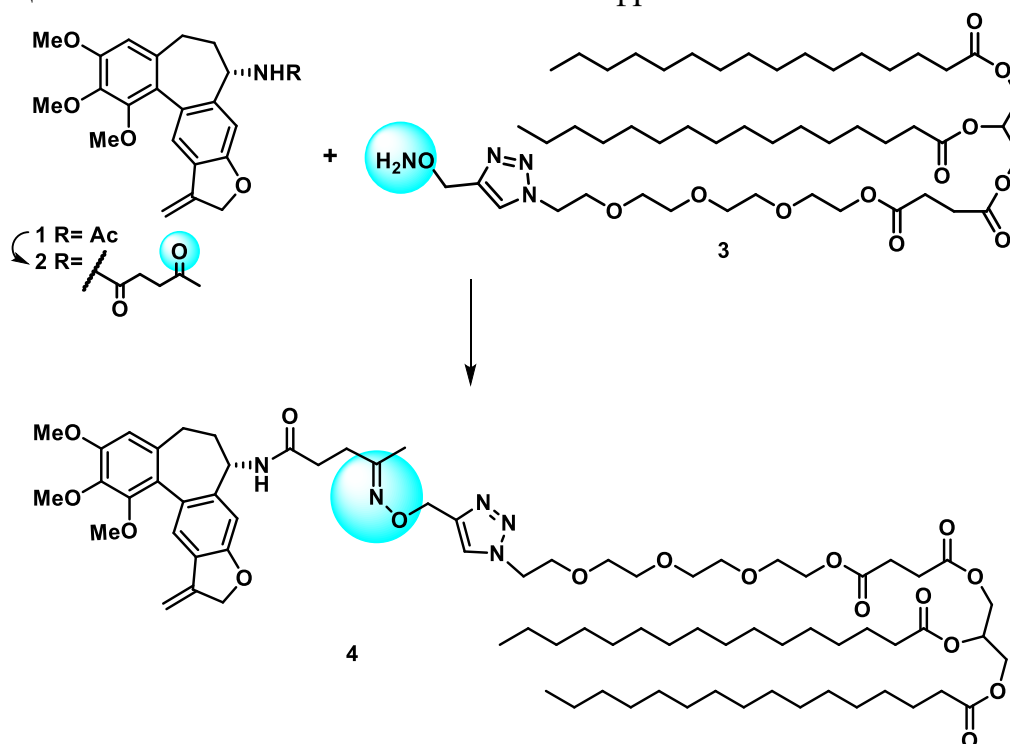


Рис.1 Липидная форма рН-чувствительного конъюгата на основе дигидрофураноаллоколхицина

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00158).

Список литературы

[1] Shchegravina E.S. *et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 207. P. 112724.

Оптимизация реакции гидразинилирования S-метильных производных 2-тиоурацила

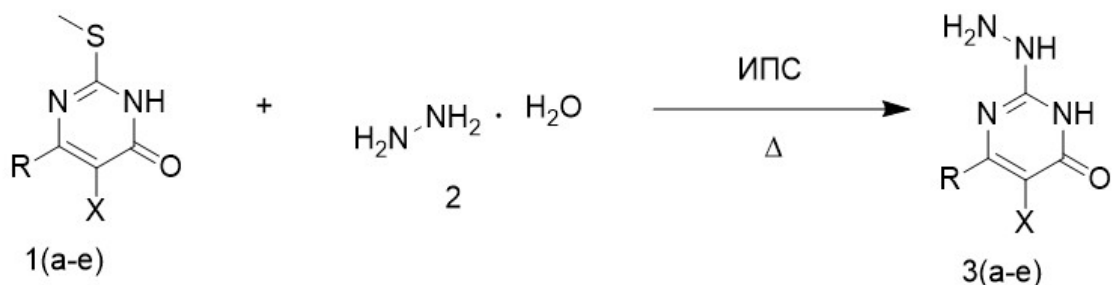
Скрылькова А.С., Егоров Д.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: askrylkova@gmail.com

Пиримидиновый фрагмент входит в состав многих лекарственных препаратов. Одними из наиболее изучаемых производных пиримидинов являются производные 2-тиоурацилов, которые обладают широким спектром биологической активности и достаточно доступны. Поэтому модификации данного класса соединений интересны с точки зрения органической химии.

Взаимодействием S-метильных производных 2-тиоурацила (1 (a-e)) с избытком гидразин гидрата (2) были получены соответствующие гидразинильные производные (3 (a-e), 5). Стандартно используют 2-кратный избыток гидразин гидрат, реакцию проводят при кипячении этанола или без растворителя. Выдержка составляет 2–3 часа, после выделения выход продукта составляет 60–70%. Добавление 8-кратного избытка гидразин гидрата и протекание реакции в ИПСе при кипячении за 6-8 часов увеличивает выход продукта до 80–92%. Дальнейшее увеличение избытка гидразин гидрата не приводит к повышению выхода реакции.



R=Et, X=H (1a);
R=CH₃; X=Pr (1b);
R=CF₃, X=H (1c);
R= 4-Br-Ph; X=CN;(1d)
R=3-NO₂-Ph; X=CN (1e).

R=Et, X=H (3a);
R=CH₃; X=Pr (3b);
R=CF₃, X=H (3c);
R= 4-Br-Ph; X=CN;(3d)
R=3-NO₂-Ph; X=CN (3e).

Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ).

Синтез новых тетрагидропиримидин-2-онов на основе реакции 1-(3,3-диэтоксипропил)уреидо)метансульфонатов натрия с C-нуклеофилами

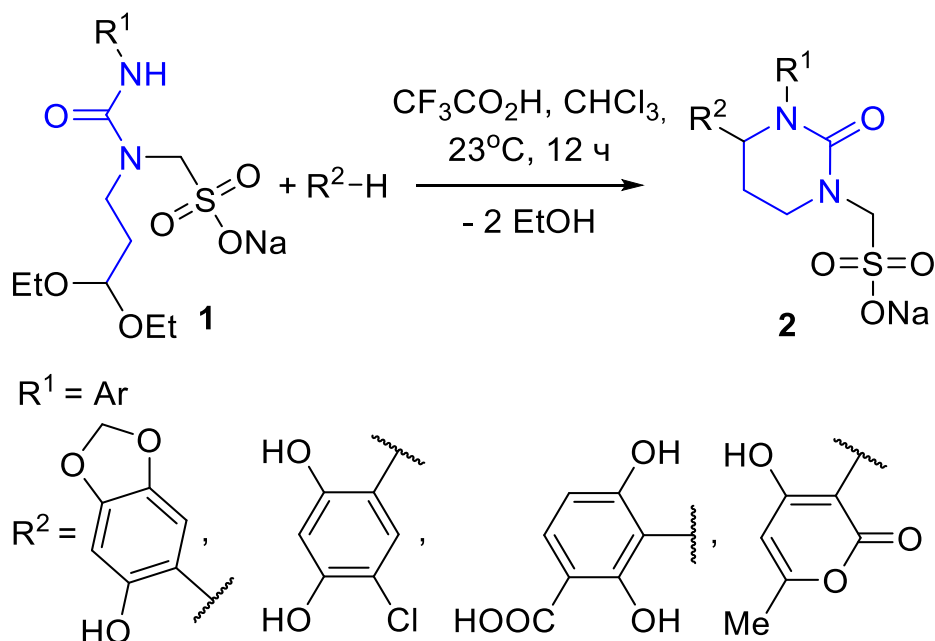
Смолобочкин А.В., Ризбаева Т.С., Газизов А.С.,
Бурилов А.Р., Пудовик М.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: smolobochkinav@mail.ru*

Производные циклической мочевины – тетрагидропиримидин-2(1H)-оны, известны своей фармакологической активностью. Тетрагидропиримидиноны преимущественно оказывают ингибирующее действие на различные ферменты, такие как ВИЧ-протеаза, дигидрооротаза, топоизомераза I, TNF- α -превращающий фермент. Поэтому поиск новых путей синтеза производных пиазолопиридина является важной и актуальной научной проблемой.

Реакцией 1-(3,3-диэтоксипропил)уреидо)метансульфонатов натрия с C-нуклеофилами (4-хлоррезорцин, бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ол, 2,4-дигидроксибензойная кислота, 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-он) в хлороформе в присутствии трифторуксусной кислоты синтезированы новые замещённые тетрагидропиримидиноны.

Таким образом, предложенный метод позволяет в мягких условиях получать новые замещённые производные тетрагидропиримидин-2(1H)-она. Преимуществом данного метода являются мягкие условия реакции, использование коммерчески доступных реагентов и катализатора.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых МК-1944.2022.1.3.

Необычный результат реакции с ацетилацетоном

Соков С.А.^{1,2}, Голованов А.А.¹, Вологжанина А.В.³

¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

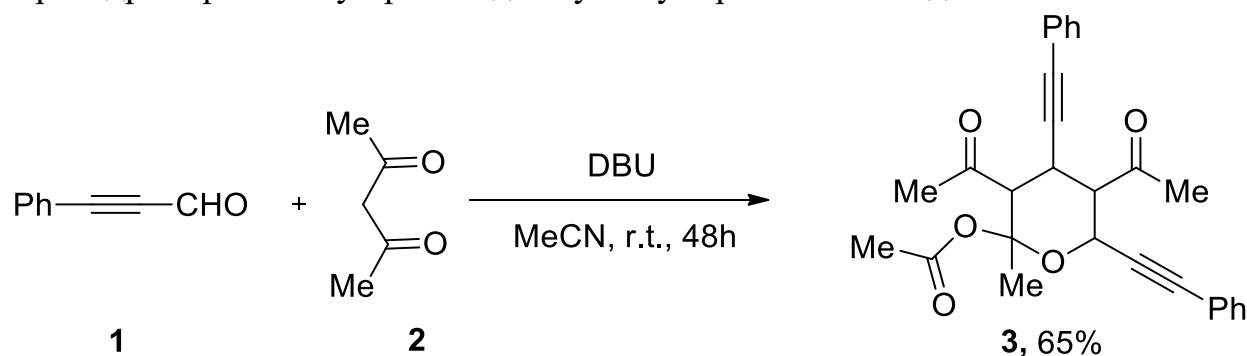
²Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия

³Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

E-mail: s.sokov@tltsu.ru

Сведения о реакционной способности α -ацетиленовых альдегидов с СН-кислотами являются довольно противоречивыми. Например, в литературе описано взаимодействие арилацетиленовых альдегидов с ацетилацетоном в присутствии пиперидина с образованием активированных енинов [1]. Аналогичная реакция, но в присутствии $ZnCl_2$ в качестве катализатора, может приводить к образованию фурановых производных [2]. В связи с этим рассмотрение влияния других каталитических систем представляется актуальной задачей.

Нами было показано, что реакция фенилпропаргилового альдегида **1** с ацетилацетоном **2** в ацетонитриле и в присутствии DBU может приводить к тетрагидропирановому производному **3** с умеренным выходом.



Мы предполагаем, что такая необычная реакция протекает следующим образом: образующийся на первой стадии енин подвергается последовательной атаке ацетилацетонат-аниона и второй молекулы альдегида. Строение полученного соединения **3** однозначно подтверждено методом РСА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00185), <https://rscf.ru/en/project/22-13-00185/>.

Список литературы

[1] Asokarajan R., Pazhani R., Paulpandiyar R. // Journal of Advanced Scientific Research. 2019. Т. 10. №. 04. С. 235-239.

[2] Yu Y., Chen Y., Wu W., Jiang H. // Chemical Communications. 2017. Т. 53. №. 3. С. 640-643.

Реакции (2-(3,4-дигидро-2H-пиррол-1-иум-1-ил)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-инден-2-ида) с тетраалкилацетилендифосфонатом

Соколов А.А., Егоров Д.М.

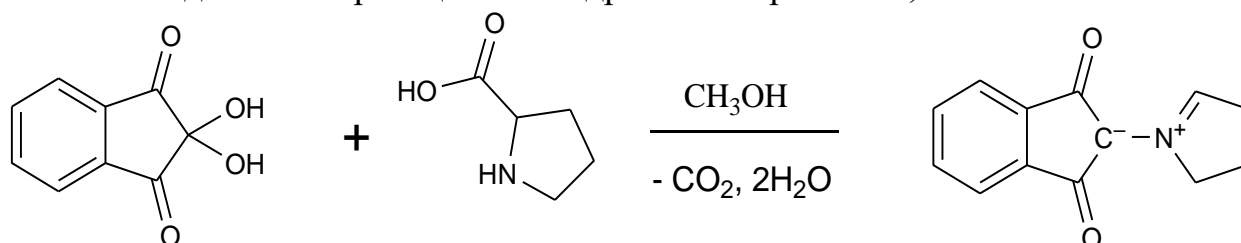
Санкт-петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sklv.alexey@gmail.com

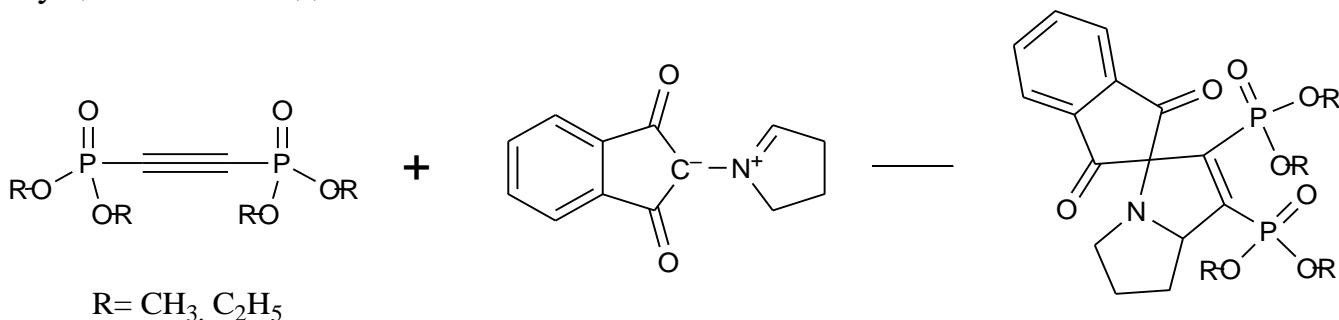
Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения широко используются для синтеза различных пятичленных гетероциклов, содержащих один или несколько гетероатомов. Реакции данного типа – важный метод синтеза, с помощью которого удается получать многие биологически активные соединения. Данные реакции можно применять для быстрой и легкой сшивки любых веществ, содержащих необходимые для реакции концевые группы (диполь и диполярофил), что особенно важно для использования в биохимии и иммуноанализе. Кроме того, полученные с помощью реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения вещества могут использоваться в качестве комплексообразователей для переходных металлов в металл-катализируемых реакциях органического синтеза.

В ходе исследования получены новые фосфорорганические соединения, реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения по активированной тройной связи ацетилендифосфоната диполя (2-(3,4-дигидро-2H-пиррол-1-иум-1-ил)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-инден-2-ида).

Синтез диполя — реакция нингидрина с L-пролином, показана на схеме.



Полученный диполь легко вступал в реакцию с ацетилендифосфонатами, реакция протекала за 3 часа при комнатной температуре, контроль осуществлялся по данным ЯМР ³¹P:



Полученные конденсированные структуры – масла. Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P.

Синтез и реакционная способность 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена

Соколова А.Д.¹, Ильющенко М.К.², Литвиненко В.В.¹, Саликов Р.Ф.¹,
Белый А.Ю.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: alenasklva@gmail.com

Нами разработан ряд подходов к синтезу 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена (Е6), наиболее совершенный из которых позволяет его получить с выходом 66% в виде единственного изомера.

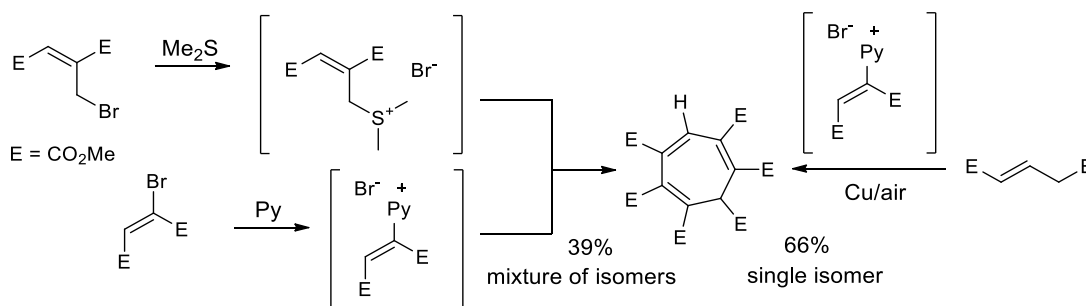
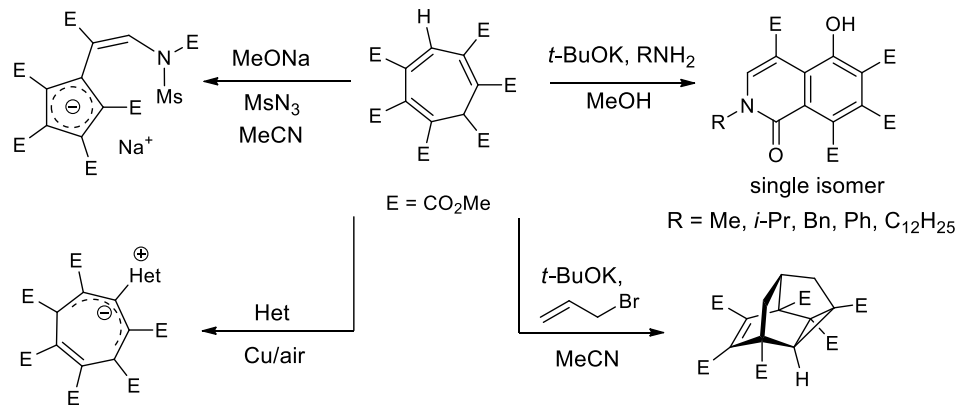


Схема 1. Синтез гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена.

Наши исследования показали, что Е6 обладает высокой СН-кислотностью, рKa = 8,9 (DMSO), и, таким образом, превосходит по силе уксусную кислоту, что особенно удивительно, учитывая формально антиароматический характер аниона Е6.

Е6 и его анион вступают в реакции как с нуклеофильными, так и электрофильными реагентами. Особый интерес представляет медь катализируемая СН активация, а также реакция с аминами, приводящая к 5-гидроксиизохинолонам, являющимися новым типом флуоресцентных красителей.



Het = pyridine, p-methoxypyridine, DMAP, N-methylimidazole

Схема 2. Свойства гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена.

Гетеролептические катехолаты галлия на основе новых пространственно-затрудненных *o*-хинонов с N-донорными лигандами

Соловьева Е.А., Малеева А.В.

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: arina@iomc.ras.ru

В последние несколько десятилетий возник значительный интерес к LL'CT-соединениям (LL'CT - ligand-to-ligand charge transfer – процесс межлигандного электронного переноса), как к фото/электрохромным материалам, способным к переключению своих фотофизических характеристик под воздействием управляющего излучения или электрического поля. Особое внимание в этой области привлекает такой класс материалов, как донорно-акцепторные комплексы металлов в связи с тем, что возможность модернизации и функционализации органических лигандов может позволить проводить тонкую настройку электронных свойств соединений методами координационной химии. Получение гетеролептических комплексов на основе непереходных металлов может позволить лучше понять процессы, проходящие между органическими лигандами, не осложненные участием d-орбиталей переходных металлов.

На основе новых пространственно-затрудненных *o*-хинонов была синтезирована серия катехолатов йодида галлия с различными N-донорными лигандами (схема 1).

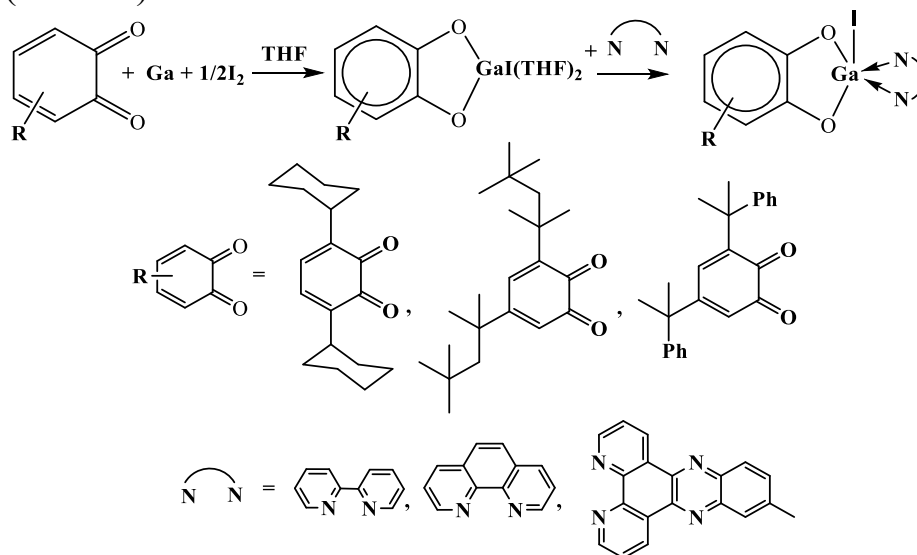


Схема 1.

Все полученные новые катехолаты галлия охарактеризованы при помощи ИК-, ЯМР, УФ-спектроскопии, элементного анализа. Для некоторых комплексов выполнен рентгеноструктурный анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-403.2022.1.3).

Исследование закономерностей изомеризации α -олефинов фракции C16-18

Страхова В.И.¹, Ширшин К.К.^{1,2}, Сак Ю.В.¹, Канаков Е.А.^{1,2}, Есипович А.Л.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: v.strahova-maks@yandex.ru

В последнее десятилетие опубликовано значительное количество работ, посвящённых изучению процесса позиционной изомеризации двойных связей α -олефинов фракции C16-18. Актуальность данной тематики обусловлена отсутствием изомерезованных олефинов на отечественном рынке химического сырья и, как следствие, стремлением к импортозамещению.

В ходе исследовательской работы были рассмотрены закономерности изомеризации α -олефинов фракции C16-18 в присутствии катализаторов кислотного типа.

Процесс проводили на лабораторной установке, состоящей из круглодонного реактора, верхнеприводной мешалки, гидрозатвора, колбонагревателя, дефлегматора, термометра и капилляра для продувки реакционной массы азотом.

В качестве катализаторов исследуемого процесса были испытаны минеральные кислоты (серная и фосфорная кислота), а также паратолуолсульфо кислота. К сожалению, введение в систему этих катализаторов (вплоть до 10% масс.) не способствовало значительному ускорению процесса. Введение в систему гетерополикислот и ионообменных смол в силу различных причин также не привело к положительному результату.

Цеолит типа H-ZSM-5 также не проявил активности в процессе изомеризации, что, по-видимому, связано с недостаточно высокой кислотностью его поверхности. В связи с этим в дальнейших экспериментах в качестве каталитических систем были выбраны сильнокислотные цеолиты типа HY. При сравнении в одинаковых условиях наилучшие результаты показали катализаторы CVB760 (Zeolyst Products) и KNT-860 (KNT Group).

Более того, в ходе научно-исследовательской работы было рассмотрено влияние температуры процесса, концентрации катализатора, природы антиоксидантов, а также барботажа азота на выход, фракционный состав и температуру застывания (ТЗ) продуктов (изо-олефинов). Предложена принципиальная технологическая схема процесса изомеризации α -олефинов фракции C16-18.

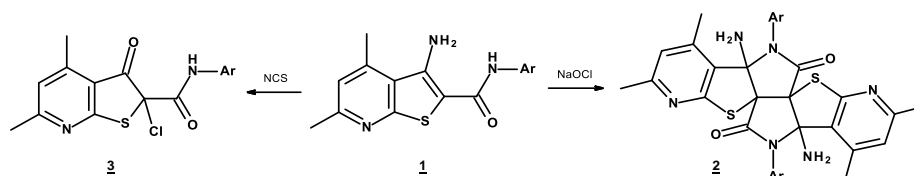
Взаимодействие 3-аминофуоро[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамидов с гипохлоритом натрия и *N*-хлорсукцинимидом

Шитиков Н.В., Строганова Т.А., Крапивин Г.Д.
 Кубанский государственный технологический университет,
 Краснодар, Россия
 E-mail: tatka_s@mail.ru

В рамках изучения синтетических возможностей 3-аминотиено- и фуоро[2,3-*b*]пиридинов как удобных прекурсоров в синтезе полиядерных гетероциклов, мы исследовали взаимодействие амидов ряда 3-аминофуоропиридина с NaOCl и хлорсукцинимидом (NCS).

Ранее показано, что 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины **1** при обработке раствором гипохлорита натрия подвергаются целому каскаду превращений, приводящему к образованию димеров **2** (Схема 1):

Схема 1

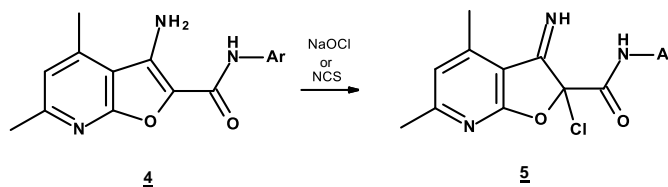


В то же время реакция тиенопиридинов **1** с NCS приводит к образованию хлорсодержащих кетонов **2**. Мы предположили, что в обоих случаях первой стадией реакции является атака электрофила Cl⁺ по положению 2, что приводит к формированию устойчивого карбокатиона, дальнейшие превращения которого приводят к формированию целевых продуктов.

В настоящем докладе мы представляем результаты, полученные при изучении превращений гетероаналога 3-аминотиенопиридина – амидов ряда 3-аминофуоропиридина **4** под действием гипохлорита натрия и NCS.

Оказалось, что в обоих случаях в качестве единственного продукта реакции выделены имины **5** с выходом 64-83% (Схема 2).

Схема 2



Структуры всех синтезированных соединений доказаны с использованием данных ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии и HRMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект FZEZ-2020-0004). Исследования проводились на оборудовании Научно-исследовательского центра пищевых и химических технологий КубГТУ (ЦКП_3111), разработка которого поддерживается Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2021-679).

Кристаллическая структура бистиадиазоламинов с различными спейсерами

Суворова Ю.В., Петухова Е.А., Данилова Е.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: butina@isuct.ru

В качестве объектов, как перспективных фармакологических агентов, нами были выбраны диамины, содержащие два 1,3,4-тиадиазольных фрагмента, связанных алкильными спейсерами различной длины. Ранее нами был выполнен *in silico* прогноз, показавший высокую вероятность проявления биологических, антибактериальных и противогрибковых свойств, а значит целесообразность синтеза выбранных молекул. Синтез проводили путем конденсации тиосемикарбазида с соответствующей дикарбоновой кислотой. Строение всех соединений подтверждено данными электронной, ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии. Некоторые из молекул в ходе *in vitro* исследований проявили умеренную антибактериальную и фунгицидную активности [1,2].

Продолжением работы является рентгеноструктурный анализ монокристаллов бистиадиазоламинов, выращенных путем медленного испарения растворителя. На рис. 1 в качестве примера представлена структура бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)бутана.

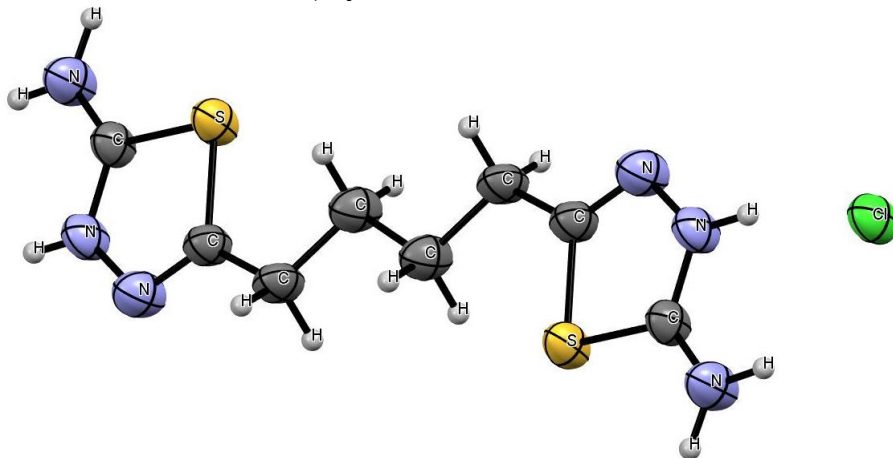


Рис. 1. Кристаллическая структура бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил) бутана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (Проект МК-1396.2020.3).

Список литературы

- [1] Suvorova Yu.V., Petukhova E.A., Dmitriev M.V., *et al.* // ChemChemTech. 2021. V. 64. N 12. P. 8–16.
[2] Суворова Ю.В., Петухова Е.А., Данилова Е.А., Тюрин Д.В. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 1. С. 6–15.

Влияние фрагментов *L*-триптофана и *L*-фенилаланина в пиллар[5]ареновой структуре на свойства и стабильность флуоресцеин содержащих наночастиц

Султанаев В.Р., Якимова Л.С., Назарова А.А., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Казань, Россия

E-mail: vildan_sultanaev@mail.ru

Пиллар[5]арены – молодой класс молекулярных рецепторов с удобной макроциклической платформой для функционализации и создания пептидомиметических производных [1]. Флуоресцеин принадлежит классу ксантеновых красителей и может выступать в исследованиях в качестве модели лекарственного препарата или флуоресцентного маркера. Молекула красителя в составе наноразмерных систем часто оказывается ковалентно связана с подложкой, что ограничивает области их применения, поэтому актуальной задачей является конструирование флуоресцеин содержащих наночастиц на основе макроциклов с развитой поверхностью путем нековалентных взаимодействий.

В рамках данной работы были синтезированы деказамещенные производные пиллар[5]арена с аминокислотными остатками *L*-триптофана и *L*-фенилаланина; получены наноразмерные частицы макроцикл-флуоресцеин и изучено влияние аминокислотного фрагмента в структуре пиллар[5]арена на свойства флуоресцирующих систем.

Комплексом физических методов было показано образование наночастиц с различной стабильностью 92 ± 1 ($\zeta = 13 \pm 2$ мВ) и 79 ± 1 ($\zeta = 32 \pm 2$ мВ) нм для макроциклов, содержащих фрагменты *L*-триптофана и *L*-фенилаланина соответственно. Установлено, что пиллар[5]арен с фрагментами фенилаланина прочнее связывает флуоресцеин ($\lg K_a = 5.08$) и система характеризуется спонтанным увеличением эмиссии флуоресценции только при эквимолярном соотношении компонентов, в то время как частицы на основе макроцикла с триптофановыми фрагментами и флуоресцеином претерпевают постепенное тушение флуоресценции в изученном диапазоне соотношений.

Полученные наноразмерные системы могут быть использованы в качестве перспективных систем доставки лекарственных препаратов или флуоресцентных маркеров, а лабильная заряженная структура макроциклов позволит исследовать рН-зависимые процессы связывания и высвобождения субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10094) <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.

Список литературы

[1] Nazarova A.A., Yakimova L.S., Padnya P.L., *et al.* // New J.Chem. 2019. V. 43. P. 14450–14458.

Карбоксизамещенные соединения различного строения на основе гуаназола, обладающие биологической активностью

Танасевич В.А., Кустова Т.В., Кузьмина М.А., Знойко С.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: melenchuktv@mail.ru

Тетрапиррольные ароматические макрогетероциклы - порфирины и их аналоги характеризуются широким спектром функционализации молекул, что открывает возможность применения их в биологии и медицине, позволяя не только регулировать состояние их гидрофильно-липофильного баланса или оптические свойства, но и создавать центры связывания с различными носителями, а также предлагать препараты многоцелевого действия. Чаще всего химическая модификация макросистемы проходит путем введения фрагмента-фармакофоров или введением заместителей по периферии, а также введением различных биогенных металлов.

В соответствии с известными методиками нами продолжен синтетический ряд карбоксизамещенных макрогетероциклов различного строения и металлокомплексов на их основе с двухвалентными металлами. Показана возможность получения циклических и нециклических продуктов основе гуаназола в соответствии с известными методиками. Строение полученных соединений доказано с помощью комплекса современных физико-химических методов исследования.

Виртуальный скрининг является одним из этапов дальнейших исследований *in vitro*. Нами был выполнен *in silico* прогноз, показавший высокую вероятность проявления биологических, антибактериальных и противогрибковых свойств, а значит целесообразность синтеза выбранных молекул. Прогноз проводили с использованием программных комплексов PASS, AntiBac-Pred и CLC-Pred. Оказалось, что некоторые из синтезированных соединений в ходе *in vitro* исследований проявили умеренную антибактериальную и фунгицидную активности.

Таким образом, полученные результаты позволят в дальнейшем расширить возможность практического применения макромолекул на основе гуаназола.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № FZZW-2023-0009

Список литературы

- [1] Filimonov D.A., Druzhilovskiy D.S., Lagunin A.A., *et al.* // Biomed. Chem. Res. Meth. 2018. V. 1(1). P. 1–21.
[2] Компьютерная программа Anti-Bac-Pred. <http://way2drug.com/antibac/>

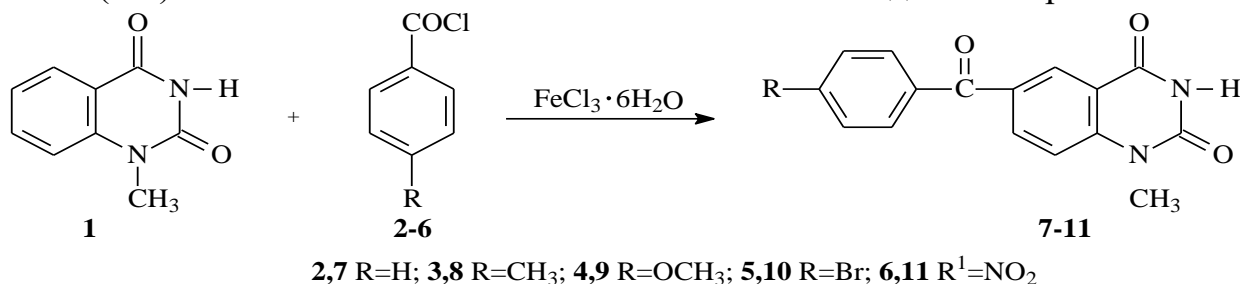
Ацилирование 1-метилхиназолин-2,4-диона хлорангидридами ароматических кислот в присутствии малых количеств шестиводного хлорного железа

Раджабова С.Ю., Тахиров Ю.Р., Шоназаров А.Р., Душамов Д.А.
Ургенчский Государственный университет, Ургенч, Узбекистан
E-mail: yuldash_78@mail.ru

Производные хиназолина обладают широким спектром биологического действия. Среди них найдены фунгициды, инсектициды, бактерициды, регуляторы роста растений.

Ранее было изучено ацилирование бензоксазолин-2-онов [2] бензотиазолин-2-онов [3] и бензимидазолин-2-онов [4] с использованием малых количеств катализаторов, приводящее к образованию соответствующих 6-ацилбензазолин-2-онов.

Продолжая исследования по электрофильному замещению в ряду производных хиназолина и с целью распространения полученных закономерностей на шестичленные гетероциклические соединения, в работе изучено ацилирование 1-метилхиназолин-2,4-диона (**1**) хлорангидридами ароматических кислот (**2-6**) с использованием малых количеств шестиводного хлорного железа.



2,7 R=H; 3,8 R=CH₃; 4,9 R=OCH₃; 5,10 R=Br; 6,11 R¹=NO₂

Выявлены оптимальные условия реакции ацилирования и определена граница применения малого количества катализатора. Наилучшие выходы соединений **7-11** получены в реакциях проведенных при мольном соотношении реагентов **1:2-6:FeCl₃·6H₂O = 1:1,5:1·10⁻²**.

В результате реакции получены соответствующие 6-ароил-1-метилхиназолин-2,4-дионы **7-11** с хорошими выходами.

Строение синтезированных соединений доказано с помощью ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Селективное восстановление акцепторных кратных связей углерод-углерод борогидридом натрия

Тохтобин Е.Д.^{1,2}, Зайцев А.К.^{1,2}, Саликов Р.Ф.¹

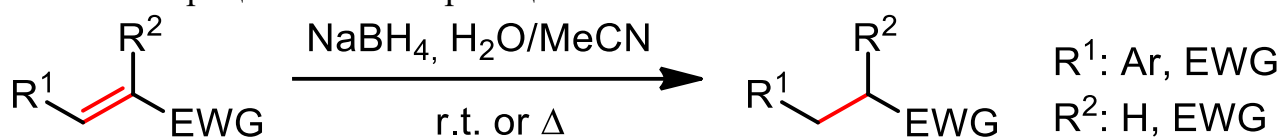
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: egortohobin@mail.ru

Борогидрид натрия с давних пор является важным гидридным восстановителем в органическом синтезе, способным восстанавливать многие функциональные группы [1]. Наиболее распространённым растворителем для этих реакций являются спирты, такие как метанол, в которых активными восстановителями являются частицы типа BH_3OMe^- , образующиеся при сольволизе борогидрида [2], что, однако, ограничивает применимость этого восстановителя только теми субстратами, которые взаимодействуют с ним быстрее метанола. Существует множество публикаций, посвящённых восстановлению кратных связей углерод-углерод в присутствии различных переходных металлов, селективность реакции зависит от металла. Например, система $\text{NaBH}_4/\text{Ni(II)}$ восстанавливает любые двойные связи $\text{C}=\text{C}$ [3], а система $\text{NaBH}_4/\text{Cu(I)}$ – только двойные связи при акцепторах [4].

В данной работе мы предлагаем не требующий использования переходных металлов метод, позволяющий селективно восстанавливать кратные связи: при двух сложноэфирных или нитрильных группах в присутствии кратных связей при одной сложноэфирной группе; и связей при одной акцепторной группе в присутствии неактивированных кратных связей. При этом ключевым условием селективности реакции является использование в качестве растворителя ацетонитрила с добавлением небольшого количества воды, подавляющей побочные процессы полимеризации.



60-80% yield, > 5 examples

Список литературы

- [1] Chaikin S. W. & Brown W. G. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 122–125.
- [2] Prasanth C. P. et al. // J. Org. Chem. 2018. V.83. P. 1431–1440.
- [3] Satoh T., Nanba K. & Suzuki S. // Chem. Pharm. Bull. 1971. V.19. P. 817–820.
- [4] Narisada M., Horibe I., Watanabe F. & Takeda K. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 5308–5313.

Новые методы получения *гем*-дифторированных соединений с использованием фосфоросодержащих реагентов

Трифонов А.Л., Дильман А.Д.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва, Россия

E-mail: a.trifonov1997@gmail.com

Введение *гем*-дифторметиленового фрагмента в молекулу способно многократно повысить ее биологическую активность. Несмотря на перспективность, применение таких структур в фармацевтике и агрохимии лимитировано из-за ограниченности известных методов их синтеза, часто требующих использования токсичных и нестабильных реагентов.

Недавно нами были описаны методы получения *гем*-дифторированных соединений с использованием фосфоросодержащих реагентов [1-6]. Ключевым соединением процессов является фосфоран **1**, генерируемый в реакционной среде и взаимодействующий с электрофилами с образованием фосфониевых солей **2**. Данные соединения могут далее вступать в реакции без предварительного выделения, выступая в качестве прекурсоров *гем*-дифторированных радикалов **3**, либо в качестве синтетических аналогов карбанионов **4**. Некоторые примеры полученных нами продуктов также представлены на рис. 1. Итоговую концепцию можно представить как формально 3-х компонентную последовательную сборку: электрофил, дифторкарбен и радикальная либо электрофильная ловушка.

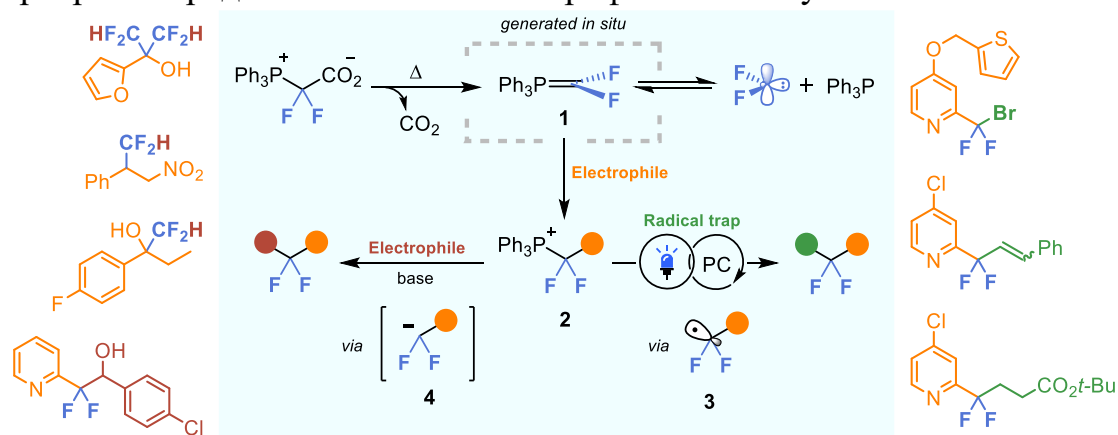


Рис. 1

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-43-00026.

Список литературы

- [1] Levin V.V., Trifonov A.L., *et al.* // *Org. Lett.* 2014. V. 16. P. 6256–6259
- [2] Trifonov A. L., Zemtsov A.A., *et al.* // *Org. Lett.* 2016. V. 18. P. 3458–3461.
- [3] Trifonov A. L., Levin V. V., *et al.* // *Org. Lett.* 2017. V. 19. P. 5304–5307
- [4] Trifonov A. L., Panferova L. I., *et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2019. V. 220. P. 78-82
- [5] Trifonov A. L., Panferova L. I., *et al.* // *Org. Lett.* 2020. V. 22, P. 2409-2413.
- [6] Trifonov A. L., Dilman, A. D. // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23, P. 6977-6981.

Флуоресцентные зонды на основе бис(стириловых) красителей для распознавания ДНК/РНК

Устимова М.А.¹, Федоров Ю.В.¹, Чмелюк Н.С.², Абакумов М.А.²,
Федорова О.А.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
Москва, Россия

²Российский национальный исследовательский медицинский университет
имени Н. И. Пирогова, Москва, Россия
E-mail: ustimova.maria@yandex.ru

Благодаря современным методам флуоресцентной микроскопии, биологам удалось добиться больших успехов в изучении многих биологических процессов. В последние десятилетия учеными активно разрабатываются флуоресцентные зонды для нековалентного мечения биомолекул.¹ Однако актуальной задачей остается поиск новых селективных зондов, способных окрашивать определенный тип макромолекул в присутствии других.

В данной работе были разработаны два бис(стириловых) красителя **1**, **2**, имеющие отличия в структуре линкера, соединяющего два моно(стириловых) фрагмента (рис.1), и исследованы на взаимодействие с ДНК тимуса теленка и РНК печени теленка. Оба соединения показали сильное сродство к макромолекулам и интенсивное разгорание флуоресценции в комплексе. Однако кратность разгорания при связывании с ДНК оказалась выше, чем при связывании с РНК (рис.1). Биологические эксперименты по определению селективности связывания лигандов показали эффективное тушение флуоресценции внутриклеточного красителя **1** при обработке ДНКазой, что позволило предположить возможность применения полученного красителя для распознавания ДНК в присутствии молекулы РНК.

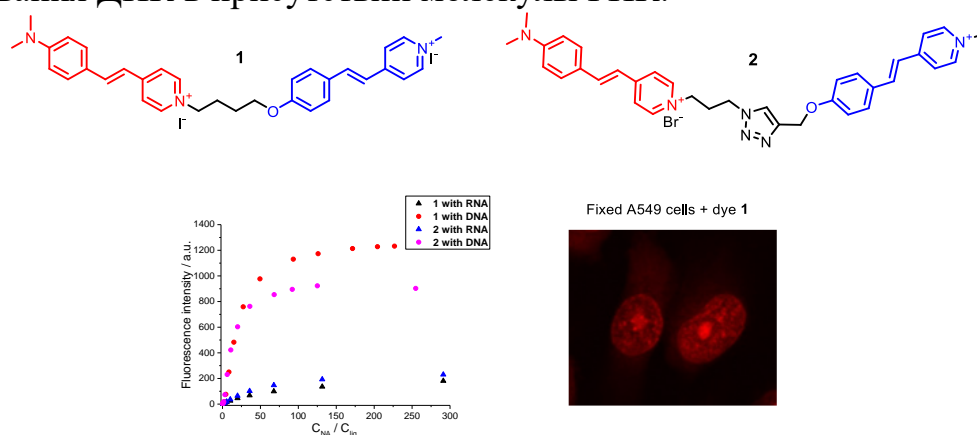


Рис. 1. Структуры красителей **1**, **2**; разгорание флуоресценции красителей в комплексе с биомолекулой; фиксированные клетки A549, окрашенные красителем **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20158.

Список литературы

[1] Abeywickrama S. S. // Chem. Commun. 2022. V. 58, P. 9855–9869.

Электрохимическое карбоксилирование с использованием диоксида углерода

Устюжанин А.О., Виль В.А., Битюков О.В., Терентьев А.О.

Институт органической химии РАН им.Н.Д. Зелинского,

Москва, Россия

E-mail: al.ust7@yandex.ru

Вовлечение CO_2 в органический электросинтез открывает новые возможности в синтетической химии. Перспективным направлением является электрокарбоксилирование, с помощью которого возможно вводить в молекулы карбоксильную группу. Метод позволяет получать карбоновые кислоты и функциональные соединения в одну стадию, не затрагивая уже имеющиеся в молекуле функциональные группы, такие как $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OAc}$.

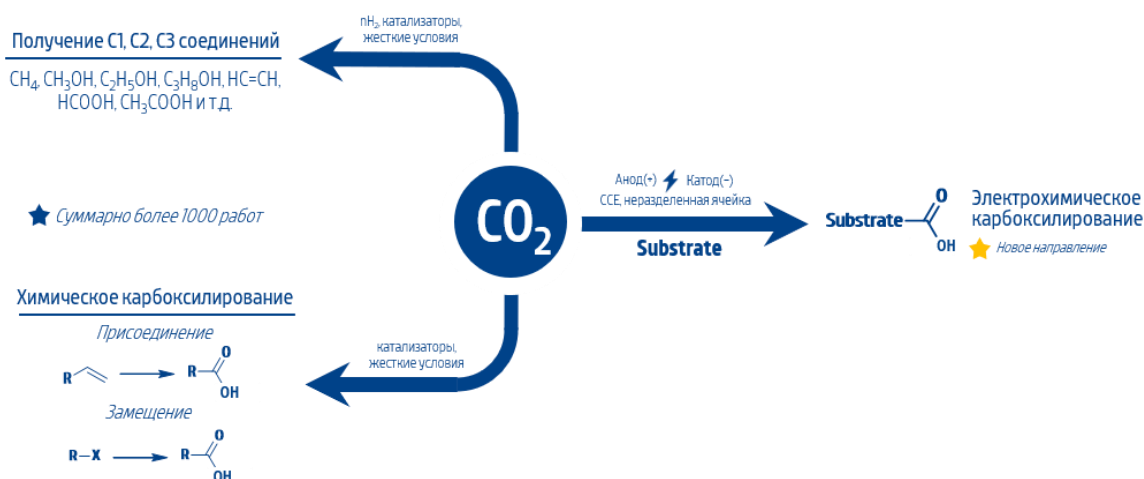


Рис. 1. Направление использования CO_2 в органической химии

Работа посвящена объединению химии CO с новыми нуклеофильными и электрофильными центрами, полученными в результате воздействия электрического тока на различные органические соединения. Электроиницированное образование реакционноспособных интермедиатов позволит разработать эффективные подходы к карбоксилированию с помощью CO_2 . Благодаря разнообразию и высокой активности свободных радикалов будет осуществлено карбоксилирование и полифункционализация малоактивных органических веществ в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ Тема FFZZ-2022-0013.

Оптимизация условий синтеза моно- и диалкилфосфатов

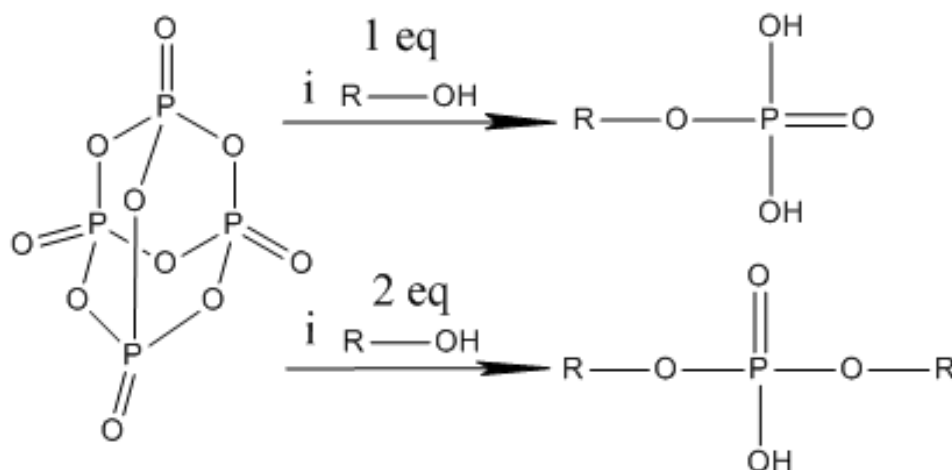
Фатуев Е.Д., Егоров Д.М., Герасимова Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: fatuevevgeni@yandex.ru

Одним из способов повышения нефтеотдачи пласта является химическое заводнение составами, содержащими щелочные компоненты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и полимеры. Одним из видов ПАВ, которые возможно использовать являются алкилфосфаты различного строения. Синтез осуществлялся из спиртов реакцией с пятиокисью фосфора. В зависимости от условий процесса возможно получить индивидуальные моно- или дизамещенных эфиры фосфорной кислоты.



i: benzene/hexane, Δ , 5h, H_2O

$R=C_{16}H_{33}; C_{18}H_{37}; PhCH_2; Pr; Oc; Nn; Pe; i - Pe$

В ходе исследования было обнаружено, что наиболее подходящими растворителями являются бензол и гексан. Хлорорганические растворители хуже подходят для исследуемой реакции в виду плохой растворимости оксида фосфора. Установлено, что оптимальный порядок смешивания компонентов: растворение P_2O_5 при нагревании в растворителе, порционное добавление спирта разбавленного растворителем в соотношении 1 к 5 с последующим медленным добавлением воды. Введение в реакционную массу воды одним объёмом приводит к резкому вскипанию раствора, чего необходимо избегать. Исходя из полученных нами результатов для полного протекания реакции, необходим десятикратный избыток воды по отношению к P_2O_5 .

Как правило полученные алкилфосфаты представляли собой тёмно-коричневую вязкую массу, структура полученных соединений была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии на ядрах $^1H, ^{31}P$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ).

Селективная функционализация винил азидов
с использованием *N*-оксильных радикалов

Федорова У.В.^{1,2}, Сегидя О.О.², Павелъев С.А.², Терентьев А.О.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Россия

E-mail: uliana.fedorova.2000@mail.ru

В последнее десятилетие селективная функционализация соединений, содержащих в своей структуре кратные связи углерод-углерод, стала важной областью современной органической химии. В реакциях радикальной дифункционализации алкенов с участием *N*-гидроксисоединений и соответствующих им *N*-оксильных радикалов были получены бифункциональные продукты со связями С-О, С-С, С-N и С-I.

Винил азиды, используемые в настоящей работе, обладают богатым спектром реакционной способности. Они могут выступать в качестве нуклеофилов, электрофилов, 1,3-диполярофилов и акцепторов радикалов. Ранее сообщалось о присоединении к винил азидам $\text{ArSO}_2\cdot$, $\text{NO}_2\cdot$, $\text{SCN}\cdot$, $\text{ArC(O)}\cdot$ и различных С-центрированных радикалов (рис.1) [1-2]. В зависимости от условий реакции может происходить образование кетонов, иминов, а также незамещенных енаминов.

В представленной работе обнаружено и проведено селективное присоединение *N*-оксильных радикалов к винил азидам с образованием *O*-замещенных оксимов с необычным фрагментом N-O-N. Последовательное образование связей С-О и N-О достигается за счет генерации и присоединения имид-*N*-оксильных радикалов с последующей рекомбинацией их с иминильными радикалами (рис.1).

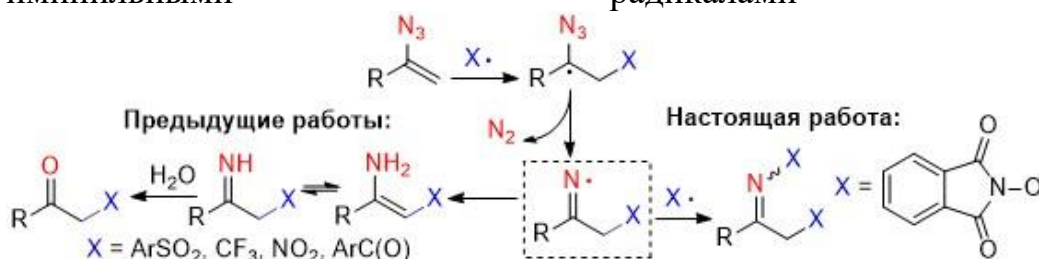


Рис.1 Превращения винил азидов с участием иминильных радикалов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ проект №21-43-04417.

Список литературы

- [1] Mulina O.M., Zhironkina N.V., Paveliev S.A., Demchuk D.V. // Organic Letters. 2020. Т. 22. С. 1818-1824.
[2] Ning Y., Zhao X.-F., Wu Y.-B., Bi X. // Organic Letters. 2017. Т. 19. С. 6240-6243.

Синтез твёрдых липидных наночастиц на основе монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одну и две карбоксильные группы

Филимонова Д.А., Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: filimon.darya@gmail.com

В современной медицине одним из эффективных подходов лечения заболеваний нервной системы является адресная доставка лекарств. Данный способ предусматривает инкапсуляцию лекарственного вещества в коллоидные частицы и их таргетное воздействие на органы-мишени. Примерами систем-«доставщиков» являются липосомы, полимерные наночастицы, а также твёрдые липидные наночастицы (ТЛН), которые всё больше вызывают научный интерес благодаря высокой стабильности, способности увеличивать абсорбцию и повышать биодоступность. Низкая токсичность, возможность инкапсуляции гидрофильных и гидрофобных веществ, а также возможность крупномасштабного производства являются преимуществами данных систем, которые позволяют использовать их для разработки различных фармацевтических продуктов. В последнее время в литературе прослеживается тенденция использования макроциклических молекул (каликс[*n*]арены, циклодекстрины) в качестве липидной матрицы ТЛН. Нашей исследовательской группой был выбран новый класс макроциклов, пиллар[5]арены, открытые в 2008 году. Возможность варьирования заместителей макроциклического каркаса позволяет не только повысить число потенциальных молекул-«гостей» для связывания, но и способствует образованию различных типов супрамолекулярных архитектур (ротаксаны, псевдоротаксаны, узлы и прочее).

В данном исследовании была разработана методика хемоселективного синтеза монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одну и две карбоксильные группы. Полученные соединения были охарактеризованы рядом физических и физико-химических методов анализа. Было показано, что в зависимости от заместителя в структуре монозамещённого пиллар[5]арена образуются различные типы ассоциатов (супрамолекулярные полимеры и мицеллоподобные структуры) в хлороформе, диметилсульфоксиде и системе тетрагидрофуран-вода. Также на основе синтезированных соединений были получены твёрдые липидные наночастицы. Было установлено, что присутствие одной карбоксильной группы в составе заместителя приводит к формированию стрежневидных частиц с диаметром 50-80 нм и длиной 700-1000 нм, тогда как макроцикл с двумя карбоксильными группами образует сферические агрегаты размером 364-454 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00816).

Разработка и оптимизация синтеза ингибитора Р1ЗК-сигнального каскада

Фонарёва И.П., Запелалова М.В., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: fonareva.ira@mail.ru

Для поддержания пролиферации раковые клетки используют эффект Варбурга (аэробный гликолиз). Ключевую роль в активации и регуляции аэробного гликолиза играет Р1ЗК/АКТ/мTOR сигнальный путь, осуществляющий контроль работы гликолитических ферментов, переносчиков глюкозы и молочной кислоты, деления и роста клетки, апоптоза. Ингибирование этого пути приводит к нормальному клеточному метаболизму.

В качестве базового соединения для ингибирования Р1ЗК/мTOR пути был выбран РК1587 [1], ввиду высокой аффинности к целевым киназам, селективности действия и хорошей биодоступности. В ходе работы был оптимизирована методика синтеза ингибитора Р1ЗК/мTOR, где в качестве ключевых стадий использованы взаимодействие дицианодиамида **1** и *p*-нитробензонитрила **2** и сочетание двух NH₂-содержащих компонента **6** и **7** с использованием трифосгена с целью получения замещенной мочевины **8**.

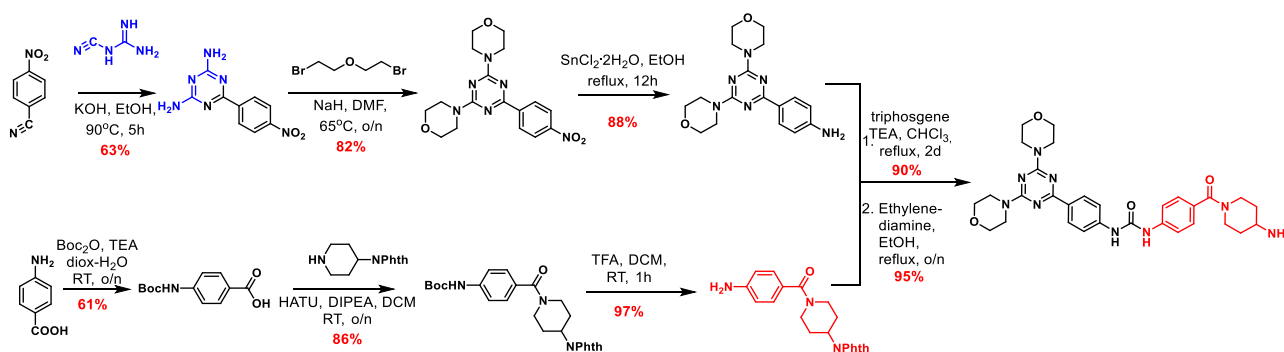


Рис.1. Схема синтеза целевого ингибитора Р1ЗК/мTOR.

На базе данного соединения в дальнейшем планируется создание рН-чувствительного гибридного ингибитора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00158).

Список литературы

[1] Venkatesan A.M., et al. // J. Med. Chem. 2010. № 53. P. 2636–2645.

Влияние типа, объёма и положения заместителей на особенности кристаллической упаковки производных BODIPY

Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ

Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

E-mail: lubovfrancuzova48@mail.ru

Люминофоры семейства борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) обладают целым набором важных физико-химических свойств: интенсивные поглощение и флуоресценция в видимой области спектра, биосовместимость и нетоксичность, высокие фото- и термостабильность. Как правило, органические люминофоры используются в форме тонких пленок и кристаллов, способ ассоциации молекул внутри которых играет важную роль для проявления ими ценных свойств. Протяженная π -система индаценового остова придает молекулам BODIPY способность к эффективному π - π -стэкингу, являющемуся основной движущей силой самоассоциации молекул BODIPY. Основным способом варьирования свойств таких молекул является введение различных по природе заместителей в разные положения индаценового остова, определяющих тип надмолекулярного ассоциата. Единственным прямым методом установления как структуры молекулы, так и типа супрамолекулярного ассоциата, является рентгеноструктурный анализ, поэтому в рамках настоящей работы проанализированы 12 кристаллов новых представителей семейства BODIPY на предмет стэкинг-взаимодействий и типов супрамолекулярных ассоциатов, управляемых заместителями разного типа в различных положениях индаценового остова.

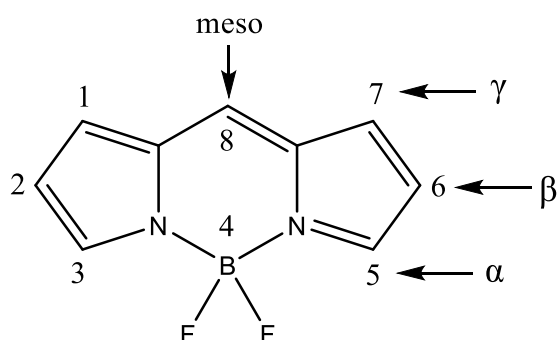


Рис. 1. Структура BODIPY

Установлено, что во всех исследованных кристаллических структурах реализуются π - π взаимодействия с различной степенью перекрытия π -систем с формированием ассоциатов трёх типов: бесконечные колонны, симметричные димеры, псевдосимметричные димеры [1].

Работа выполнена за счет средств гранта РФФ 22-13-00284.

Список литературы

[1] Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А. // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. №102362.

α -Цианоселеноацетамид в синтезе замещенных селеназолов

Фролов К.А.^{1,2}, Доценко В.В.^{3,4}, Кривоколыско С.Г.^{1,2}

¹Луганский государственный университет имени Владимира Даля,
Луганск, Россия

²Луганский государственный медицинский университет им. Святителя Луки,
Луганск, Россия

³Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

⁴Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

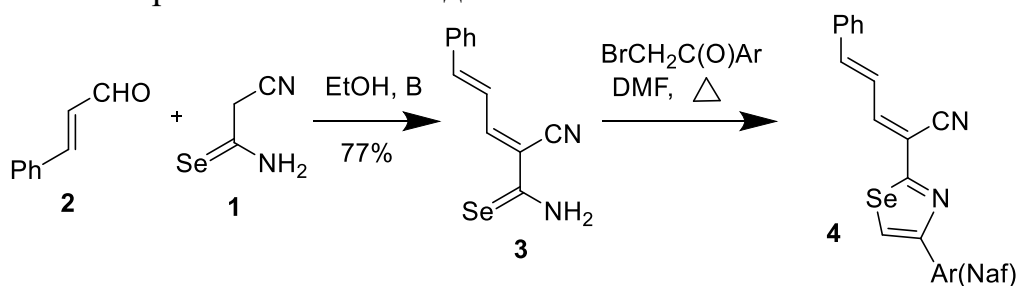
E-mail: ka.frolov@inbox.ru

Функционально замещенные селеносодержащие соединения проявляют широкий спектр биологической активности: противовоспалительную, противовирусную, антибактериальную, противоопухолевую.

Продолжая исследования в области метиленактивных халькогензамещенных нитрилов, мы изучили поведение замещенных α -цианоселеноацетамида с α -бромкетонами.

Установлено, что α -цианоселеноацетамид **1** взаимодействует с коричным альдегидом **2** в условиях реакции Кнёвенагеля и приводит к образованию диенселеноамида **3** с выходом 77%. Селеноамиды **3** оказались весьма активными Se,N-бинуклеофильными реагентами – они легко вступают в реакцию Ганча с α -бромкетонами с образованием производных селеназола **4а-г**. Последние, согласно данным ¹H ЯМР, существуют как (2E,4E)-изомеры.

Строение полученных веществ **3** и **4** подтверждено данными ИК-, ЯМР¹H и ¹³C-спектроскопией, а также масс-спектрометрией высокого разрешения. А также с привлечением метода РСА.



4 Ar = 4-MeC₆H₄ (**а**), Ph (**б**), 4-MeOC₆H₄ (**в**), 2-нафтил (**г**).

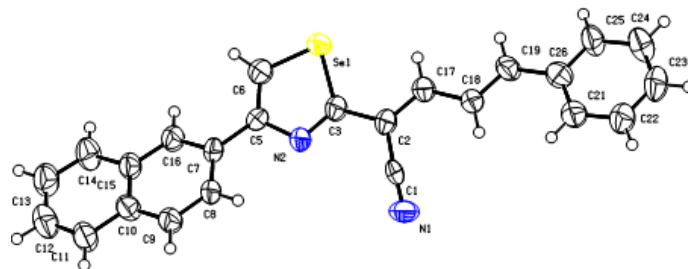


Рис. 1. Данные РСА соединения **4г**.

Синтез и каталитическая активность родиевых комплексов на основе тетрагидрофлуоренильного лиганда

Харитонов В.Б., Логинов Д.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия

E-mail: kharitonov55@yandex.ru

В настоящее время, комплексы родия находят широкое применение в гомогенном катализе. Большинство таких катализаторов содержат в своей структуре циклопентадиенил-анион или изолобальный ему инденильный лиганд, выполняющий стабилизирующую функцию в ходе каталитического цикла. Введение донорных заместителей в стабилизирующий лиганд позволяет дополнительно повысить устойчивость каталитических частиц.

Настоящая работа посвящена исследованию дизамещенных инденильных комплексов, полученных из 1,2,3,4-тетрагидрофлуорена. На основе этого лиганда была получена серия комплексов родия (I) и (III), для которой были проведены каталитические испытания в реакциях C-H активации и восстановительного аминирования.

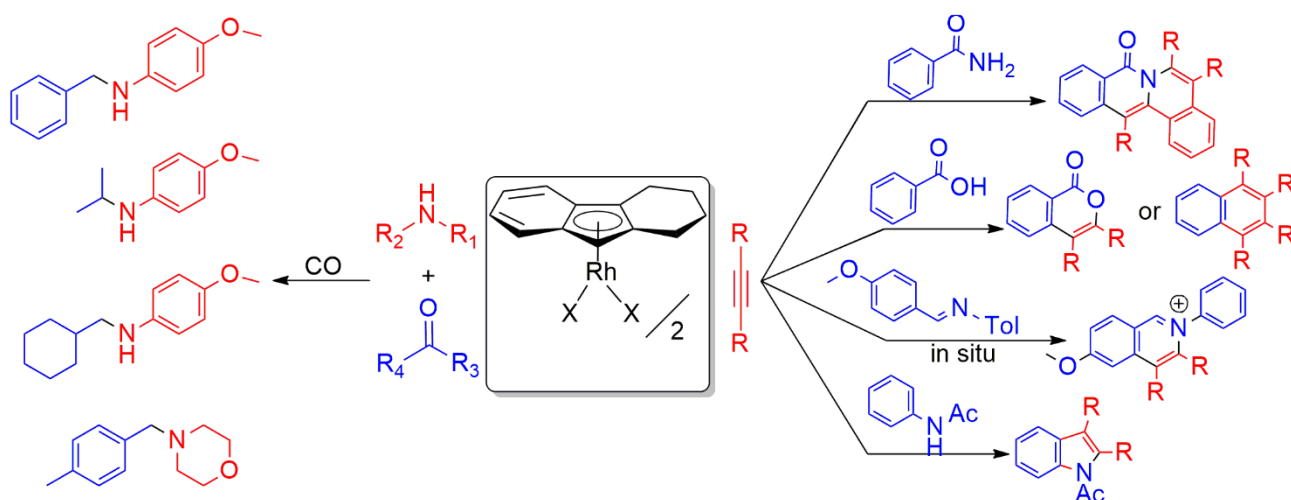


Схема 1. Реакции катализируемые тетрагидрофлуоренильными комплексами родия

В докладе также будет продемонстрирована возможность создания на базе тетрагидрофлуоренильного лиганда хиральных катализаторов и их использования в асимметрическом катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-20212).

Пирролоизохинолинтрионы –
уникальный класс фотоактивных соединений

Хитров М.Д.^{1,2}, Белый А.Ю.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: mikhail.d.khitrov@gmail.com

Флуоресцентные красители находят широкое применение в анализе химических и биологических объектов. Флуоресцентные метки позволяют проводить анализ как *in vitro*, так и *in vivo*, а сами методы – одни из самых чувствительных. Существуют некоторые подходы к дизайну органических флуорофоров [1], однако они носят весьма общий характер, что делает разработку и характеризацию новых классов флуоресцентных соединений актуальной задачей развития представлений о флуорофорах и принципах их работы.

Нами был получен новый класс флуоресцентных красителей [2] на основе 9-метокси-пирролоизохинолинтрионового **2** (схема 1) ядра с большими значениями Стоксовых сдвигов (до 6519 см⁻¹; Δλ 129 нм) и квантовыми выходами до 46%. Результаты квантово-химического моделирования указывают на то, что большие значения Стоксова сдвига достигаются за счет существенного переноса заряда с искажением связей.

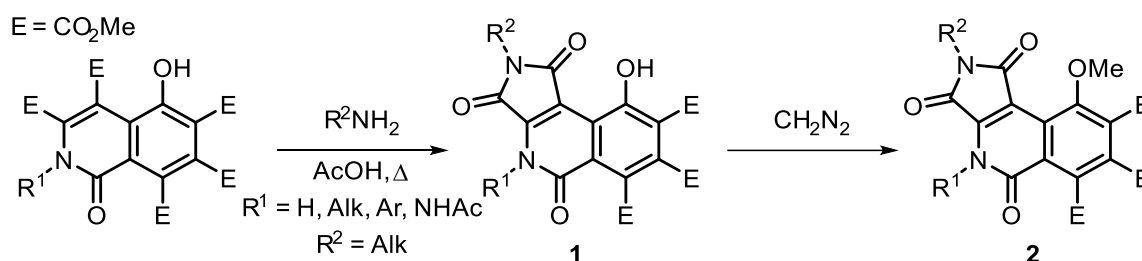


Схема 1. Синтез 9-гидрокси- и 9-метоксипирролоизохинолинтрионов.

9-Гидроксипирролоизохинолинтрионы **1** – синтетические предшественники 9-метоксипроизводных **2**, напротив, не проявляют флуоресцентных свойств и являются только пигментами, что может быть объяснено таутомеризацией в переходном состоянии с последующей безызлучательной релаксацией. Аналогичный феномен известен для 1-гидроксипирен-2-карбальдегидов [3].

Список литературы

- [1] Jun J.V., Chenoweth D.M., Petersson E.J. // *Org.Biomol.Chem.* 2020. V.18. P. 5747–5763.
 [2] Khitrov M.D., Platonov D.N., Belyy A.Y., *et al.* // *Dyes and Pigments.* 2022. 110344.
 [3] Yin H., Li H., Xia G., *et al.* // *Sci Rep.* 2016. V. 6. P. 1–9.

Синтез и свойства макроциклических соединений
с фрагментами 2-фенилиндандиона

Чернова К.А., Березина Г.Р.

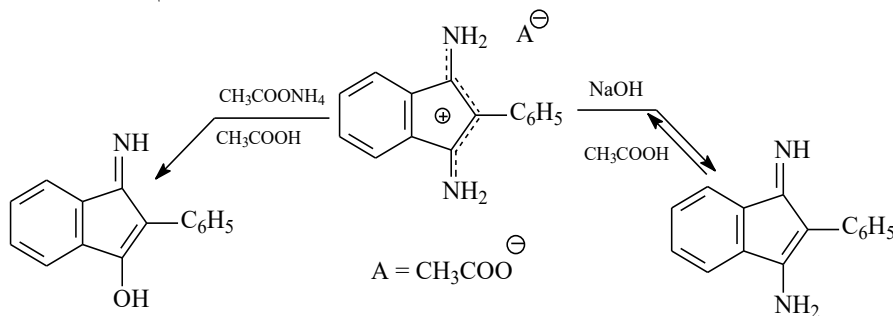
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: berezina@isuct.ru

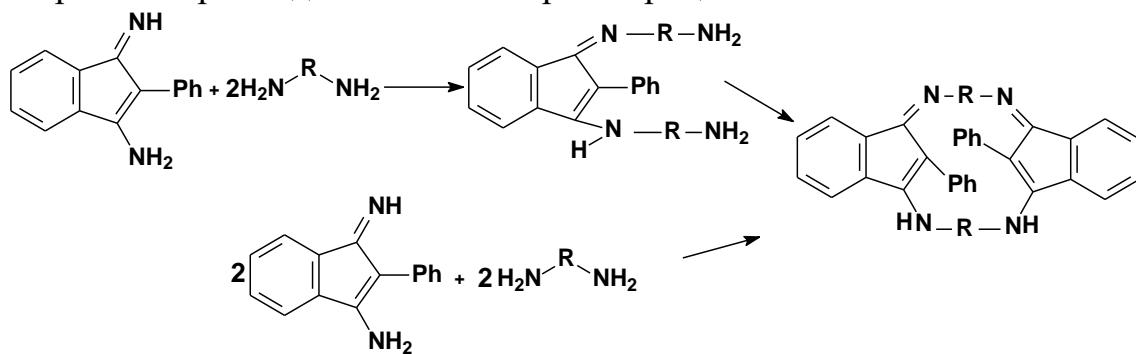
Синтез макрогетероциклических соединений различного строения обусловлен разнообразием их молекулярных структур и возможностями применения в науке и технике.

Имины индандионов могут существовать в трех таутомерных формах.

Интенсивная окраска иминоиндонов указывает на наличие в молекуле цепи сопряженных связей. Иминирование имина 2-фенилиндандиона протекает в уксусной кислоте с ацетатом аммония.



Реакцией аминоимина 2-фенилиндандиона-1,3 с замещенными бензидина синтезированы арилендиамины и макрогетероциклы по схеме.



R – 2,2'-дисульфокислота дифенила, 3,3'-дихлордифенил,
2,2'-динитродифенил.

Макроциклы - порошкообразные вещества с различными оттенками красного цвета, растворимы в большинстве органических растворителей. Идентифицированы данными элементного анализа, электронными спектрами поглощения, ИК и ЯМР ¹H спектроскопией. Для контроля чистоты продуктов реакций использован метод тонкослойной хроматографии на силуфоле и метод колоночной хроматографии. Выявлены особенности поведения данных соединений в хлороформе в зависимости от структуры молекулы.

Получение диэтиленгликолевого эфира пиррофеофорбида **1**

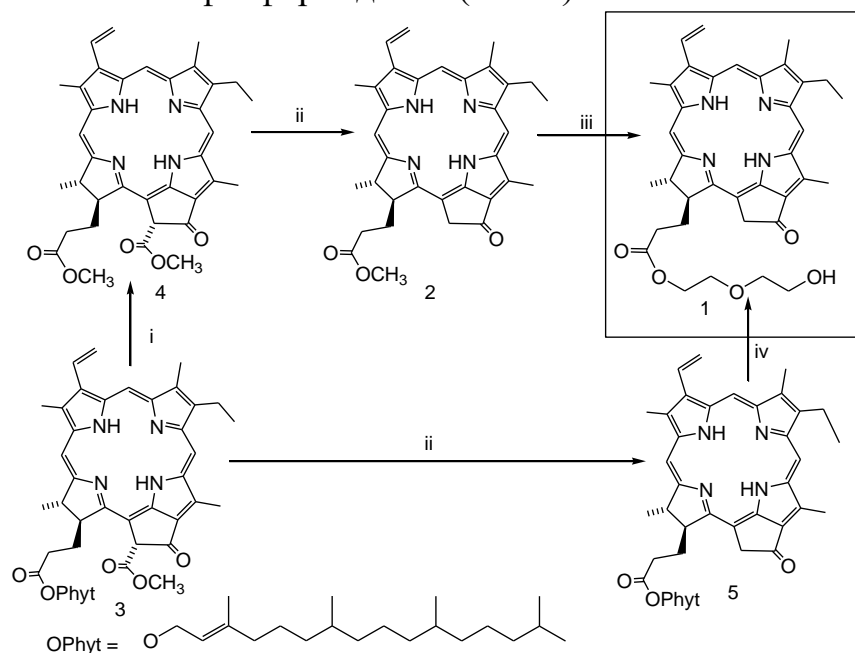
Чернышева Е.А.¹, Старцева О.М.², Белых Д.В.¹

¹Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Сыктывкар, Россия

²Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия

E-mail: echer93@mail.ru

Производные хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей ранее были исследованы нами в качестве потенциальных противоопухолевых фотосенсибилизаторов (ФС); в результате диэтиленгликолевый эфир пиррофеофорбида **1** был выбран как вещество с наилучшим соотношением темновой и фотоиндуцированной токсичностью. Дальнейшее исследование этого соединения требует оптимизации процессов получения **1** для осуществления крупномасштабных наработок. Первоначально **1** был получен при переэтерификации сложноэфирной группы метилпиррофеофорбида **2** действием диэтиленгликоля (ДЭГ) в присутствии H₂SO₄ (схема). В настоящей работе осуществлено получение **1** непосредственно из феофитина **3** минуя стадию получения метилфеофорбида **4** (схема).



i: CH₃OH – H₂SO₄ (5 % по объему), кипячение 1 ч, выход 60 %; **ii**: коллидин, кипячение 40 мин, выход 80 % (для **2**), выход 70 % (для **5**); **iii**: ДЭГ— H₂SO₄ (5 % по объему), комн. темп., 12 ч, выход 60 %; **iv**: ДЭГ— H₂SO₄ (5 % по объему) 80 °С, 2 ч, выход 40 %.

Схема 1

Синтез нелинейно-оптических хромофоров на основе 3-замещенных 2,2'-бистиофеновых структур

Чичева П.А.^{1,2}, Левченко К.С.¹, Демин Д.Ю.¹

¹Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», Россия

²МИРЭА — Российский технологический университет, Россия
E-mail: pchicheva@mail.ru

Потребность в высокоскоростной передаче данных с каждым годом увеличивается в связи с развитием сетей 5G. Передача сигналов с помощью инфракрасного света по оптическому волокну является наиболее эффективным способом быстрой передачи больших объемов данных на большие расстояния. В настоящее время большинство существующих модуляторов работают на основе ниобата лития, позволяющего модулировать сигнал с частотой до ~20 ГГц, что является недостаточным. Необходимые значения в современных условиях - 80-100 ГГц и выше. Для этих целей подходят органические нелинейно-оптические материалы на основе донорно-акцепторных хромофоров. [1]

В результате работы были синтезированы хромофоры с новой мостиковой структурой 3-бутил-2,2'-бистиофен. На рис.1 представлена схема синтеза полученных соединений.

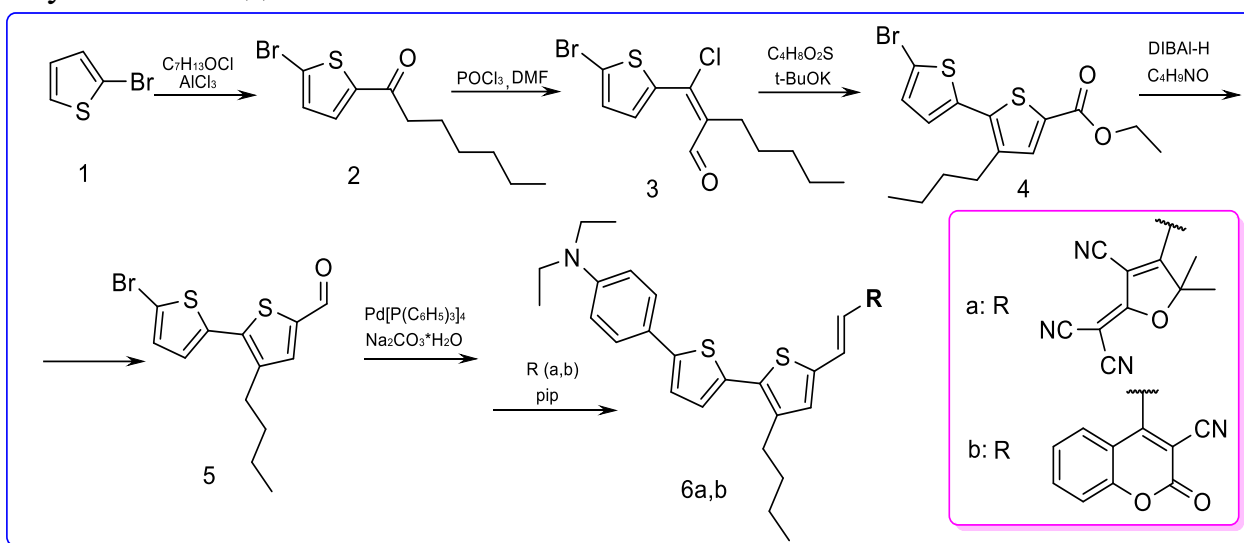


Рис. 1. Схема синтеза полученных соединений

Для полученных соединений были сняты спектры поглощения в хлорбензоле с концентрацией вещества 3 мг/мл: λ_{max} – 652 нм (6a), 542 нм (6b). Также были проведены квантово-химические расчёты гиперполяризации (β) в программе Gaussian 09. Расчетные значения β составили $1052 \cdot 10^{-30}$ esu (6a), $747.5 \cdot 10^{-30}$ esu (6b) при расчете методом B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p).

Список литературы

[1] Levchenko K.S. // KnE Energy & Physics. 2018. P. 138-146.

Новые катехолатные комплексы цинка на основе функционализированных *o*-хинонов с α, α' -дипиридилем

Шавердина А.А., Малеева А.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: arina@iomc.ras.ru

Способность *o*-хиноновых лигандов находиться в трех окислительно-восстановительных состояниях определила значительный интерес к ним в последние несколько десятилетий. В результате масштабных исследований было получено большое многообразие *o*-хиноновых комплексов металлов, и, как следствие, обнаружен широкий спектр их физико-химических свойств. Необходимо отметить, что подавляющее большинство комплексов были созданы на основе 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинонов. Модернизация *o*-хинонов открывает возможности по существенному расширению библиотеки соединений металлов с редокс-активными лигандами, что может позволить осуществлять более тонкую настройку изучаемых свойств. В качестве перспективных *o*-хиноновых лигандов были выбраны следующие объекты Q1-Q3 (схема 1):

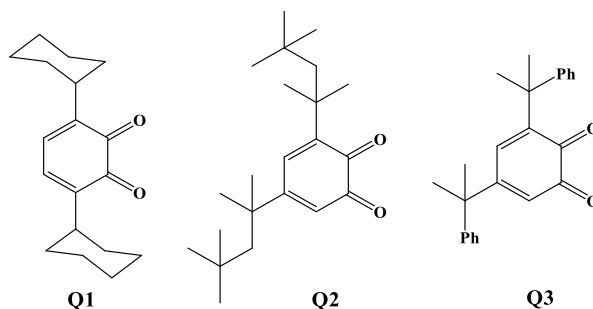


Схема 1.

На основе новых пространственно-затрудненных *o*-хинонов Q1-Q3 была синтезирована серия катехолатов цинка с нейтральным лигандом α, α' -дипиридилем (схема 2):

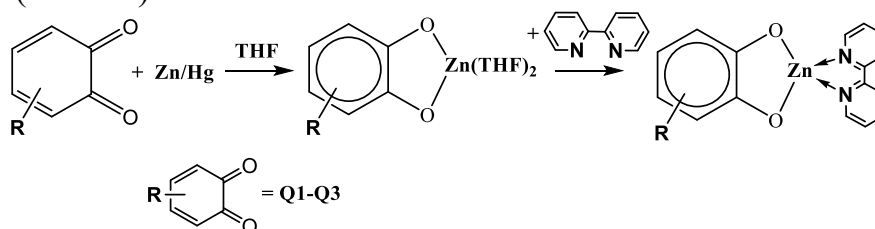


Схема 2.

Все полученные новые *o*-хиноновые комплексы цинка исследованы при помощи ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-403.2022.1.3).

Спектральные исследования взаимодействия аминопроизводных арилпорфиринов с имидазолиевыми ионными жидкостями в водно-органических растворителях

Шиловская М.В.¹, Матис М.Е.¹, Венедиктов Е.А.², Агеева Т.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: shilovskaya.maria@mail.ru

Порфирины – уникальные соединения, являющиеся объектами многих исследований. Но, стоит заметить, что из-за своей особой структуры они практически нерастворимы в воде, это вызывает ряд трудностей при работе с ними. Решением этой проблемы может послужить разработка систем «порфирин – ионная жидкость».

С целью поиска условий растворимости тетрапирольных макрогетероциклов в водных средах было проведено экспериментальное исследование взаимодействия аминопроизводных арилпорфиринов и имидазолиевых ионных жидкостей в бинарных растворителях этанол – хлороформ и в водных средах. Для этого применялись следующие спектральные методы: электронная спектроскопия в УФ, видимой и ближней ИК областях; флуоресцентная спектроскопия.

В результате проведения экспериментов обнаружено, что при образовании комплексов «порфирин – ионная жидкость» происходит изменение положения полосы Sore и Q полос в электронных спектрах поглощения макрогетероциклических соединений. Установлено, что количество ионной жидкости влияет на растворимость порфиринов. Изучены зависимости влияния количества и положения заместителей в фенильном кольце тетрафенилпорфирина на растворимость в водных растворах имидазолиевых ионных жидкостей.

Методом флуоресцентной спектроскопии показано, что при переходе таких систем из среды органических растворителей в водную, из-за частичной агрегации порфирина, происходит тушение флуоресценции (рис. 1). Однако фотохимические свойства порфиринов в таких системах сохраняются.

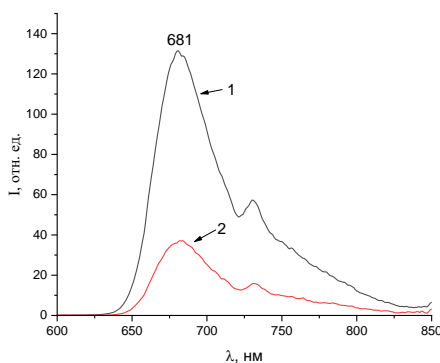


Рис. 1. Спектры флуоресценции тетра(п-аминофенил)-порфирина: 1 – в среде органический растворителей; 2 – в водной среде

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-01076).

Окисление толуола с использованием Mn^{3+} , полученного электрохимическим способом

Шипова Т.Е., Комиссарова Г.М., Беляев Э.Л., Смирнов М.К.

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия

E-mail: dir@gosniokht.ru

Известно, что взаимодействие толуола сильными окислителями, такими как HNO_3 , $KMnO_4$, $HClO_4$, приводит к образованию бензойной кислоты [1].

В то же время известно, что трехвалентный марганец может быть использован для получения альдегидов и хинонов путем селективного окисления углеводородов. Согласно патенту [1], электрохимическое окисление соли двойного сульфата марганца/аммония приводит к образованию $Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$, большая часть которого может быть выведена из раствора в тонкодисперсном виде. Это исключает одновременное окисление и восстановление марганца, что позволяет проводить процесс в однокамерном электролизере, упрощает аппаратное оформление процесса и облегчает его техническую реализацию.

Соли марганца, используемые в данном процессе, имеют преимущество перед другими медиаторами, в частности, солями хрома, поскольку последние приводят к более глубокому окислению толуола, в результате чего выход альдегида низок или он образуется в незначительных количествах [2].

Полученная в электролизере реакционная смесь была использована нами для селективного окисления толуола, выход альдегида составил 76 %.

Полученный осадок Mn^{2+} отфильтровывали и направляли на регенерацию в электролизер, а затем снова использовали для окисления толуола, что позволило значительно уменьшить количество образующихся отходов.

Предложенный способ получения альдегида требует дополнительных исследований для уточнения показателей процесса.

Список литературы

[1] Глухан Е.Н., Беликов В.А., Каабак Л.В. и др. // Химия и технология органических веществ. 2018. № 4 (8). С. 413.

[2] Patent № 189178 DE, IPC C25B3/23. / Lang W. – 2 с.

Реакция Хека виниланилинов с бромбензоазинами в синтезе push-pull хромофоров: влияние реагентов на соотношение 1,2-транс- и 1,1-олефинов

Шустиков А.А., Исламова Л.Н., Фазлеева Г.М., Шарипова С.М., Калинин А.А.
 Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
 Казанский научный центр РАН, Казань, Россия,
 E-mail: shuustikov@gmail.com

Реакция Хека – один из важнейших способов создания одинарной связи между sp^2 -гибридными атомами углерода. Нами обнаружены особенности протекания реакции Хека с использованием различных по структуре и по электронному строению реагентов при получении Д-π-А хромофоров (Схема 1).

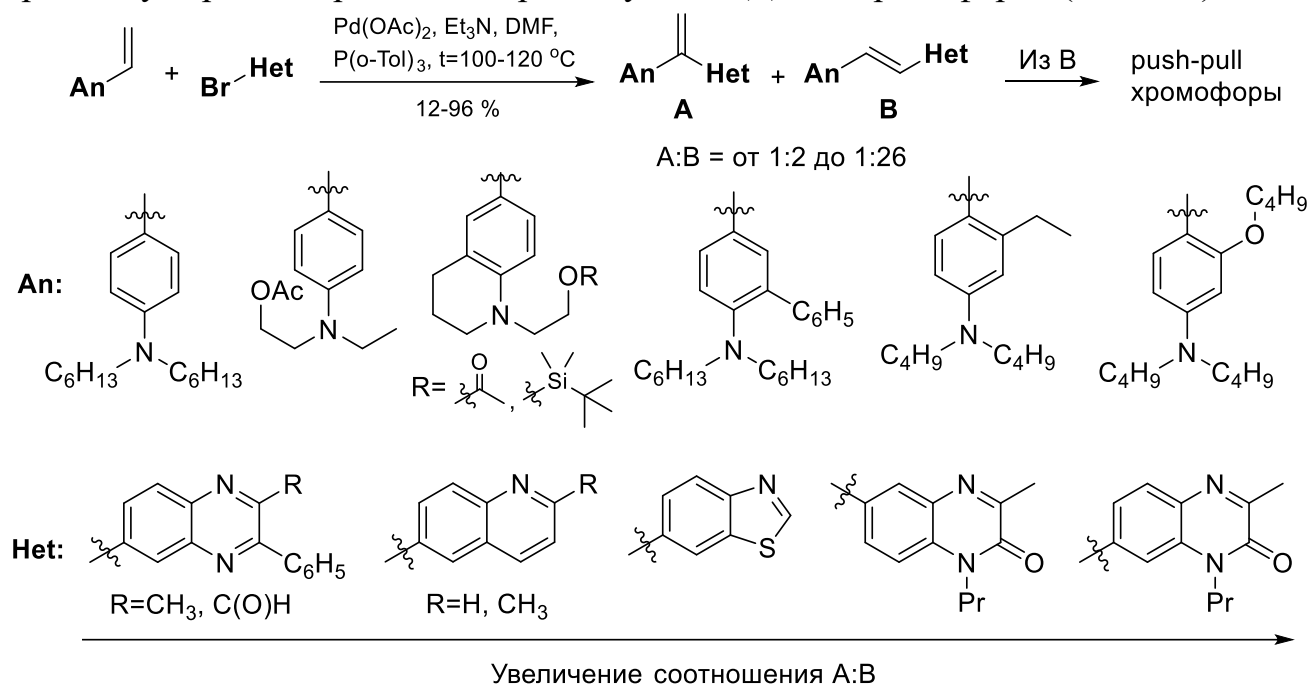


Схема 1. Реакция Хека между **An-CH=CH₂** и **Br-Het**

Определено, что как пространственные факторы – наличие заместителя в *m*-положении (по отношению к аминогруппе) в виниланилине, так и электронные – использование гетероциклов с большей электронной плотностью в бензофрагменте (бензотиазол и хиноксалинон) влияют на увеличение образования 1,1-олефина **A**¹. Синтезированные 1,2-транс-алкены **B** были применены для получения нелинейно-оптических Д-π-А хромофоров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00206)

Список литературы

[1] Islamova L.N. *et al.* // Synth. Commun. 2022. V. 52. P. 554–563.

Каталитическая активность С,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в реакции Сузуки

Якиманский А.А.¹, Крутин Д.В.², Симдянов И.В.², Чулкова Т.Г.¹,
Якиманский А.В.¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yakimanskii@gmail.com

Последние десятилетия ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) успешно применяются в качестве катализаторов различных реакций кросс-сочетания. Особое внимание уделяется реакции Сузуки [1].

В данной работе проведен сравнительный анализ каталитической активности двух типов С,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов, различающихся по составу внутренней координационной сферы (рис. 1). Изучено влияние стерических и электронных эффектов заместителей в катализаторе на выход реакции, подобраны оптимальные условия ее проведения для фенолбороновой кислоты и ее пинаколового эфира, как потенциального фрагмента мономера, активно используемого в поликонденсации по Сузуки [2].

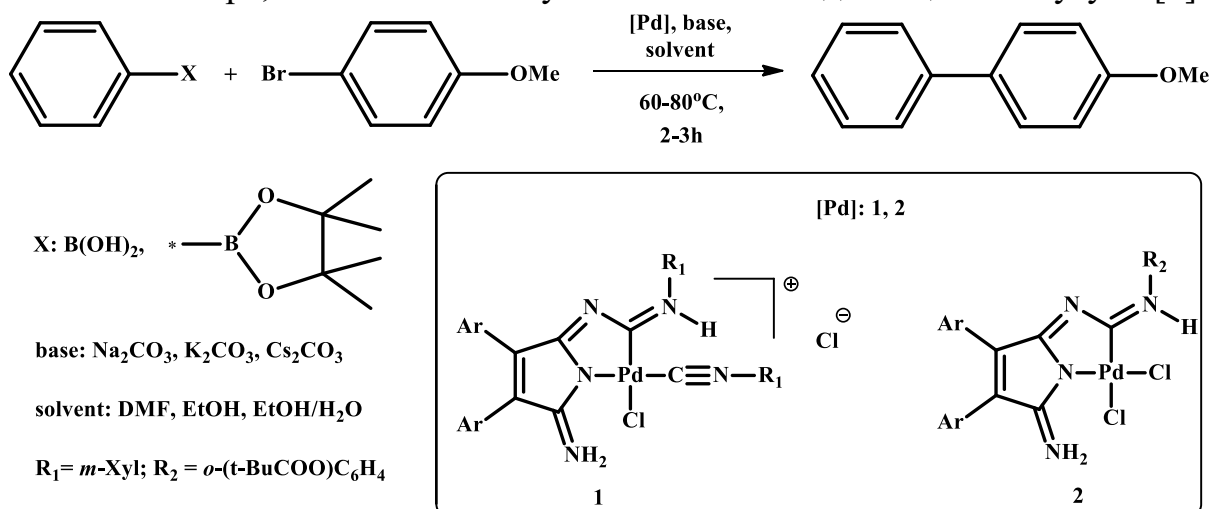


Рис. 1. Реакция Сузуки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00060).

Список литературы

[1] Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Yu. // *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*. 2014. Edited by A.J.L. Pombeiro. Ch.11. P.145-155.

[2] Krishna A., Lunchev A.V., Grimsdale A.C. // *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials*. 2017. Edited by M. Leclerc and J.-F. Morin. Ch.2. P. 59-95.

Биоортогональная электронно-обращенная реакция Дильса-Альдера как способ создания таргетной системы доставки фотосенсибилизатора хлорина-е₆ в опухолевые клетки

Янкович П., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Ниžний Новгород, Россия

E-mail: petar.jankovic96@mail.ru

Разработана методика синтеза гибридных биологических векторов, состоящих из таргетного фрагмента биотина, линкера и молекулы тетразина. Такой модифицированный биологический вектор усваивается опухолевыми клетками в больших количествах. Фотоактивный (терапевтический) агент на основе хлорина-е₆ [1] селективно *in vivo* связывается с тетразиновым фрагментом с помощью реакции Дильса-Альдера и образует фотоактивную систему, которая при облучении генерирует синглетный кислород, тем самым вызывает гибель опухолевой клетки (рис.1.).

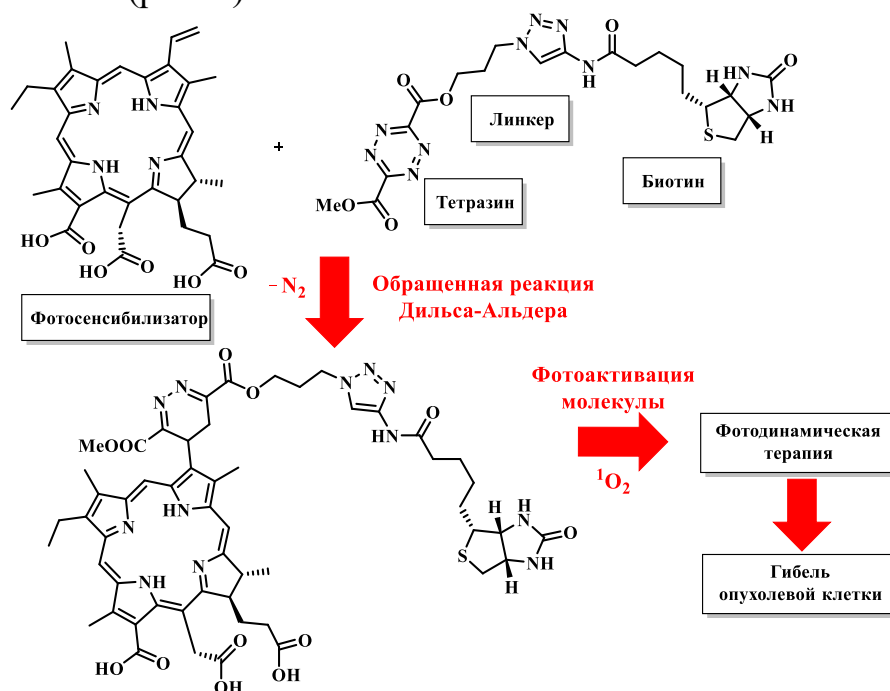


Рис.1.

Предложенная методика синтеза и полученный конъюгат могут стать основой для создания новых таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10230).

Список литературы

[1] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 740 – 750.

СЕКЦИЯ 2
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Environmental aspects of the synthesis Polypropylene, Polycarbonate, and Polyphenylene Sulfide Polymers

Aliyeva S.B.

*Azerbaijan State Oil and Industry University, Scientific-Research Institute
“Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry”, Baku, Azerbaijan
E-mail: solmaz.aliyeva@yahoo.com*

Dielectric polymers are widely used in electrical and radio engineering as materials for various electrical products, protective coatings for cables, wires, insulating enamels, and varnishes. The global plastic dielectric film market is estimated at \$ 1.10 billion in 2018, and this price is expected to increase further [1]. The growing demand for dielectric polymers and polymers, in general, is drawing the attention of scientists, producers, company managers, and owners to the environmental impacts caused by the polymer industry. Life Cycle Assessment (LCA) is one of the tools currently available on the market and can be used for this purpose [2]. Here is reported the comparison of the environmental impact during the production of polymers, such as polypropylene, polycarbonate, and polyphenylene sulfide. These polymers have a wide range of applications and are mostly used as dielectric polymers for electronic applications. Taking this into account, the environmental impacts during the production of the aforementioned polymers have been studied and compared by Eco-indicator 99 (H) and CML-IA baseline methods, using the LCA technical software package, SimaPro, which contains the Ecoinvent 3 life cycle inventory database. Based on the results of the analysis of all three methods, it was determined that PP production has less impact on the environment than PC and PPS production.

This work was supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan – Grant № EIF-GAT-6-2021-2(39)-13/08/4-M-08.

References

- [1] Grand View Research Plastic Dielectric Films Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (PTEF, PEN, PET, PP, PPS & PVDF), By Application (Electrical & Electronics, Automobile, Solar & Wind Energy System), And Segment Forecasts, 2019 - 2025, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/plastic-dielectric-films-market> .
- [2] Blanco I., Ingrao C., Siracusa V. // *Polym.* 2020. V. 12. P.1-42.

The release of cefazolin from liquid dosage forms based on pectin

Shurshina A.S., Afanasieva M.A., Lazdina M.Yu.
Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia
E-mail: anzhela_murzagil@mail.ru

On the one hand, the modern system of drug search and development relies on the achievements of genomics, proteomics and bioengineering, and on the other hand, it follows the path of modifying the dosage forms of already existing medicinal compounds. New modified dosage forms are created to maximize the effectiveness of the active substance, reduce side effects, inconveniences and negative sensations when taking the drug. Polymers are often one of the dosage forms components [1]. A promising polymer for these purposes is pectin [2, 3]. Pectins attract attention due to hypocholesterolemic, atherogenic, anticarcinogenic and antiallergic effects.

The aim of this work was to study the release of the antibiotic cefazolin (CFZ) from liquid dosage forms based on pectin.

The release of the drug from the liquid dosage form was studied by dialysis through a semipermeable membrane. The concentration of CFZ was 10^{-4} mol/l. The polymer concentration varied from 0.005 to 0.5 mol/l. Dialysis was carried out under thermostatically controlled conditions at a temperature of (37 ± 1) °C. Dialysate samples of 10.0 ml were taken after a certain time from the start of the experiment, replenishing the amounts taken with new portions of the dialysis medium. The concentration of the released medicinal substance in dialysate was determined at specified time intervals by spectrophotometry at a wavelength corresponding to the maximum absorption of cefazolin. A polymer solution of the appropriate concentration was used as a comparison solution.

The determination of CFZ release rate through a semipermeable membrane showed that at the initial stage, the rate of release decreases with an increase in the concentration of pectin in the solution. The prolonging effect of the polymer in this case, on the one hand, can be explained by diffusion difficulties caused by the increased viscosity of the polymer solution. On the other hand, with an increase in the concentration of the polymer in the solution, the amount of CFZ firmly held by the polymer chain increases, due to interaction between CFZ and pectin.

Thus, the release of CFZ from liquid dosage forms based on pectin is affected by both the viscosity of pectin solutions and the ability to complex formation in the pectin-CFZ system.

References

- [1] Shurshina A.S., Galina A.R., Kulish E.I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16. No. 2. P. 353-360.
- [2] Kedir W.M., Deresa E.M., Diriba T.F. // Heliyon. 2022. V. 8. No. 9. E10654.
- [3] Morris G.A., K k M.S., Harding S.E., Adams G.G. // Biotechnology and Genetic Engineering Reviews. 2010. V. 27. P. 257-284.

pH-switchable dithiocarbamate RAFT agents in polymerization of vinyl monomers

Vlasov A.M., Grigoreva A.O., Zaitsev S.D.
 Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia
 E-mail: eviliys5702@gmail.com

Radical polymerization as a method of polymer synthesis has many positive features such as high speed and relative simplicity of polymerization; wide range of available monomers. The worst part of radical polymerization is its molar mass distribution and big dispersion value, what means impossibility to control the polymer molar mass. It strongly affects the mechanical properties of polymer and decreases the usability of method. Polymerization using reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) agents has shown great results in solving these problems [1].

However, there are some synthetic limitations of RAFT-polymerization. The main limitation is the fact, that more activated monomers (MAM) and less activated monomers (LAM) require agents with different structures to support chain transfer mechanism of reaction. pH-switchable RAFT agents can exist in neutral and protonated forms and show different activity in MAMs and LAMs polymerization [2]. It makes possible the synthesis of block copolymers of MAMs and LAMs and significantly widens possibilities of macromolecular architecture.

The aim of this research is the synthesis of pH-switchable RAFT-agents with different structures (Fig. 1.) and their investigation in polymerization of styrene, vinyl acetate and methacrylic monomers. Used compounds have shown different activities in protonated and neutral forms and realized the controlled mechanism of polymerization in proper conditions. It is evidenced by the linear increase in number-average molar mass with the rise of conversion and decrease of dispersity.

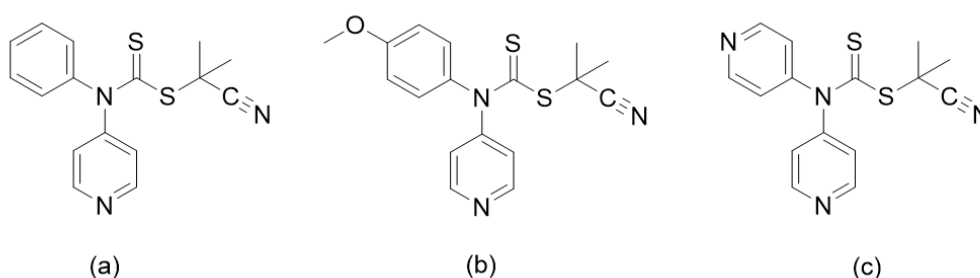


Fig. 1. pH- switchable dithiocarbamate RAFT agents used:
 (a) 1-cyano-1-methylethyl (phenyl)(pyridin-4-yl)-carbamodithioate.
 (b) 1-cyano-1-methylethyl (methoxyphenyl)(pyridin-4-yl)-carbamodithioate.
 (c) 1-cyano-1-methylethyl (dipyridin-4,4-yl)-carbamodithioate.

References

- [1] Chernikova E. V., Sivtsov E. V. // *Polymer Science, Series B*. 2017. V. 59. P. 117–146.
 [2] Keddie D. J., Guerrero-Sanchez C., Moad G., *et al.* // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 4205-4215.

Контролируемый синтез (со)полимеров стеарилметакрилата и стеарилакрилата с азотсодержащими мономерами методом обратимой передачи цепи и использование их в качестве депрессорных присадок для дизельного топлива

*Абаимова К.А., Долганов Е.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: abaimovaksu@mail.ru*

Исследования в области низкотемпературных свойств дизельного топлива (ДТ) находятся в центре внимания представителей нефтеперерабатывающей отрасли. На сегодняшний день приоритетным способом регулирования низкотемпературных характеристик ДТ является использование депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок. Такой подход наиболее экономически оправдан и позволяет повысить эффективность процессов получения качественных моторных топлив.

В качестве присадок для ДТ применяют высокомолекулярные соединения различного строения, в том числе на основе алкилметакрилатов и азотсодержащих мономеров. При этом важным параметром используемых присадок являются их молекулярно-массовые характеристики. Благодаря контролируемой радикальной полимеризации (КРП), в частности (со)полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ), можно получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой полимерной цепи. Несомненным достоинством данного механизма КРП является его универсальность, так как условия его проведения совпадают с таковыми для классической радикальной полимеризации.

Методом ОПЦ-полимеризации нами синтезированы сополимеры стеарилметакрилата (СМА) и стеарилакрилата (СА) с N-изопропилакриламидом, N-трет.бутилакриламидом, N,N-диметилакриламидом и N-винилпирролидоном в широком диапазоне мономерных смесей. В качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтретиокарбонат и 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат. Установлено, что сополимеризация СМА и СА с рядом азотсодержащих мономеров протекает в контролируемом режиме, о чем свидетельствуют данные о кинетике полимеризации, а также анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров. Так, коэффициенты полидисперсности для сополимеров СМА и СА с N-изопропилакриламидом, N-трет.бутилакриламидом и N,N-диметилакриламидом имеют значения 1.2-1.5. Определен состав синтезированных сополимеров.

Исследовано влияние указанных выше сополимеров на низкотемпературные свойства дизельного топлива при введении их в диапазоне концентраций от 200 до 1600 ppm. Установлено, что синтезированные сополимеры существенно снижают температуру застывания, а также температуру предельной фильтруемости гидроочищенного ДТ и могут быть рекомендованы для использования в качестве присадок.

Исследование закономерностей синтеза термочувствительных сорбентов методом их прививки к поверхности носителя

Абрамова К.С., Кавтрова В.Д., Тимченко Е.А., Лаптева Е.А.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail:kris-h@mail.ru

Ионообменная хроматография является одним из наиболее популярных методов определения органических и неорганических ионов в различных средах. Получение термочувствительных ионообменных сорбентов открывает новые возможности по оптимизации метода жидкостной хроматографии при разделении ионных или ионизирующихся соединений за счет регулирования пропускаемой способности сорбента при помощи температуры среды.

В качестве метода получения хроматографических сорбентов, модифицированных термочувствительными полимерами, исследовалась прививка отдельно сформированного термочувствительного полимера к матрице сорбента.

Прививка термочувствительных полимеров была осуществлена методом этерификации в присутствии водоотнимающего агента - 1,3-дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК) и катализатора реакции - 4-диметиламинопиридина (ДМАП).

Прививку полимеров проводили в среде тетрагидрофурана (при различных содержаниях полимеров) в присутствии различных количеств ДЦГК, ДМАП при температуре синтеза от 45 до 60 °С.

В таблице 1 представлены сведения по молекулярно-массовым характеристикам исходных сополимеров метилметакрилат-метакрилатэтиленгликоля (ММА-МЭГ) и метилметакрилат-диэтиламинопропилметакрилат (ММА-ДЭАПМА), а также по молекулярным массам продуктов карбодиимидного синтеза (ПЭК).

Таблица 1 - Молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Образец	Молекулярная масса		
	Mn	Mw	P
Сополимер ММАДЭАПМА	3,900	6,500	1,68
Сополимер ММА-МЭГ	4,800	10,500	2,20
ПЭК1	4,500	8,800	1,97
ПЭК2	5,300	13,200	2,50
ПЭК3	488,700	3,441,400	7,04

Можно видеть, что подобраны условия, обеспечивающие получение полимера с высокой молекулярной массой (ПЭК3). Таким образом, данный метод сшивки полимеров может быть использован для «прививки» термочувствительных полимерных цепей к матрице сорбента.

Влияние включения наночастиц поли(ε-капролактона) в состав гидрогеля на основе гиалуроновой кислоты на кинетику высвобождения инкапсулированных ингибиторов карбоангидразы для лечения глаукомы

Аликпарова Э.Р., Коржиков-Влах В.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: e.alikparova@gmail.com

Глаукома – одна из основных причин необратимой слепоты и слабовидения. Число пациентов, которые страдают глаукомой, во всем мире составляет около 105 млн человек [1]. Большинство случаев заболевания связано с повышенным внутриглазным давлением (ВГД), поэтому главным подходом к лечению глаукомы является снижение ВГД.

Особого внимания заслуживают ингибиторы карбоангидразы (ИКА), которые используются для местного и системного лечения глаукомы, однако доступные в настоящее время препараты обладают побочными эффектами и относительно короткой продолжительностью действия. В научной группе профессора М.Ю. Красавина в Институте химии СПбГУ были получены соединения с повышенной селективностью и сродством к ферменту-мишени КА-II [2-3]. Полученные гидрофильные соединения оказались очень эффективными в снижении внутриглазного давления у кроликов после местного глазного введения [2], однако быстрый клиренс полученных ИКА с поверхности глаза остаётся проблемой их местного применения в виде глазных капель. Поэтому существует необходимость создания фармацевтических систем, обеспечивающих пролонгированное действие ИКА.

Ранее нами были получены наночастицы на основе поли(ε-капролактона) (ПКЛ). Для увеличения удерживания наночастиц из ПКЛ в данной работе предложено включение их в состав гидрогеля на основе гиалуроновой кислоты. Для этого наночастицы из ПКЛ были предварительно модифицированы поли(L-лизинном). Полученные системы на основе наночастиц были охарактеризованы с помощью методов динамического и электрофоретического светорассеяния. Сравнительное исследование высвобождения ИКА проводили в биорелевантных условиях и показали способность разработанных систем высвобождать лекарство в необходимой концентрации в течение более месяца. Изучены биосовместимость данных частиц и способность снижать внутриглазное давление (ВГД) у крыс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Мегагранта Министерства науки и высшего образования (соглашение 075-15-2021-637).

Список литературы

- [1] Scozzafava A., et al. // Subcell. Biochem. 2013. V.75. P. 349.
- [2] Kalinin S.A., et al. // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2016. V.31. P. 185.
- [3] Krasavin M.Yu., et al. // Eur. J. Med. Chem. 2019. V. 164. P. 92.

Влияние степени окисления диальдегидцеллюлозы на некоторые характеристики продуктов ее реакции

Ахмедов О.Р.

Институт Биоорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан

E-mail: Oliy86@bk.ru

Одной из актуальных задач в медицинской практике является создание полимерных материалов, способных подвергаться деградации в условиях физиологической среды. В последние годы для создания таких материалов, широкое предпочтение отдается полисахаридам. Уникальность данной группы высокомолекулярных соединений состоит в том, что путем молекулярного конструирования макромолекул полисахаридов можно изменять их структуру, физико-химические свойства, придавать им определенные биологическую активность и биodeградируемость.

В целях получения нерастворимых в воде биологически активных полимерных соединений нами проведена химическая иммобилизация гуанидиновых фрагментов в макромолекулы диальдегидцеллюлозы с различной степенью окисления. Физико-химическими методами исследования доказано, что химическая фиксация гуанидиновых остатков с полимерной матрицей происходит через лабильные азометиновые связи. Количественное содержание гуанидиновых группировок в основной цепи модифицированной целлюлозы, удавалось варьировать посредством изменения степени окисления полисахарида. Увеличение содержания гуанидина в продуктах реакции способствовало изменению исходного морфологического строения целлюлозы. Например, образцы со степенью замещения от 18 до 45 моль% имели волокнистое строение. Дальнейшее увеличение количественного содержания гуанидиновых фрагментов в макроцепи целлюлозы приводило к преобразованию волокон до порошкообразного состояния. Кроме глубоких морфологических изменений, полученным образцам была свойственна различная скорость деградации в условиях физиологической среды (рН 7,2-7,4). Так, в условиях *in vitro* установлено, что скорость гидролической деструкции исследованных образцов напрямую коррелирует со степенью замещения, т.е. количественным содержанием гуанидиновых группировок. Эту закономерность мы пока объясняем тем, что предварительной стадией деградации продукта является щелочной гидролиз образовавшихся азометиновых связей между гуанидином и диальдегидцеллюлозой. На следующем этапе гидролической деструкции подвергается сама окисленная целлюлоза, которая, как известно не устойчива в щелочных средах и легко подвергается расщеплению с увеличением количества альдегидных групп. Таким образом, можно сделать заключение, что степень окисления полисахарида оказывает непосредственное влияние на морфологическое строение и скорость деградации гуанидинсодержащих производных целлюлозы.

**Модифицированный олигомером пропиленоксида
2-гидроксиэтилметакрилат и получение карбоксилсодержащего
поверхностно-активного вещества на его основе**

Бадикова А.Г.^{1,2}, Курбатов В.Г.^{2,3}, Перепелицина Е.О.², Тарасов А.Е.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

³Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: badikovaag@my.msu.ru

Полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются во многих областях промышленности и техники. Возникает необходимость в расширении ассортимента ПАВ из-за расширения сфер их применения. Это возможно за счет варьирования состава групп различной природы в молекуле ПАВ, что, в свою очередь, позволяет регулировать гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Так, например, для ПАВ, представляющего собой сополимер метакриловой кислоты (МАК) и реакционноспособного олигоалкиленоксида, варьирование структуры неионогенного фрагмента, позволит регулировать ГЛБ, а значит, и поверхностно-активные свойства данного ПАВ. Таким образом, целью работы являлось показать возможность модификации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) олигомером пропиленоксида и исследовать возможность варьирования молекулярной массы (ММ) получаемого реакционноспособного олигомера, а также получить ПАВ на основе реакционноспособного олигопропиленоксида и МАК. В результате проведенного исследования была показана возможность модификации ГЭМА по гидроксильной группе олигомером пропиленоксида без затрагивания двойных связей ГЭМА. Модификацию проводили катионной полимеризацией окиси пропилена (ОП) в присутствии ГЭМА под действием эфирата трехфтористого бора (ЭТБ). Показана возможность варьирования ММ образующихся олигомеров за счет изменения начальных концентраций мономера и инициатора. Установлено, что как увеличение концентрации мономера, так и снижение концентрации инициатора приводит к увеличению ММ образующихся олигомеров, и наоборот, низкая концентрация ОП и высокая концентрация ЭТБ приводит к образованию соединений с ММ, не превышающей 300 дальтон. Оба этих параметра в равной степени влияют на молекулярно-массовые характеристики. Олигомеры с промежуточными значениями ММ могут получаться при различных соотношениях концентраций мономера и инициатора. Радикальной сополимеризацией МАК и реакционноспособного олигомера с ММ 670 дальтон было получено ПАВ. Для синтезированного ПАВ были исследованы поверхностно-активные свойства, построена изотерма поверхностного натяжения, рассчитаны значения поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования, которые составили $287,2 \text{ мН} \cdot \text{дм}^3 / (\text{м} \cdot \text{г})$ и $0,7 \text{ г} / \text{дм}^3$, соответственно.

Изучение влияния полиамида на фотостабильность полиаминов

Латыпова А.Р.¹, Баранников М.В.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: newtichael2014@gmail.com

В ходе работы авторов исследуется влияние смеси полиамида и полиаминов на физико-химические свойства хлопковых и льняных волокон, с целью создания полимерных композиционных материалов на их основе.

Важной характеристикой окрашенных веществ является их фотостабильность. Чтобы установить влияние присутствия полиамида-6 на данный параметр полиаминов, были получены электронные спектры растворов, подвергшихся воздействию ультрафиолетового излучения с длиной волны 295 нм в течение 3, 9 и 15 часов. На рисунке 1 показано, как оптическая плотность поглощения изменилась при 300 нм для поли-*p*-фенилендиамина, при 475 нм для поли-*p*-толуидина и 440 нм для полианилина.

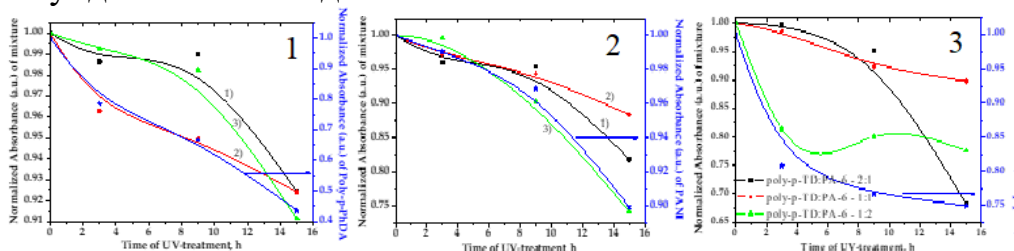


Рис.1. Зависимость оптической плотности системы «полиамин-полиамид» от времени обработки ультрафиолетового света: 1 - ППФДА; 2 - ПАНИ; 3 - ППТД;

Согласно зависимости оптической плотности от времени обработки, оптическая плотность раствора полианилина водного алкоголя снизилась на 21, 33 и 56% от начального. В случае поли-*p*-фенилендиалиамина и поли-*p*-толуидина степень снижения оптической плотности составляла 1, 3, 10% и 19, 23, 25% соответственно.

В смесях с кислым раствором полиамида-6 оптическая плотность для всех полиаминов значительно снизилась. Следовательно, полиамид-6 способен увеличивать фотостабильность полиаминов и обеспечивать более высокие эксплуатационные характеристики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370008.

Сферические гелевые наночастицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты как средства целевой доставки лекарственных средств

Блинкова А.А.¹, Серегина Т.С.¹, Дятлов В.А.^{1,2}

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

²*Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail:anya.blinkowa@yandex.ru

Одним из перспективных и стремительно развивающихся направлений в современной фармакологии является использование полимерных наночастиц и микрокапсул в качестве средств целевой (таргетной) доставки лекарственных средств в больные органы, ткани, клетки, конкретные внутриклеточные органеллы. Данные типы носителей универсальны: доставляют необходимые вещества локально и выделяют их с контролируемой скоростью, что позволяет устранить недостатки стандартных способов доставки лекарств. Распространенной проблемой при использовании корректирующих препаратов (филлеров) является воспалительный процесс. В виду того, что качество и возраст кожи отличаются у пациентов, препарат необходимо адаптировать в соответствии с состоянием и болезнями кожи конкретного человека. Одним из подходов решения данной проблемы может быть создание филлеров, содержащих «депо» лечебных препаратов, в роли которых выступают нагруженные лекарством нанокорпускулярные носители.

Данная работа посвящена разработке способа получения наночастиц на основе сшитой гиалуроновой кислоты, содержащих противовоспалительные препараты для подавления асептического воспаления кожи. Материалом стенки капсул является гиалуроновая кислота - биосовместимый полимер, один из основных компонентов тканевого межклеточного матрикса человека. Гиалуроновая кислота широко используется в пластической хирургии при коррекции мягких тканей лица и является основным инъекционным веществом. В качестве сшивающих агентов использовали дивинилсульфон и 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир. Данные соединения используются для сшивки филлеров и снижения их подкожной миграции. Частицы получали в двухфазной системе с двумя нерастворимыми полимерами для создания эмульсии с помощью озвучивания и также при перемешивании, предварительно добавляя в систему противовоспалительное вещество для постепенного инкапсулирования в частицы.

Носители такого типа могут быть добавлены в корректирующие филлеры, что позволит снизить воспалительный процесс за счет постепенного локального выделения лекарственных средств из частиц.

Новые микто-звздообразные сополимеры с каликс[8]ареновым центром ветвления и лучами полиэтиленгликоля и полиоксазолина

Блохин А.Н., Козина Н.Д., Разина А.Б., Теньковцев А.В.
 Институт высокомолекулярных соединений РАН,
 Санкт-Петербург, Россия

Миктолучевые звездообразные сополимеры представляют собой новый перспективный класс полимеров с лучами различной химической природы, привитыми к единому центру ветвления. Варьирование структуры лучей в макромолекулах миктолучевых сополимеров позволяет тонко регулировать их физико-химические свойства, а также влиять на процессы ассоциации и комплексообразования в водных средах.

Однако, получение миктолучевых звездообразных полимеров с заданными структурными характеристиками представляет собой довольно трудоемкий процесс, и требует применения высокоэффективных методов синтеза, таких, как "клик-химия" и контролируемая полимеризация.

В настоящей работе предложен новый метод синтеза миктолучевых звездообразных сополимеров с лучами поли-2-алкил-2-оксазолина и полиэтиленгликоля, а также общим центром ветвления типа каликс[8]арена. В основе метода лежит применение подхода "прививка на мультифункциональный центр ветвления" (рис. 1). На первом этапе α -аминофункционализированные цепи полиэтиленгликоля были присоединены в верхний обод каликс[8]арена, функционализированного сульфогруппами. На втором этапе синтеза введённые в нижний обод каликс[8]арена ацилгидразидные группы были использованы для терминирования живущих цепей поли-2-алкил-2-оксазолина, полученных методом катионной полимеризации 2-оксазолинов с раскрытием цикла.

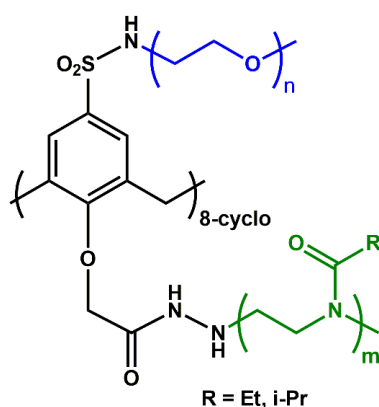


Рис. 1. Структура микто-звздообразных сополимеров.

Синтезированные образцы миктолучевых звездообразных сополимеров охарактеризованы методами ^1H ЯМР спектроскопии, УФ-спектроскопии, гелепроникающей хроматографии.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2022).

Создание биомедицинских материалов на основе биополимера полигидроксibuтирата и комплексов порфирина с металлами

Варьян И.А.^{1,2}, Тюбаева П.М.^{1,2}, Ольхов А.А.^{1,2}, Лобанов А.В.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹ *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

² *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

В последние годы композиционные полимерные материалы, модифицированные металлокомплексами порфиринов, находят широкое применение в множестве областей: электропроводящие волокна, волоконно-оптические сенсоры, материалы для фотоники, генной терапии, биомедицины. Большой интерес представляет исследование металлокомплексов тетрафенилпорфирина (ТФП) в качестве модификаторов биосовместимых полимеров природного происхождения, в том числе полиоксикалкоанатов, для создания композитов с ценными функциональными свойствами [1]. Целью данной работы было установление закономерностей влияния металлокомплексов ТФП с Fe, Zn и Mn (рис. 1 а,б,в) на структуру и свойства полукристаллического полимера полигидроксibuтирата (рис. 1 г) и выбор наиболее оптимальных сочетаний композиционного материала.

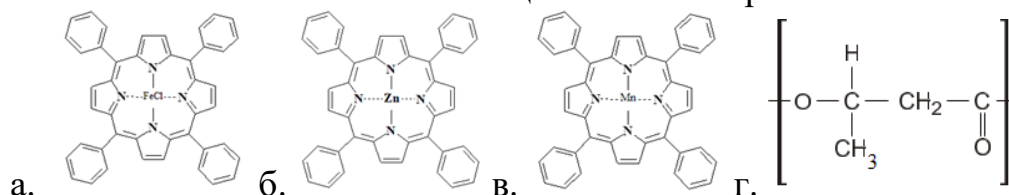


Рис. 1. Металлокомплексы ТФП, использованные в работе: А – железо-порфирин (FeС1ТФП); Б – цинк-порфирин (ZnТФП); В – марганец-порфирин (MnТФП); Г – мономерное звено биополимера поли-(3-гидроксibuтирата) (ПГБ).

В работе установлены существенные различия в структуре ПГБ с 1-5 масс. % комплексов FeС1ТФП, ZnТФП, MnТФП, установлено их влияние на морфологию полимерного волокна и комплекс важнейших свойств материала. Обнаружена зона локализации каждого комплекса в надмолекулярной структуре полимера. Предложен подход к решению актуальной проблемы формирования композитов определенной морфологии, с набором заданных эксплуатационных свойств, в том числе материалов обладающих антимикробным и гомеостатическим эффектом.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1651.2022.1.3.

Список литературы

[1] Zhang X., Liu X.-Y., Yang H., *et al.* // Front Bioeng Biotechnol. 2021. V. 9. P. 798724.

Получение и исследование биоразлагаемых полимерных композиционных материалов путем добавление натурального каучука.

Варьян И.А.^{1,2}, Тюбаева П.М.^{1,2}, Колесникова Н.Н.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Растущее количество синтетических полимерных материалов является большой экологической проблемой, которую необходимо решать, как можно быстрее. Основным фактором, усугубляющим эту проблему, является обилие изделий из традиционного синтетического полимера, таких как упаковочные материалы, кейсы, контейнеры и другое оборудование с коротким периодом обслуживания, которое быстро превращается в полимерные отходы, загрязняющие экосистему на десятилетия. В данной работе рассматривается возможность решения этой проблемы путем разработки биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров. Добавление натурального компонента (натуральный каучук) в матрицу синтетического полимера (полиэтилена) приводит к существенным изменениям структуры и свойств материала. В работе обсуждаются различные аспекты смешения полукристаллических и аморфных полимеров. Показано, что добавка 10-50 % мас. эластомеров в синтетический полимер увеличивает смачиваемость материала (рис. 1 а,б,в,г), незначительно снижает механические свойства, существенно влияет на надмолекулярную структуру кристаллической фазы полиэтилена и инициирует микробиологическую деградацию.

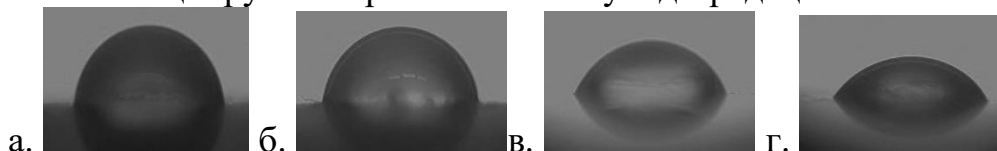


Рис. 1. Измененик краевого угла смачивания: а – ПЭНП 100; б – ПЭНП/НК 90/10; в – ПЭНП/НК 70/30; г – ПЭНП/НК 50/50.

В частности, в данной работе изучались получение, структура и свойства биоразлагаемых бинарных композитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и натурального каучука (НК). Было показано, что такие композиции биоразлагаемы в почве при стандартных условиях.

Радикальная (со)полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и глицидилметакрилата в условиях обратимой передачи цепи

Вихирева А.Д., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: vihireva2000@gmail.com

В настоящее время активные исследования ведутся в направлении изучения процессов контролируемой радикальной полимеризации. Перспективными являются несколько методов, среди которых наиболее универсальным и эффективным является метод радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. ОПЦ-полимеризация дает возможность проводить гомо- и сополимеризацию большинства известных мономеров в широком диапазоне температур.

В качестве мономеров интерес представляют фторакрилаты, обладающие термической и химической стойкостью, и глицидилметакрилат, который совмещает химические свойства как непредельных соединений, так и эпоксидов.

Целью данной работы является исследование гомо- и сополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и глицидилметакрилата (ГМА) в условиях обратимой передачи цепи.

На первом этапе работы исследовали гомополимеризации ОФПА и ГМА в присутствии различных концентраций 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната (ЦПДТ). Установили, что оптимальной концентрацией ОПЦ-агента, позволяющей получить ПОФПА и ПГМА с узкими молекулярно-массовыми распределениями и достаточно большими молекулярными массами, является 0.01 моль/л. Далее была проведена сополимеризация ОФПА и ГМА методом классической радикальной сополимеризации, а также ОПЦ-сополимеризация в присутствии ЦПДТ и полимерного агента обратимой передачи цепи на основе ГМА (ПГМА-ЦПДТ). Получены кривые состава сополимеров, определены относительные активности методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша. Исследованы конверсионные зависимости состава сополимеров для различных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики полученных образцов. Было изучено поведение блок-сополимеров ПГМА-б-ПОФПА, синтезированных сополимеризацией ОФПА и ГМА в присутствии ПГМА-ЦПДТ, на границе раздела фаз вода-воздух методом Ленгмюра-Блоджетт.

Модификация жёстких полиизоциануратных пенопластов многослойными углеродными нанотрубками и исследование их функциональных свойств

Власов Р.Р., Рябова Д.И., Рябов С.А.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: vlasovruslan.hs@yandex.ru

В настоящее время полиуретан является одним из самых востребованных материалов. Жёсткие полиуретановые пенопласты сегодня нашли широкое применение в качестве теплоизоляционные материалы в строительной промышленности, при производстве бытовой техники и холодильного оборудования, а также трубной теплоизоляции [1,2]. Известно, что полиуретановые материалы легко подвергаются горению, т.е. обладают низкой огнестойкостью. В качестве пути решения данной проблемы было предложено использование полиизоциануратных (ПИР) пен, которые представляют собой сополимеры, состоящие из цепочек полиуретана и полиизоцианурата.

Отметим, что описанные выше ПИР пены всё же не лишены ряда недостатков, ограничивающих их использование, вследствие чего в случае ряда применений целесообразно использование полимерных композиционных материалов, полученных на их основе. Существенный интерес в данном ключе представляют углеродные нанотрубки, обладающие большой удельной поверхностью и высоким показателем прочности. Данные добавки могут быть использованы для улучшения заданных свойств полимерного материала.

Целью данной работы является исследование влияния малых количеств МУНТ на функциональные свойства полученных полиизоциануратных композиционных пенопластов. Было показано улучшение морфологических характеристик полученных композитов, что в свою очередь оказывает существенное положительное влияние на физико-механические свойства пен, а также приводит к уменьшению показателя их теплопроводности. Отмечается увеличение стойкости композиционного материала к возгоранию при нахождении в открытом пламени и быстрое само затухание.

Таким образом, в рамках настоящей работы исследовано эффективное влияние многослойных углеродных нанотрубок на эксплуатационные характеристики ПИР пенопластов и выявлено значительное их улучшение по сравнению с исходным полимерным материалом.

Список литературы

[1] Simon D., *et al.* // Waste Manage. 2018. V.76. P. 147-171.

[2] Stirna U., *et al.* // Journal of Cellular Plastics. 2011. V. 47. P. 337-355.

Дитионит натрия в качестве деоксигенирующего агента в радикальной полимеризации акриловых мономеров

Войнова Е.Г., Колякина Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: katya.tarakanova.1999@yandex.ru

Радикальная полимеризация с обратимой дезактивацией цепи (RDRP) является одной из самых активно развиваемых технологий в химии высокомолекулярных соединений, позволяющая синтезировать макромолекулы сложной топологии. Один из ключевых методов RDRP – это радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP). Однако существенным ограничением ATRP в плане промышленного применения является его чувствительность к кислороду воздуха. Действительно, катализаторы данного процесса под действием кислорода воздуха переходят в неактивную форму, при этом и активные радикалы роста также гасятся [1]. В связи с этим разработка технологий, позволяющих осуществлять процессы полимеризации в присутствии кислорода воздуха, является весьма перспективной [2].

В процессах полимеризации метилметакрилата (ММА) и метилакрилата (МА) с участием каталитической системы CuBr_2 /лиганд нами предложено использовать дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Полимеризацию проводили на воздухе при 30-50°C в открытых и закрытых реакционных сосудах. Дитионит натрия способен выполнять роль одновременно и восстановителя CuBr_2 , и поглотителя кислорода воздуха. Установлено, что $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ является эффективным деоксигенирующим агентом, процессы полимеризации в его присутствии протекают с достаточно высокими скоростями как в закрытых, так и открытых реакционных сосудах, в отличие от систем без его участия. Однако в плане реализации механизма ATRP наиболее важным является соблюдение равновесия между активными и спящими центрами, что обеспечивается восстановлением CuBr_2 до CuBr и $\text{Cu}(0)$. В этой связи нами исследовалось влияние различных условий на процессы полимеризации (объем реакционной смеси, концентрационные соотношения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и CuBr_2 , температура), подобраны наиболее оптимальные условия.

Также выявлено, что превалирующую роль в реализации механизма ATRP с участием исследуемой каталитической системы играет природа мономера и лиганда (PMDETA и Me_6TReN). В частности, наилучший контроль молекулярно-массовых характеристик наблюдается при использовании Me_6TReN в процессе полимеризации МА. На глубоких степенях превращения индекс полидисперсности полиметакрилата составляет 1,3.

Список литературы

- [1] Corrigan N., Jung K., Moad G. et al. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 111. 101311.
[2] Szczepaniak G., Fu L., Jafari H. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. P.1779-1790.

Нелинейно-оптические метакриловые сополимеры с различными хромофорными фрагментами в боковой цепи

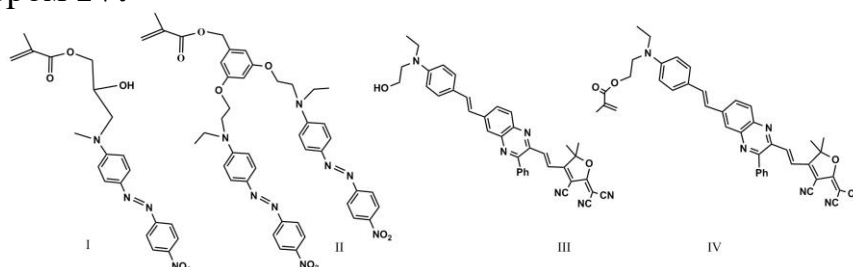
Гайсин А.И.¹, Вахонина Т.А.¹, Фазлеева Г.М.¹, Калинин А.А.¹, Шмелев А.Г.^{1,2},
Исламова Л.Н.¹, Фоминых О.Д.¹, Мухтаров А.Ш.¹, Хаматгалимов А.Р.¹,
Балакина М.Ю.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН,
Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
Казань, Россия

E-mail: adelgaysin@ya.ru

Проведены исследования эффективности разных подходов к созданию полимерных материалов, характеризующихся высокими значениями и долговременной релаксационной стабильностью квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активности. Метакриловые сополимеры, содержащие в своем составе азо-хромофорные фрагменты I и II, получали радикальной сополимеризацией соответствующих анилинсодержащих метакриловых прекурсоров с MMA и последующим проведением реакции азо-сочетания. Метакриловые полимеры, содержащие в боковой цепи дипольные хромофоры с хиноксалиновым фрагментом в пи-электронном мостике (III, IV) получали двумя способами: функционализацией сополимеров MMA-МАК хромофором III с использованием реакции этерификации и радикальной сополимеризацией MMA с мономером IV.



Методом генерации второй гармоники определены НЛО коэффициенты полученных полимерных пленок. Метакриловые сополимеры, содержащие би-хромофорные фрагменты, показали более высокие значения НЛО коэффициента по сравнению с полимерами, содержащими одинарные хромофоры. Установлено, что увеличение концентрации би-хромофорных фрагментов в сополимере до ~40 масс.% приводит к росту НЛО коэффициентов до 24 пм/В благодаря пространственному разделению хромофорных групп в мономере. Сополимер с гетероциклическими хромофорами, полученный сополимеризацией, характеризуется наибольшим значением НЛО коэффициента – 43 пм/В. Синтезированные полимеры показали хорошую временную и термическую стабильность НЛО отклика.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 21-13-00206).

**Циклические органофосфазены, содержащие в своём составе β -дикето-
группы**

Галеев И.И., Тупиков А.С.

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

E-mail: ildar.leon112@gmail.com

На сегодняшний день одним из активно развивающихся научных направлений является использование комплексов редкоземельных металлов в качестве излучающих слоев органических светодиодов различной конструкции [1]. В этом направлении ведутся работы по введению комплексных соединений в полимеры, что позволит обеспечить более эффективный перенос заряда в излучающем слое. Преимуществом использования полимеров являются их высокие эластичность и механическая прочность, а так же термическая устойчивость [2].

Получение соединений, включающих как фосфазеновую составляющую, так и дикето-группы, позволит получить соединения с уникальными свойствами. Благодаря высокой функциональности исходного гексахлорциклотрифосфазена можно синтезировать дикетосодержащий органофосфазен, особенностью которого будет наличие множественных сайтов связывания ионов металла.

В результате работы методом конденсации Кляйзена получены фосфазены, содержащие β -дикето-группы на основе арилоксициклотрифосфазена: 1)гекса-пара-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазен; 2)гекса-пара-ацетофеноксциклотрифосфазен. Изучены процессы протекания реакции и сделаны предположения о возможности побочных реакциях.

Список литературы

- [1] Kido J., Okamoto Y. // Chemical Reviews. 2002. V. 102. № 6. P. 2357-2368.
[2] Баюшева В., Белозерова О., Чередниченко А. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. V. 28. № 6 (155).

**Радикально-координационная сополимеризация стирола
с (мет)акриловыми мономерами в присутствии металлокомплексных
соединений железа**

Аралбаева Г.И., Вдовина О.Ю., Галимуллин Р.Р.
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru

Было установлено, что металлокомплексные соединения (МК) и их использование в полимеризационной системе с радикальным инициатором формируют регуляторы роста цепи, с помощью которых оказывают влияние как на кинетические, так и на молекулярные и структурные характеристики получаемых полимеров. Это было связано с тем, что в процессе формируются два типа активных центров: радикальные и координационные. В данной работе изучалось влияние (МК) на процессы сополимеризации Ст с некоторыми (мет)акриловыми мономерами. В качестве МК использовались ферроцен (ФЦ), димер дикарбонил циклопентадиенил железа (ДДЦЖ) и трикарбонил циклооктатетраен железа (ТЦЖ).

Методом ЯМР-анализа были исследованы триадный состав (мет)акрилат-центрированных триад сополимеров метилметакрилат (ММА)-Ст, н-бутилметакрилат (БМА)-Ст и Ст-акрилонитрил (АН). Было показано, что данные сополимеры характеризуются повышенным содержанием гомо- и гетеротриад (мет)акрилатных звеньев, вероятно за счет роста по координационному механизму. Была изучена кинетика пост-сополимеризации виниловых мономеров на сополимерах Ст-АН, БМА-Ст и ММА-Ст. Показано, что сополимеры, полученные на системе МК–ПБ способны инициировать полимеризацию Ст, при этом скорость полимеризации на сополимерах выше, чем скорость полимеризации на гомополимерах. Данные изменения можно объяснить наличием в сополимерах двух типов координационных активных центров, которые и вызывают увеличение скорости процесса. При этом хотелось отметить, что сополимеризация ММА и Ст на сополимере ММА-Ст (пост-сополимеризация) возможна. Это можно объяснить наличием в сополимерах двух типов координационных активных центров, которые и вызывают увеличение скорости процесса, и эту способность позволяет использовать данные сополимеры как катализаторы процессов пост-(со)полимеризации.

Таким образом, совокупность полученных результатов надежно доказывает переход различных типов активных центров координационного роста цепей друг в друга как в условиях радикально-инициируемой сополимеризации виниловых мономеров в присутствии МК, так и в условиях координационной пост-(со)полимеризации.

Гетерофазная полимеризация бутилакрилата в присутствии сополимеров акриловой кислоты и стирола различного состава

Галынская К.С.¹, Серхачева Н.С.¹, Томс Р.В.¹, Минеева К.О.², Черникова Е.В.²,
Прокопов Н.И.¹

¹*МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: ksenia.galynskaya@yandex.ru

Сегодня особое внимание многих исследователей сконцентрировано на получении нанообъектов, состоящих из макромолекул амфифильных блок-сополимеров. Гетерофазная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) является примером простого способа синтеза частиц блок-сополимеров. В этом случае реакцию полимеризации проводят в присутствии сольфобильного полимерного прекурсора, выполняющего роль ОПЦ-агента [1].

В настоящей работе проводили полимеризацию *n*-бутилакрилата (*n*-БА) в смеси метанола и воды (объемн. соотношение метанол : вода = 9 : 1) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и статистических сополимеров акриловой кислоты (АК) и стирола (Ст) с третиокарбонатной группой внутри цепи различного состава: С-1, получен при мольн. соотношении АК : Ст = 9 : 1 ($M_n \sim 5000$), а С-2 – при мольн. соотношении АК : Ст = 1 : 1 ($M_n \sim 9000$) [2]. Концентрации инициатора и ОПЦ-агента составили 10^{-2} и 5×10^{-4} моль/л, соответственно. Реакцию проводили в атмосфере инертного газа при 65 °С в течение 5 часов.

Графики зависимости конверсии мономера от времени имели традиционный S-образный вид, в обоих случаях конверсия *n*-БА не превышала 80 % и был замечен индукционный период продолжительностью около 20 минут. По окончании полимеризации в присутствии С-1 была получена суспензия частиц, средний диаметр которых составил порядка 80 нм, а при полимеризации в присутствии С-2 был получен раствор полимера, т.е. в этом случае реакция протекала по гомогенному механизму. Похожие закономерности наблюдали и при полимеризации *n*-БА в метаноле под действием и сополимера С-1 и С-2. Таким образом, количество гидрофобных звеньев Ст в исходном полимерном прекурсорке значительно влияло на способность образующихся олигорадикалов самоорганизоваться в частицы сополимера.

Список литературы

[1] Le D., Keller D., Delaittre G. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. P. 1800551-1800571.

[2] Serkhacheva N.S., Galynskaya K.S., Prokopov N.I., *et al.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 241-243.

Исследование полимеризации виниловых мономеров в присутствии сополимеров лактида

Гомзяк В.И.^{1,2}, Чувашкин С.И.², Нечаев И.И.¹, Абдурахманов И.Г.¹,
Грицкова И.А.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

²*Курчатовский институт, Москва, Россия*
E-mail: vgomzyak@gmail.com

Одной из современных тенденций химии высокомолекулярных соединений является повышенное внимание к исследованию макромолекул нелинейной архитектуры: дендримерам, звездообразным полимерам, полимерным щеткам, сверхразветвленными полимерами, характеризующимся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема. Это делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку биологически активных и лекарственных веществ. Еще одной перспективной областью применения таких соединений является использование их в качестве экологически безопасных ПАВ в гетерофазной полимеризации виниловых мономеров, поскольку полученные данным способом полимерные суспензии могут найти применение в биотехнологии и медицине.

Проблема синтеза устойчивых полимерных суспензий с узким распределением по размерам в широком интервале значений диаметров является актуальной, поскольку область их практического применения довольно широка. Полимерные суспензии, используемые в биотехнологии и медицине, должны быть устойчивыми в процессе синтеза и при хранении в широком интервале рН, иметь узкое распределение частиц по размерам, а на поверхности микросфер должны находиться функциональные группы, способные ковалентно связываться с биолигандами.

Основной целью данной работы является исследование возможности использования сверхразветвленных биоразлагаемых полиэфиров в качестве стабилизаторов (ПАВ) при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров, а также получение устойчивых полимерных суспензий в присутствии таких макромолекул. В работе представлены результаты исследования полимеризации виниловых мономеров в эмульсиях, стабилизированных линейными и сверхразветвленными сополимерами на основе лактида. Изучено влияние условий синтеза на кинетические закономерности полимеризации. Результаты проанализированы в сравнении с данными, полученными для традиционно используемых низкомолекулярных ПАВ при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров.

Особенности формирования наночастиц au в растворах сополимера-стабилизатора на основе 4-винилпиридина и N,N-диметиламиноэтилметакрилата

Горшкова А.Р.¹, Амарантов С.В.², Пикулин А.В.³, Саломатина Е.В.^{1,2},
Смирнова Л.А.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия

³Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: salomatina_ev@mail.ru

Одним из наиболее удобных подходов к созданию агрегативно устойчивых нанокомпозитов является синтез наночастиц (НЧ) в среде полимера-стабилизатора. Перспективными в этом отношении являются полимеры, содержащие amino-группы, так как они могут выступать одновременно как стабилизирующими, так и восстанавливающими агентами. Целью работы явилось исследование влияния состава сополимера 4-винилпиридина (4ВП) с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА) на закономерности формирования в их растворах и размерные характеристики НЧ золота. Была изучена радикальная сополимеризация 4ВП с ДМАЭМ в массе и рассчитаны относительные активности мономеров – $r_{4ВП} = 0.76$ и $r_{ДМАЭМ} = 0,38$. Сополимеры различного состава использованы как стабилизаторы при получении НЧ Au в их растворах при термическом и УФ-восстановлении $HAuCl_4$. Процесс формирования НЧ контролировали спектрофотометрическим методом. Установлено, что в растворах поли(ДМАЭМА) образование НЧ Au происходит достаточно быстро, в то время как в растворах поли(4ВП) и его сополимеров оно замедляется. В спектре раствора поли(4ВП) наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения $HAuCl_4$ (290 нм), однако отсутствует полоса плазмонного резонанса НЧ Au (500 – 550 нм). Особенностью этого этапа является появление люминисценции на $\lambda \sim 400$ нм, что свидетельствует об образовании атомарного Au и кластерных структур из него с размером менее 2 нм. Возможная причина этого кроется в комплексообразовании между пиридиновым кольцом и $HAuCl_4$, являющейся сильной кислотой. С течением времени комплекс разрушается, и кластеры Au в сополимерах собираются в НЧ, размеры которых определены методом рассеяния рентгеновских лучей на малых углах. Выявлено увеличение доли НЧ с размером от 15 до 40 нм при повышении содержания в сополимере звеньев 4ВП. Таким образом, состав сополимера 4ВП с ДМАЭМА обеспечивает контроль как над процессом формирования НЧ Au, так и их размерными характеристиками – от кластеров к НЧ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10262).

Синтез сополимеров коллагена и алкил(мет)акрилатов в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон

Гущина К.С., Сустаева К.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: ksesha.gushchina@gmail.com

Медики, работающие в области регенеративной медицины, ставят перед химиками следующую задачу – разработка биосовместимого, биоразлагаемого 3D-материала, из которого в дальнейшем будут созданы скаффолды. Таким требованиям удовлетворяют гибридные сополимеры, состоящие из фрагментов природных (коллаген, желатин) и синтетических полимеров.

Были получены привитые сополимеры коллагена с полиметилметакрилатом (ПММА) и полибутилакрилатом (ПБА) в присутствии системы трибутилбор (ТББ) – 2,5-ди-трет-бутил-*n*-бензохинон (2,5-ДТБХ). Синтез сополимеров ПММА проводили при температурах 25, 45, 60°C, а сополимеров ПБА – при 25°C. Доля привитого ПММА зависит от температуры синтеза.

Морфология сополимеров коллагена и ПММА сильно зависит от температуры, что связано с денатурацией коллагена и как следствие, нарушением структуры коллагеновых волокон. Для сополимеров ПБА появляется дополнительное структурирование в виде элементов мозаики, что, по нашему мнению, связано с эффективной передачей цепи.

Модельное разложение скаффолда в организме наблюдали на примере ферментативного гидролиза полученных сополимеров, где они показали полное разложение панкреатином, а также инертность к разложению тромбином. Образцы сополимеров коллагена и алкил(мет)акрилатов обладают умеренной токсичностью и оказывают стимулирующий эффект на рост клеток, что позволяет использовать полученные сополимеры в скаффолд-технологиях.

С целью изучения влияния *n*-хинона на характеристики сополимеров, были получены сополимеры коллагена и ПММА при 60°C в присутствии других *n*-хинонов: бензохинона, нафтохинона и дурохинона. Количество непрореагировавшего мономера, гомополимера и доля привитого полимера меняется в соответствии с ингибирующим действием представленных *n*-хинонов. Замена хинонов не оказывает заметного влияния на морфологию полученных сополимеров, незначительные различия коррелируют с данными о доле привитого ПММА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-200911).

Вопросы точности при определении молекулярно-массового распределения и структуры *цис*-бутадиенового каучука

Давлетбаев Р.Р., Ахметов И.Г., Агзамов Р.З.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Нижнекамск, Россия
E-mail: zuck88@mail.ru*

В представленной работе обсуждаются в основном опубликованные [1] результаты для каучуков СКДН (*цис*-бутадиеновый каучук неодимовый, ПАО «Нижнекамскнефтехим»). ММР определяли методом гель-проникающей хроматографии, а изомерный состав – с помощью спектроскопии ЯМР.

Случайная погрешность определения величин M_w/M_n и M_n не более 2–3 % (отн.); при этом результаты метода ГПХ для каждого образца являются усредненными по четырем измерениям для двух проб. Прецизионность определения изомерного состава изученных каучуков на уровне 0,2 %; эти значения были получены при обработке исходных данных для каждого образца, массив которых составлял не менее 14–16 спектров.

Правильность определения молекулярных характеристик подтверждается выбором коэффициентов уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для растворов в толуоле по предложенной ранее методике [2]. Использовались следующие значения этих коэффициентов: для растворов полистирола $a = 0,72$, $K = 0,0923 \cdot 10^{-3}$ дл/г, а для растворов каучука $a = 0,79$, $K = 0,11 \cdot 10^{-3}$ дл/г.

Источники систематической погрешности при определении изомерного состава методом ЯМР: а) это неполное отнесение и/или неучет ряда сигналов; б) пренебрежение явлением «насыщения» и эффекта Оверхаузера; в) игнорирование ^{13}C -сателлитов.

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о постоянстве молекулярных параметров и стабильно высокой стереорегулярности каучука СКДН.

Таблица. Структура СКДН по данным ЯМР и ГПХ

Дата выпуска	Изомерный состав, %			M_w / M_n	$M_n \cdot 10^{-3}$
	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>v</i>		
апр. 2015 г.	95,9	3,3	0,8	3,47	130
сент. 2015 г.	96,4	2,8	0,8	2,95	150
январь 2016 г.	96,3	2,9	0,8	2,91	154
сент. 2016 г.	96,1	3,2	0,7	3,16	147
февр. 2017 г.	96,3	3,0	0,7	3,25	146
июль 2017 г.	96,5	2,8	0,7	3,12	154

Список литературы

- [1] Махиянов Н., Давлетбаев Р.Р. // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 5. С. 230.
 [2] Махиянов Н., Давлетбаев Р.Р. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2018. Т. 60. № 2. С. 91.

Исследование первапорационных мембран на основе иономерных полиолов и ароматических изоцианатов

Закиров И.Н., Сазонов О.О., Хисматуллин З.М., Давлетбаева И.М.
 Казанский национальный исследовательский технологический университет,
 Казань, Россия
 E-mail: zakirovilyas1996@gmail.com

За последние несколько лет широкое признание в химической промышленности получил процесс первапорации как эффективный метод разделения и регенерации компонентов жидких смесей. Однако проблема соблюдения баланса между производительностью и селективностью при разделении органических смесей по-прежнему является актуальной для мембранной науки [1,2].

Целью данной работы является получение полиуретановых первапорационных мембран на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты и изоцианата ароматической природы (АЭФК-ПУ) и тестирование их методом первапорации для обезвоживания водного раствора изопропанола.

Для получения первапорационных мембран была использована фторопластовая подложка производства ООО "Владипор" (Россия) с размером пор 500 нм и толщиной 90 мкм. Для изготовления первапорационной мембраны уретанообразующий состав на основе АЭФК-ПУ наносили на подложку с помощью цилиндрического аппликатора КАУ 1 (ООО «КОНСТАНТА», Россия). Толщину селективного слоя контролировали с помощью направляющих закреплённых по краям подложки. Селективный слой отверждали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Таблица 1. Дегидратация изопропанола с использованием первапорационных мембран на основе АЭФК-ПУ при температуре 60 °С. Содержание изопропанола в исходном сырье 85 мас. %.

Полиуретан	Содержание воды в пермеате, мас. %	Производительность, г/м ² ч	Коэффициент разделения	Индекс первапорационного разделения, г/м ² ч
АЭФК-3-ПУ	83.0	1800	28	48.6
АЭФК-4-ПУ	82.0	2551	26	56.3
АЭФК-5-ПУ	81.1	2655	24	74.3
АЭФК-6-ПУ	79.1	2853	21	57.1

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00136).

Список литературы

- [1] Li W., Estager J., Monbaliu J.-C.M., *et al.* // J. Chem. Technol. Biot. 2020. V. 95. №. 9. P. 2311-2334.
 [2] Song Y., Pan F., Li Y., Quan K., Jiang Z. // Front. Chem. Sci. Eng. 2019. V. 13. №. 3. P. 458-474.

Добавка на основе полибутилметакрилата для лакокрасочных материалов

Зиятдинова Д.А., Галимуллин Р.Р.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: dina.ziatdinova@gmail.com

В течение последних десятилетий широко используются лаки и краски, содержащие в своем составе полимерные вещества. Существует зарубежная добавка DISPERBYK-358N, которую активно используют в создании лакокрасочных материалов, и которая обеспечивает их улучшенные свойства. Аналогом зарубежной DISPERBYK-358N может стать полимерная добавка на основе полибутилметакрилата (ПБМА).

Известно, что ПБМА вошел в эксплуатацию еще в 1930-х и широко используется в виде растворов в органических растворителях при реставрации живописи и предметов прикладного искусств. Из данного гомополимера получают также гибкие шланги и оболочки для кабеля, имеющие высокую маслостойкость, устойчивость к действию озона и атмосферных факторов, а также его используют как вязкостную присадку для загущения гидравлических жидкостей. В химической промышленности на основе ПБМА выпускается широкий ассортимент клеев и лаков для технических целей, некоторые из них применяют и в реставрационных целях, например, клей циакрин (цианакрилат), поливинилацетат.

Мы предлагаем полимерную добавку на основе ПБМА и Нефраса «А». По данным газожидкостной хроматографии установлено, что Нефрас «А» содержит: толуол 56 %, октан 3 %, о-ксилол 3 %, п-ксилол 11 %, нонан 5%, 3-метилнонан 2 %, декан 7 %, ундекан 5 %, додекан 5 %, тридекан 3 %. Мономер БМА и растворитель Нефрас «А» брали в следующих пропорциях: 52/48. Инициатором может выступать как пероксид бензоила, так и азобисизобутиронитрил с концентрацией 0,1 моль/л. Полимеризацию проводили при температуре 100 °С в среде аргона (инертная среда) в течение 4-5 часов. Измеряли время течения жидкости полученного образца и сравнивали с временем течения DISPERBYK-358N. Выявлено, что разбавление нашего аналога растворителем Нефрас «А» в соотношении 1 : 1,33 приводит к такому значению кинематической вязкости, который имеет сходство по вязкости с зарубежной добавкой DISPERBYK-358N. Сухой остаток при этом равен 39,3 % масс. Для сравнения у оригинала DISPERBYK-358N сухой остаток равен 52,0 % масс.

Таким образом, данная система на основе ПБМА и растворителя Нефрас «А» может стать кандидатом отечественной добавки в лакокрасочные материалы.

Водорастворимые композиции модифицированного хитозана с наночастицами золота и платины медико-биологического назначения

Зуев Д.Н., Апрятин К.В., Звездунова Т.И., Черкасова Е.И., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: z_u_e_v2020@mail.ru

Одним из приоритетных направлений современной биомедицины является разработка новых биоактивных наносистем, на основе которых могут быть получены препараты для терапии социально значимых заболеваний. В качестве активных агентов перспективны наночастицы золота и платины. Золото является эссенциальным элементом. Его наночастицы хорошо известны своей химической стабильностью и отсутствием токсичности при размерах от 2 до 30 нм. Наночастицы платины показывают высокую противоопухолевую активность, являются потенциальными лекарственными средствами для комбинированной терапии при лечении сложных заболеваний, таких как рак и нейродегенерация. В качестве одного из перспективных полимеров для создания биологически активного препарата, способного к контролируемой доставке наночастиц в организме является хитозан – нетоксичный, биосовместимый, биodeградируемый полисахарид, выполняющий одновременно функцию носителя и стабилизатора частиц. Однако, хитозан способен растворяться только в кислых средах, использовать которые в организме не применимо. Поэтому целью работы стало получение водорастворимых форм хитозана путем его сополимеризации с акриламидом/винилпирролидоном и получение композиций модифицированного полимера с наночастицами золота и платины.

Получены водорастворимые формы привитых сополимеров хитозана с акриламидом и винилпирролидоном при соотношении 1:4 и 1:6 соответственно, а также их блок-сополимеры. Получены композиции производных хитозана с наночастицами платины и золота из соответствующих прекурсоров *in situ* путем УФ-облучения. Методом РМУ определены размеры наночастиц платины ~1,4 нм и золота ~ 8 нм.

Композиции сополимера хитозана с винилпирролидоном с наночастицами платины обладает терапевтическим эффектом по отношению к опухолевым клеткам. Следует отметить, по результатам роста фибробластов на поверхности пленок образцов, разработанная композиция является менее токсичной, чем цисплатин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00188.

Новые каталитические системы для контролируемой радикальной полимеризация акрилонитрила на основе комплексов меди (II)

Зуева Е.И., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: lizaz1032@gmail.com

Углеродное волокно обладает уникальными свойствами, такими как высокие удельная прочность и модуль упругости, стойкость к высоким температурам и хорошая теплопроводность. Указанный материал является наиболее важным армирующим материалом для композитов в авиационной и космической промышленности. Основным типом прекурсоров для производства УВ считаются полимеры на основе акрилонитрила, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением и высокими значениями молекулярных масс. В этом плане перспективным методом для синтеза полиакрилонитрила (ПАН) считается проведение реакции полимеризации в контролируемом режиме по механизму с переносом атома.

Целью представленного исследования явилась оптимизация каталитических систем для контролируемого синтеза полиакрилонитрила в плане увеличения скорости процесса при условии с сохранения низкого значения коэффициента полидисперности. Полимеризацию акрилонитрила проводили при температуре 60 °С в присутствии комплексов бромида меди (II) с трис(2-пиридинометил)амином и N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамином и восстановителей в соответствии с концепцией AGET ATRP. В качестве инициаторов использовали бром- и хлорсодержащие соединения: CCl₄ и этиленбис(2-бромоизобутират). Полученные образцы характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, а значения молекулярных масс хорошо соотносятся с теоретическими рассчитанными значениями. При переходе от монофункционального инициатора к бифункциональному значительно быстрее достигаются высокие значения степени превращения мономера. Был предложен оригинальный подход синтеза ПАН, основанный на одновременном введении в систему двух комплексов меди, отличающихся своей каталитической активностью. Показано, что применение двух катализаторов значительно увеличивают скорость протекания процесса, в тоже время значение молекулярно-массового распределения не превышает значения 1,5, что свидетельствует о хорошем контроле над реакцией полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00087).

Разветвленные полимеры на базе алкилметакрилатов и стирола в качестве загущающих присадок к базовым маслам

Игрунова Л.А.¹, Колякина Е.В.¹, Перепелицина Е.О.²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: igrunova_lyubov27@mail.ru

Рациональное использование нефтяных горюче-смазочных материалов, стремление к улучшению их качества и расширению ресурсов являются актуальными задачами современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Улучшение эксплуатационных характеристик нефтяных масел, в частности, применение присадок на полимерной основе, определяет работоспособность двигателей внутреннего сгорания и является важнейшим направлением экономии топлив и масел.

Нами разработаны методики синтеза растворимых разветвленных (со)полимеров на основе высших эфиров метакриловой кислоты (фракции C₁₀-C₁₄) и стирола в присутствии бифункциональных мономеров, таких как дивинилбензол и этиленгликольдиметакрилат. В качестве инициатора радикальной полимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), а регулятора молекулярно-массовых характеристик – С-фенил-N-трет-бутилнитрон (ФБН).

Для растворимых линейных и разветвленных (со)полимеров, синтезированных в присутствии ФБН, изучены гидродинамические и конформационные свойства (вязкостный фактор Зимма, кажущаяся плотность, константа Хаггинса, вязкостный гидродинамический радиус). Указанные параметры свидетельствуют о более компактной структуре разветвленных макромолекул в растворе по сравнению с линейными. Синтезированные полимеры применялись в качестве вязкостных присадок к базовому маслу И-20А. Оценены вязкостно-температурные свойства загущенного масла, а также стабильность присадок к механической и термоокислительной деструкции. Установлено, что присадки на основе сополимера полиалкилметакрилата и стирола обладают наилучшей устойчивостью к термоокислительной и механической деструкции. Показано, что масло, загущенное разветвленными полимерами, обладает самокомпенсирующимися свойствами в отношении индекса вязкости при механической деструкции присадки в масле. Установлено, что на особенности механической деструкции полимеров в большей степени влияют их первоначальные молекулярно-массовые характеристики, а не топология синтезированных образцов.

Подбор условий получения полияблочной кислоты путем прямой поликонденсации

Ильичева Н.С., Прохорова А.А., Красных Е.Л., Портнова С.В.

Самарский государственный технический университет,

Самара, Россия

E-mail: kusminans@yandex.ru

Алифатические полиэфиры, получаемые как бактериальным, так и синтетическим способами, становятся основным классом биоразлагаемых и биосовместимых полимеров. Полияблочная кислота зарекомендовала себя как важный материал для биомедицинских и фармацевтических применений [1,2]. Данный полиэфир имеет боковые функциональные (карбоксильные) группы, которые легко могут быть модифицированы, что позволяет вводить в полимерную цепь лекарственные средства.

В работе проведены исследования по совместной поликонденсации яблочной кислоты и бутандиола-1,4 без катализатора при мольном соотношении 1:1,1. Введение диола позволяет получить полиэфир линейного строения, содержащий боковые свободные гидроксильные группы. Общее время реакции – 1 час, интервал температур 110-190°C.

Очищенные от мономеров образцы были проанализированы методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Было обнаружено, что с увеличением температуры реакции вязкость и конверсия возрастали, следовательно, повышалась молекулярная масса образцов. По данным ИК-спектров во всех образцах присутствовали пики при 1690-1750 см⁻¹, которые относятся к сложноэфирным (C=O) группам, и пики около 2931 см⁻¹, отнесенные к метиленовым группам. Также с возрастанием температуры реакции интенсивность пиков с центром в 3475 см⁻¹, отвечающие за гидроксильные группы, снижалась, что говорит о дегидратации яблочной кислоты с образованием фумаровой кислоты. В результате побочной реакции в структуре полиэфира присутствуют непредельные связи, что снижает выход полимера со свободными гидроксильными группами. Также при высоких температурах было отмечено образование тетрагидрофуран при дегидратации бутандиола-1,4, который был обнаружен в легких продуктах реакции.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Список литературы

- [1] Li G., Yao D., Zong M. // European Polymer Journal. 2008. V. 44, N. 4. P.1123-1129.
- [2] Pinto S.C., Moine L., Tessier B., *et al.* // Precision Nanomedicine. 2019. V.2, N. 3. P. 303-317.

Оценка влияния структуры сополимеров метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов на критическую концентрацию мицеллообразования и емкость мицелл

Кавтрова В.Д., Тимченко Е.А., Лаптева Е.А., Абрамова К.С.
 Нижегородский государственный технический
 университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
 E-mail: lerakavtrova@yandex.ru

(Со)полимеры на основе амфифильных макромономеров метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов и N,N-диметиламинопропилметакриламида (ДМАПМА), могут служить перспективными носителями гидрофобных лекарственных веществ. Формулы используемых макромономеров представлены на рисунке 1.

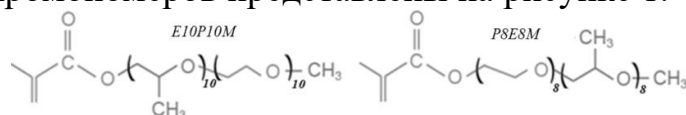


Рис. 1. Структура метоксиолиго(оксиалкиленгликоль)метакрилатов.

Полимеры были получены контролируемой радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации с использованием 2,2'-азобисизобутиронитрила в качестве инициатора и 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил пентановой кислоты в качестве передатчика цепи.

Для полученных полимеров были оценены показатели критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и емкости мицелл по отношению к модельному гидрофобному веществу (пирену). Результаты представлены в таблице 1.

Табл. 1. Критические концентрации мицеллообразования и емкости мицелл полимеров.

№	Состав полимера	ККМ, мг/л	Емкость, мг/г
1	полиЕ10Р10	15,82	7,27
2	Е10Р10-ДМАПМА 80:20	9,06	2,99
3	полиР8Е8	3,91	1,59
4	Р8Е8-ДМАПМА 80:20	12,62	1,02

Введение ДМАПМА в состав полимеров снижает ККМ для сополимеров Е10Р10 и увеличивает для сополимеров Р8Е8. При этом сополимеры Е10Р10 с ДМАПМА имеют более высокие значения ККМ, чем Р8Е8, а значит, сополимеры с внешним расположением пропиленгликолевых блоков имеют более высокую склонность к агрегации относительно сополимеров с внешними этиленгликольными блоками. Для гомополимеров зависимость обратная.

Гомополимеры в обоих случаях демонстрируют более высокую емкость мицелл к пирену по сравнению с сополимерами. При этом полимеры на основе Е10Р10 имеют существенно большую емкость относительно Р8Е8, что объясняется с более эффективным экранированием гидрофобных частей молекулы внешними олигоэтиленгликольными блоками в случае Е10Р10.

Синтез и фотолюминисцентные свойства сополимеров флуорена и 9,10-дикарбонитрильных производных фенантрена

Каскевич К.И., Якиманский А.А., Литвинова Л.С., Чулкова Т.Г.,
Якиманский А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kaskevich-ksenia@yandex.ru

Сополифлуорены содержащие различные π -сопряженные ароматические системы представляют значительный интерес в роли фотолюминесцентного слоя для создания органических светоизлучающих диодов (ОСИД) [1]. В свою очередь, дикарбонитрильные производные фенантрена проявляют хорошие люминесцентные свойства как в твердом виде, так и в растворах [2].

В представленной работе синтезирована серия сопряженных сополимеров флуорена и 9,10-дикарбонитрилфенантрена (Рис. 1). Получены спектры поглощения и испускания для растворов сополимеров в хлороформе и для пленок, отлитых из толуола. Изучено влияние количества введенного в реакцию смесь мономера дикарбонитрила на интенсивность люминисценции и основные физико-химические характеристики сополимера.

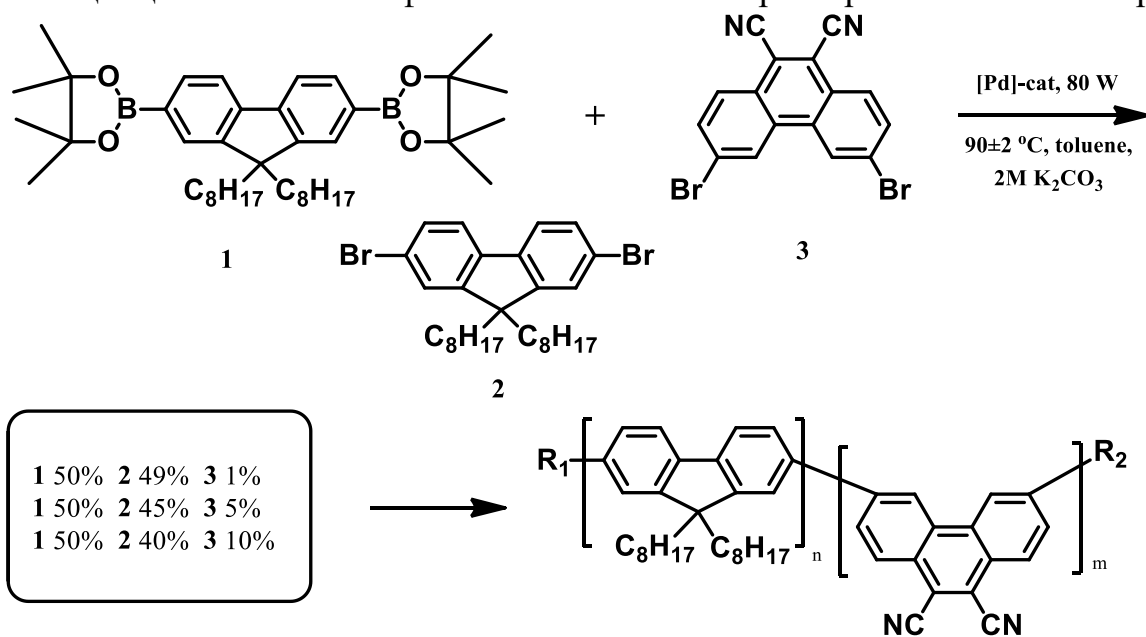


Рис. 1. Поликонденсация по Сузуки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00060).

Список литературы

- [1] Simonova M., Yakimansky A.V., *et al.* // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100553.
[2] Afanasenko A., Chulkova T., *et al.* // Journal of Molecular Structure. 2020. V. 1199. P. 126789.

Контролируемый синтез полимеров под действием ультрафиолетового излучения в присутствии каталитических систем на основе арильных производных фенотиазина

Князева Н.А., Рычкова В.И., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома в присутствии органических катализаторов, известная в иностранной литературе как Metal-Free ATRP, представляет особый интерес в плане синтеза полимеров благодаря отсутствию загрязнений образцов остатками металлосодержащих катализаторов, традиционно используемых при проведении процессов в контролируемом режиме. В работе была исследована возможность полимеризации по механизму Metal-Free ATRP ряда метакриловых мономеров в присутствии бифункционального инициатора этилен-бис(2-бromoизобутирата) (2F-BiB) при облучении источником с длиной волны 365 нм. В качестве фотокатализаторов процесса использовались 10-фенилфенотиазин (Ph-PTZ) (рис.1) и 10-нафтилфенотиазин (Naph-PTZ).

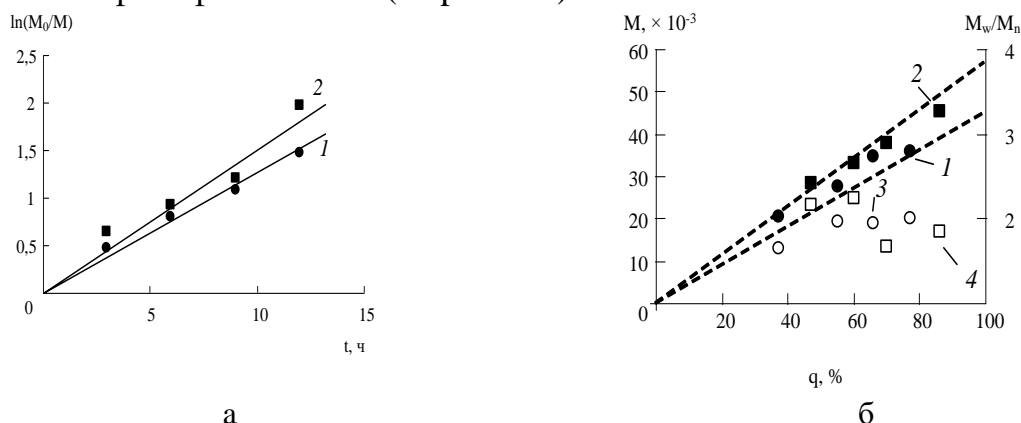


Рис. 1. Кинетические зависимости (а) и зависимости среднечисленной молекулярной массы (M , 1-2) и коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n , 3-4) от конверсии (б) при полимеризации этилметакрилата (1, 3) и *трет*-бутилметакрилата (2, 4) в присутствии Ph-PTZ и 2F-BiB. Пунктирные линии – теоретически рассчитанные значения ММ.

Показано, что протекание полимеризации сопровождается равномерным увеличением молекулярной массы полимера с ростом конверсии. Среднечисленные молекулярные массы соответствуют теоретически рассчитанным значениям. Реализация механизма Metal-Free ATRP также подтверждается наличием на концах полимерных цепей атомов галогена, обуславливающих реиницирование полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (программа «Приоритет – 2030»).

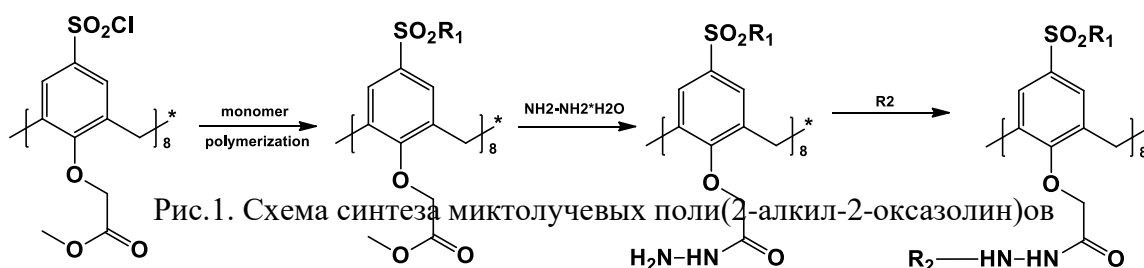
Синтез новых миктолучевых звездообразных полиоксазолинов

Козина Н.Д., Блохин А.Н., Теньковцев А.В.
 Институт высокомолекулярных соединений РАН,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: ndkozina@gmail.com

Миктолучевые полимеры - относительно новый и уникальный класс макромолекул благодаря возможности получать новые свойства при сочетании в их структуре лучей разной природы. Особое значение имеют звездообразные полимеры с функциональными макроциклическими ядрами.

Поли(2-алкил-2-оксазолин)ы – амфифильные, биосовместимые и термочувствительные полимеры, представляющие интерес с точки зрения их биомедицинского применения. Полимерные мицеллы на основе поли(2-алкил-2-оксазолин)а могут использоваться для инкапсулирования гидрофобных лекарств, что позволяет достигать большей их концентрации в воде, а также повышает их растворимость и увеличивает время действия за счет контроля скорости высвобождения низкомолекулярного соединения.

В работе описан новый подход к синтезу звездообразных шестнадцатилучевых поли(2-алкил-2-оксазолин)ов с применением комбинированного метода, сочетающего в себе подходы «прививка на» и «прививка от». В данном гибридном методе синтеза используются мультифункциональные центры ветвления, содержащие ортогональный набор функциональных групп, первая часть которых служит для инициирования полимеризации, а вторая часть – для сочетания с предварительно синтезированными полимерными лучами по схеме “прививка на”. В качестве мультифункционального агента в работе использовали каликс[8]арен с сульфонилхлоридными группами в верхнем ободе и гидразидными функциональными группами в нижнем ободе. Структура синтезированных полимеров была подтверждена методом ЯМР спектроскопии. Так же определена критическая концентрация мицеллообразования.



$R_1, R_2 = \text{poly}(2\text{-ethyl-2-oxazoline}), \text{poly}(2\text{-isopropyl-2-oxazoline})$

**Окислительное разложение анионообменной смолы АВ-17×8
водным раствором пероксида водорода**

Козлова М.М.¹, Марков В.Ф.^{1, 2}, Маскаева Л.Н.^{1, 2}

¹Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Уральский институт государственной противопожарной службы

МЧС России, Екатеринбург, Россия

E-mail: marina.kozlova2014@mail.ru

Ионообменные смолы, в частности анионит АВ-17×8, применяют для очистки сточных и промывных вод на атомных электростанциях (АЭС). В результате образуются малоактивные отработанные ионообменные смолы, которые перерабатывают с использованием высокотратных методов: иммобилизация, сжигание, окисление в сверхкритических условиях. В качестве перспективного метода переработки выбрано окислительное разложение ионообменных смол с использованием процесса Фентона, который основан на окислительном действии пероксида водорода на органические вещества. В качестве каталитических добавок применяют соли двухвалентных переходных металлов, в частности меди(II).

В настоящей работе исследовано окислительное разложение анионообменной смолы АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода. Установлено, что на изменение скорости процесса окисления анионита 20% пероксидом водорода с добавлением 0.001–0.005 моль/л катализатора сульфата меди(II) заметное влияние оказывает повышение температуры от 323 до 348 К.

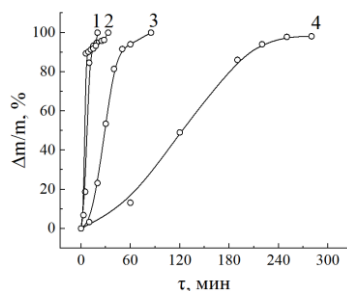


Рис. 1. Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 с добавлением 0.005 моль/л CuSO_4 при температурах, К: 348 (1), 343 (2), 333 (3), 323 (4).

Рассчитанные значения энергии активации процесса каталитического разложения анионообменной смолы АВ-17×8 пероксидом водорода находятся в пределах 115.8–124.3 кДж/моль, что характерно для процесса, протекающего в кинетической области. После упаривания полученного водно-органического раствора и последующей сушке в электропечи остаточная масса анионита составила около 12 %. Таким образом, окислительное разложение способствует значительному уменьшению массы анионообменной смолы. Полученный остаток анионита в дальнейшем может быть отвержден по известным технологиям.

Получение координационных полимеров на основе дифункциональных хелатирующих соединений

Кононова П.И., Тупиков А.С.

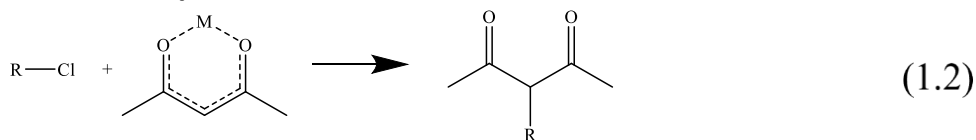
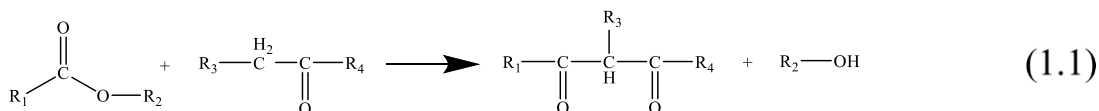
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: kononovapolina1@mail.ru

Химия координационных полимеров является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей современной науки.

Координационные полимеры — это класс соединений, в структуре кристаллов которых ионы металлов (или кластеры на их основе) связаны мостиковыми органическими лигандами в одномерные цепи, двухмерные сетки или трехмерные каркасы [1]. Благодаря тому, что при синтезе этих полимеров можно использовать широкий ряд катионов металла и органические лиганды с различными функциональными группами, такие соединения могут проявлять разнообразные функциональные свойства, например каталитические, люминесцентные, магнитные. Также координационные полимеры демонстрируют рекордные сорбционные характеристики среди всех пористых материалов. Благодаря этим особенностям, координационные полимеры могут быть использованы для хранения и очистки промышленно важных газов, в гетерогенном катализе, в разработке новых типов сенсоров и во многих других областях [2].

В ходе исследования путем проведения конденсации Кляйзена были синтезированы бис-β-дикетоны на основе эфиров себаценовой и малеиновой кислот. В рамках работы рассматривались два метода получения мономера — синтез дикето-групп непосредственно на исходном соединении путем проведения конденсации Кляйзена (1.1) и присоединение уже готовых групп к исходному соединению (1.2). Полученные вещества были изучены и охарактеризованы с помощью ямр-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, тга и др. На основе синтезированных соединений были получены полимерные комплексы с ионами меди.



Список литературы

- [1] Серезкин В.Н. и др. // Ж. физ. химии. 2015. Vol. 89, № 6. P. 978–988.
[2] Kovalenko K., Potapov A., Fedin V. // Russian Chemical Reviews. 2021. Vol. 90.

Кватернизация N,N-диметиламинопропилметакриламида бромистым пропилом

Коршунова М.В.², Каморина Н.С.², Морнов А.А.², Каморин Д.М.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kor1856@mail.ru

N,N-диметиламинопропилметакриламид (ДМАПМА) представляет собой коммерчески доступный аминосодержащий мономер радикальной полимеризации, применяемый для получения гомо- и сополимеров с различными свойствами. Наличие третичной аминогруппы во многом определяет физические и химические свойства (со)полимеров на основе ДМАПМА; кватернизация этой аминогруппы позволяет придавать полимерам на основе ДМАПМА каталитическую активность. Кватернизация может осуществляться различными галоидными алкилами, в данном случае применялся бромистый пропил (рис. 1).

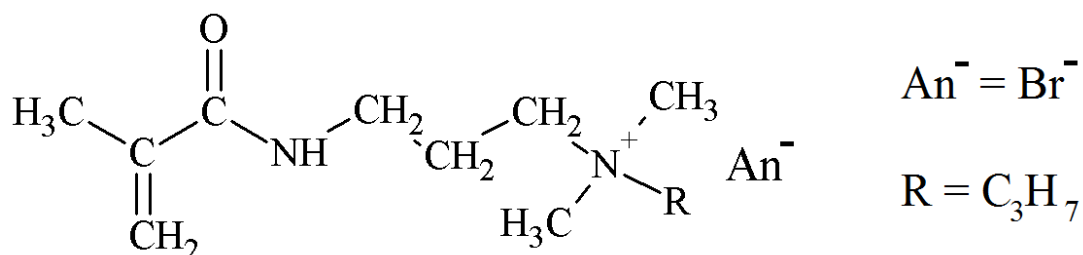


Рис. 1. Схема строения кватернизированного ДМАПМА

Кватернизация ДМАПМА бромистым пропилом осуществлялась в диметилформамиде при 60°C, суммарное содержание реагентов, взятых эквимольно, составляло 20 % мас. Время реакции 5 часов. Конверсия ДМАПМА, определяемая методом газовой хроматографии, при данных условиях составила 85,1 %. Выделение целевого продукта осуществлялось путем высаживания в пятикратном избытке этилацетата, летучие компоненты удалялись сушкой под вакуумом при 40 °С.

Полученный кватернизированный мономер высокую активность в реакциях свободнорадикальной полимеризации. Были получены как гомополимер, так и сополимеры с метокси(олигоэтиленгликоль)метакрилатом (Sigma-Aldrich) со средней молекулярной массой 300 Да.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10220).

Исследование комплексного препарата

Кривенко К.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: krivenko.ks.25@gmail.com

Разрабатываемый препарат синтезирован на основе продуктов глубокой химической переработки растительных масел и синтетических веществ.

В ходе синтезов был разработан состав препарата замасливающего и смачивающего действия для синтетических нитей. Процесс синтеза проводили при температуре 170°C в течении одного часа.

Свойства препарата и сравнение с зарубежным аналогом представлены в таблице 1.

Таблица 1

	Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	Показатель износа при постоянной нагрузке 196 Н, мм	Плотность, г/см ³	рН-показатель (10%)
Разрабатываемый препарат	88	34,3	0,54	0,950	10,8
Аналог	63,8	26,1	0,71	0,920	7,5

Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированный препарат отвечает современным технологическим требованиям к композиционным материалам, применяемым при обработке и отделке синтетических нитей.

Синтез сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом по механизму радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии инициаторов различной функциональности и их применение в качестве комплексной присадки к дизельному топливу

Криуличев И.П., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com

В настоящее время ведущие нефтехимические предприятия России проводят активные исследования в области разработки присадок, позволяющих довести эксплуатационные свойства, в том числе низкотемпературные характеристики гидроочищенного дизельного топлива (ДТ), до значений, лимитируемых международными стандартами качества. Приоритетным способом регулирования низкотемпературных свойств ДТ является использование специальных добавок, в частности депрессорных присадок на основе сополимеров высших алкилметакрилатов.

С использованием методов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP), нами синтезированы сополимеры стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в широком диапазоне мономерных смесей. В качестве каталитической системы использовали бромид меди (I) с инициаторами различной функциональности: этил-2-бромоизобутират (EBiB) и этиленгликоль-бис(2-бромоизобутират) (2f-BiB), а также лигандов различной дентантности: (трис(2-пиридилметил)амин (ТПМА) и трис[2-(диметиламино)этил]амин (Me₆TREN).

Выбор мономеров обусловлен возможностью использования сополимеров на их основе в качестве присадок к дизельному топливу. Изучены особенности влияния сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом на низкотемпературные характеристики топлива в широком диапазоне мономерных смесей, молекулярных масс и концентраций. Установлено, что полимерные присадки стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом уже в концентрации 400 ppm значительно улучшают не только низкотемпературные, но и термоокислительные свойства ДТ, в том числе параметры, отвечающие за эксплуатационные характеристики дизельных двигателей при длительном окислении, включая содержание органических пероксидов и кислотное число. Кроме того, синтезированные сополимеры оказывают положительное влияние на смазывающие свойства топлива, что позволяет использовать синтезированные сополимеры в качестве основы для создания multifunctional присадок к гидроочищенному дизельному топливу.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00087).

Кинетика полимеризации 2-метил-5-винилтетразола в присутствии агентов обратимой передачи цепи разных классов

Крыгина Д.М.¹, Сивцов Е.В.^{1,2}, Гостев А.И.², Байгильдин В.А.³

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: krygina.dm@gmail.com

Тетразольный цикл входит в состав множества лекарственных препаратов. Имобилизация фармакологически активных производных тетразола на полимерные цепи позволит повысить их терапевтический эффект, уменьшить или устранить колебания концентрации активного вещества в крови и тканях, уменьшить побочные эффекты и токсичность. [1] Поливинилтетразолы чувствительны к изменению рН, что делает их перспективными для применения в системах адресной доставки лекарств в качестве носителей. [2] К полимерам биомедицинского назначения предъявляются жесткие требования по молекулярной массе и ширине молекулярно-массового распределения, для их синтеза может быть применена контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации (RAFT полимеризация), которая позволяет осуществлять контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимера.

Ключевой задачей в ОПЦ полимеризации является выбор подходящего ОПЦ агента. Была изучена кинетика полимеризации 2-метил-5-винилтетразола (2МВТ) в присутствии ОПЦ агентов разных классов – тритиокарбоната (дибензилтритиокарбоната (БТК)), ксантата (S-бензил-O-этилкарбодитиоата (БЭК)) и дитиоэфира (4-циано-4-(фенилкарбонотиоилтио) пентановой кислоты (ЦПК)). При одинаковых соотношения инициатора и ОПЦ агента к мономеру $[ОПЦ]/[М]=2 \cdot 10^{-2}$, $[ДАК]/[М]=2 \cdot 10^{-3}$ предельная конверсия 2МВТ в присутствии БТК и ЦПК составляет 78% и 60% за 8 часов полимеризации (80°C); в присутствии БЭК предельная конверсия 2МВТ составляет 68% и достигается за 2 часа.

Работа авторов из ИВС РАН выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИВС РАН (проект № АААА-А20-120022090039-8).

Список литературы

- [1] Zakerzadeh E., Salehi R., Mahkam M. // Drug Development and Industrial Pharmacy. 2017. V. 43. № 12. P.1963-1977.
[2] Shurpik D., Makhmutova L., Usachev K., et al. // Nanomaterials. 2021. V.11. № 4.

Синтез звездообразных и разветвленных макромолекул методом сочетания в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона

Кундышева Е.А.¹, Колякина Е.В.¹, Перепелицина Е.О.²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: lizochka.kundysheva@mail.ru

Интерес к звездообразным полимерам растет в связи с их уникальными свойствами в сравнении с линейными полимерами [1]. Среди этих свойств особенно выделяют такие, как более низкие температуры плавления и кристаллизации, высокая компактность, меньший гидродинамический радиус и, как следствие, меньшая вязкость растворов макромолекул. Благодаря этому, данный класс полимеров активно применяется в качестве строительных блоков для структурированных полимерных гидрогелей, для разделения ионов из их смеси. Кроме того, за счет своей пониженной вязкости по сравнению с линейными аналогами звездообразные полимеры используются в качестве присадок, улучшающих индекс вязкости смазочных масел.

Нами разрабатывались разные способы формирования разветвленных и звездообразных полимеров подходами arm first, core first и coupling onto (рис. 1) путем сочетания полистирола в присутствии каталитической системы CuBr (I) по технологии Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling с участием спиновой ловушки С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН).

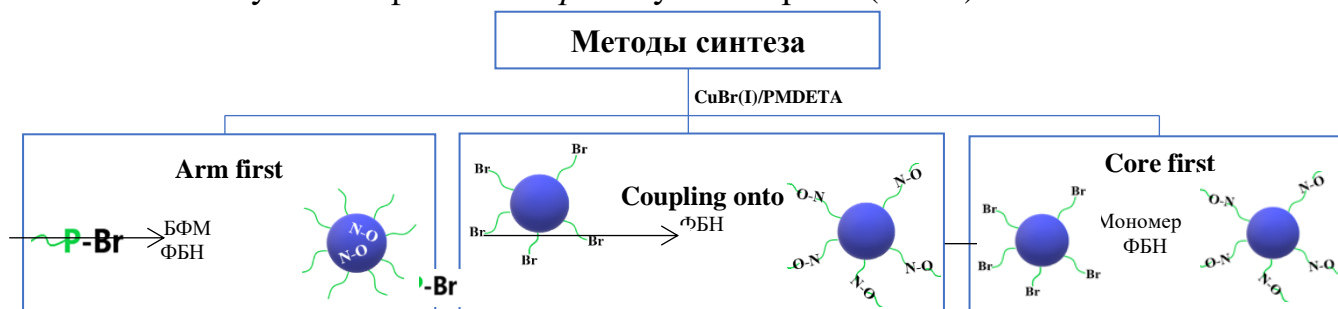


Рис. 1. Схематичное изображение подходов arm first, core first и coupling onto.

В качестве агентов, образующих ядра, использовали бифункциональные мономеры. Показано, что при использовании указанных выше подходов увеличение концентрации бифункционального мономера, а также введение спиновой ловушки в процессе формирования разветвленных структур приводит к возрастанию разветвленности макромолекул, увеличению степени сочетания и выхода звездообразных полимеров.

Список литературы

[1] Тихонов П. А., Василенко Н. Г., Музафаров А. М. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 496. С. 3-20.

Синтез сополимеров метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов и N,N-диметиламинопропилметакриламида в условиях контролируемой радикальной полимеризации

Лаптева Е.А., Тимченко Е.А., Кавтрова В.Д., Абрамова К.С.
 Нижегородский государственный технический
 университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
 E-mail: LizaDurb2898@yandex.ru

Метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилаты представляют собой новые макромономеры радикальной полимеризации, обладающие амфифильными свойствами. Ранее изучалась их свободнорадикальная гомо- и сополимеризация с N-замещенными (мет)акриламидами. В данной работе описано получение сополимеров макромономеров (рис. 1) с N,N-диметиламинопропилметакриламидом (ДМАПМА) в условиях контролируемой радикальной полимеризации.

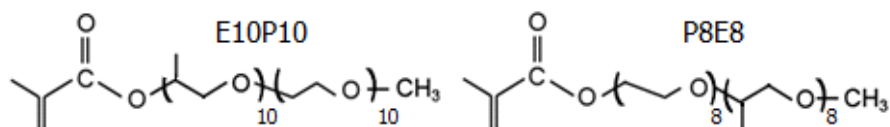


Рис. 1. Метоксиолиго(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилаты.

RAFT-полимеризацию проводили в присутствии инициатора 2,2'-азобисизобутиронитрила, передатчик цепи (RAFT-агент) 4-циано-4-(додecilсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановая кислота. Синтез полимеров осуществлялся при 85 °С, начальной концентрации мономеров 30 % мас. в этилацетате, начальные количества мономеров, RAFT-агента и инициатора составляли 200:4:1 (полимеры P8E8) и 50:4:1 (полимеры E10P10).

В ходе сополимеризации с помощью метода эксклюзионной хроматографии установлен близкий к линейному рост молекулярной массы полимера при увеличении конверсии, что указывает на протекание синтеза в контролируемом режиме. Полидисперсность полимеров не превышала 1,3.

Установлено, что увеличение доли ДМАПМА в сополимерах обоих типов приводит к увеличению скорости полимеризации и общей конверсии и слабо влияет на значения молекулярных масс полимеров. Однако доля ДМАПМА по-разному сказывается на степени контроля молекулярной массы: для E10P10 такое влияние отсутствует, а для P8E8 степень контроля с ростом доли ДМАПМА снижается (полидисперсность возрастает).

Также при исследовании кинетики RAFT-сополимеризации установлено, что при любом соотношении компонентов макромономеры имеют меньшую относительную активность, чем ДМАПМА. При этом при традиционной свободнорадикальной полимеризации именно ДМАПМА был менее активен.

Влияние природы растворителя на полимеризацию метакриловых эфиров с использованием нейтрального красного в условиях фотоинициирования

Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Фотоорганокатализ как альтернатива процессам с участием металлокомплексов находит все более широкое применение в направленном синтезе органических и высокомолекулярных соединений.

Целью данной работы явилось исследование влияния растворителя на фотополимеризацию метилметакрилата (ММА) и *n*-бутилметакрилата (БМА) с участием системы нейтральный красный (НК) / инициатор / трибутиламин (Bu_3N). Инициаторами служили этил-2-бромизобутират (ЭБИБ) и *трет*-бутилбромид (ТББ). Синтез полимеров проводили в диметилсульфоксиде (ДМСО), диметиловом эфире диэтиленгликоля (ДГ), диметилацетамиде (ДМАА), диоксане, ацетонитриле (АН) или бензонитриле. Источником излучения служили LED ленты различного типа ($\lambda \sim 400\text{--}800$ нм) и люминесцентные лампы ($\lambda_{\text{макс}} \sim 365$ нм). Исследования проводились без предварительной дегазации мономеров.

Установлено, что НК / ТББ / Bu_3N при УФ-облучении не инициирует полимеризацию ММА в АН и ДМАА. Наибольшая скорость наблюдается в ДМСО, а выходы полиММА в ДГ (до $\sim 70\%$). Среднечисленная молекулярная масса (M_n) полиММА не изменяется с увеличением конверсии. При облучении светом с $\lambda_{\text{макс}} \sim 450$ нм скорость полимеризации ММА зависит от растворителя: по времени достижения высокой конверсии ($\sim 80\%$) их можно расположить в ряд ДМСО > ДМАА > АН \approx ДГ. В случаях ДМСО и АН наблюдается линейный рост M_n полиММА с конверсией. В ДГ и ДМАА изменения M_n не происходит.

Общая скорость полимеризации ММА в присутствии НК / ТББ / Bu_3N под воздействием белого света не зависит от природы растворителя. Значения M_n образцов полиММА от конверсии в ДМАА, ДГ и диоксане совпадают, при этом линейный рост M_n сохраняется для образцов, полученных в каждом из растворителей. Для ряда растворителей наблюдается снижение коэффициента полидисперсности (Đ) по ходу процесса.

При фотополимеризации ММА и БМА, инициируемой НК / ЭБИБ / Bu_3N , наблюдается аналогичная зависимость кинетических закономерностей процессов и молекулярно-массовых характеристик полимеров от природы растворителя. Для полимеров, полученных в ДМСО и АН, при облучении видимым светом характерен линейный рост M_n с конверсией мономера, и снижение Đ в процессе синтеза. При использовании других растворителей M_n либо практически не изменяется по ходу полимеризации, либо незначительно возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00130).

Радикальная сополимеризация виниловых мономеров в присутствии рН-чувствительного агента обратимой передачи цепи

Липушкина Е.А., Власов А.М., Григорьев А.О., Зайцев С.Д.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: lipyshkina.l@yandex.ru*

Радикальная полимеризация с обратимым переносом цепи присоединения-фрагментации (RAFT полимеризация) является одним из наиболее универсальных процессов. При этой полимеризации в систему вводят серосодержащие вещества, называемые регуляторами молекулярной массы, (RAFT агенты) со структурой $[Z-C(=S)S-R]$. RAFT агент выбирается в соответствии с используемыми мономерами [1], критерии выбора зависят от стерических и электронных свойств стабилизирующей группы Z.

Особенностью рН-переключаемых RAFT агентов является то, что они могут быть использованы при полимеризации широкого спектра как активных, так и неактивных мономеров в зависимости от условий полимеризационной среды.

В данной работе исследуется сополимеризация мономерных пар стирол-винилацетат и стирол-метилакрилат с 1-циано-1-метилэтилметил(4-пиридинил)дитиокарбаматом (ЦМПК) в качестве рН-переключаемого RAFT агента.

Кривые молекулярно-массового распределения (ММР), полученные при сополимеризации стирола и винилацетата в присутствии нейтральной формы ЦМПК, являются унимодальными, скорость сополимеризации тем выше, чем больше содержание стирола в мономерной смеси. При этом дисперсность также уменьшается с увеличением содержания стирола. Кривые ММР полимеров, полученные в присутствии протонированной формы ЦМПК, являются бимодальными. Дополнительная мода в высокомолекулярной области детектируется только рефрактометром, что указывает на отсутствие ароматических колец в полимерной цепи. Следовательно, она относится к мертвым цепям поливинилацетата. С увеличением конверсии кривые ММР равномерно смещаются в область больших молекулярных масс, причем независимо от формы используемого агента ЦМПК и состава мономерной смеси.

Мономерная пара стирол — метилакрилат представляет интерес, как система из двух активных мономеров. Наличие RAFT-агента в системе уменьшает активность стирола при сополимеризации с метилакрилатом, причем независимо от формы используемого агента. Относительная активность метилакрилата в присутствии нейтральной формы — уменьшается, и наоборот, в присутствии протонированной формы агента — увеличивается, относительно системы без агента.

Список литературы

[1] Benaglia M., Chiefari J., Chong Y.K., *et al.* // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131 (20). P. 6914-6915.

Новые сшитые полиорганосилоксаны, полученные реакцией тиол-ен присоединения

Локтева Д.А.^{1,2}, Кононевич Ю.Н.², Темников М.Н.²,
Ханин Д.А.², Музафаров А.М.^{2,3}

¹Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: lokteva.daria@gmail.com

Реакция тиол-ен присоединения относится к семейству клик-реакций, что означает простое, быстрое и эффективное взаимодействие между компонентами [1,2]. Данная реакция может быть использована как альтернативный способ получения сшитых полиорганосилоксанов без использования катализаторов. Это является актуальной задачей для полимерной химии силиконов.

В данной работе реакцией фотохимического тиол-ен присоединения были получены новые сшитые полиорганосилоксаны. Для их синтеза были использованы винилсилоксаны различного строения и тиольное производное силсесквиоксана. У полученных материалов были определены краевые углы смачивания, исследованы термические свойства методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также изучены механические свойства на растяжение и сжатие.

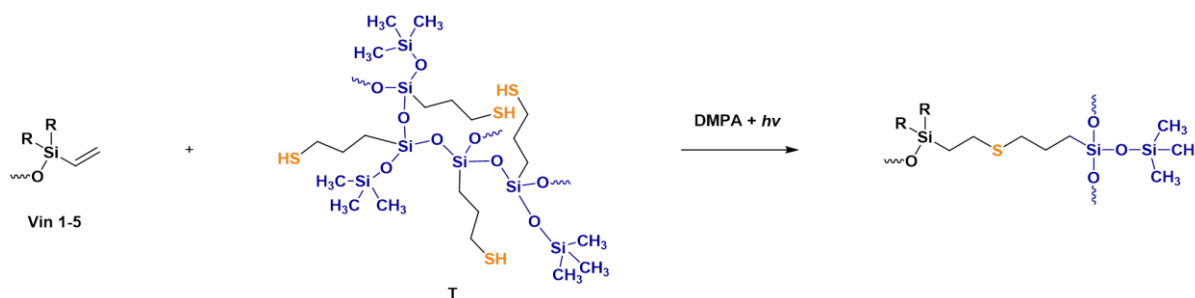


Рис. 1. Схема получения полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение №075-15-2021-622).

Список литературы

- [1] Hoyle C.E., Lowe A.B., Bowan C.N. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 1355–1387.
[2] Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T. // Polym. Chem. 2004. V. 42(21). P. 5301-5338.

Структурообразование и гидролитическое разложение линейных и разветвленных блок-сополимеров этиленоксида с лактидом или с капролактоном в ленгмюровских монослоях на поверхности жидкости

Малахова Ю.Н.^{1,2}, Фатеева Е.С.¹, Микушева А.Д.^{1,3}, Ступников А.А.²,
Чвалун С.Н.^{1,2,3}

¹ *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

² *Курчатовский институт, Москва, Россия*

³ *Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия
E-mail: j.malakhova@mail.ru*

Амфифильная природа блок-сополимеров этиленоксида с лактидом, этиленоксида с капролактоном способствует их самоорганизации в ленгмюровские слои на поверхности жидкостей различного состава. Исследование гидролиза сложноэфирной связи полилактидного или поликапролактонового блоков сополимеров в ленгмюровских слоях позволяет исключить стадию диффузии реагентов и продуктов гидролиза непосредственно к макромолекуле. На кинетику гидролитического разложения можно повлиять изменением рН и/или ионной силы жидкости.

В работе были сформированы и исследованы ленгмюровские слои блок-сополимеров этиленоксида с лактидом, этиленоксида с капролактоном линейной и разветвленной структуры на поверхности водных растворов различного состава (H_2O рН7, $\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}$ рН 2, 3.1, 4.3, 5.4, 6, $\text{H}_2\text{O}+\text{KOH}$ рН 8.3, 10.5, 11.6, $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ рН6–7), а также изучена кинетика их гидролитического разложения. Исследование ленгмюровских монослоев было выполнено комплексом методов: измерением поверхностного давления, поверхностного потенциала и микроскопией под углом Брюстера. В результате были получены изотермы поверхностного давления, поверхностного потенциала в циклах сжатия-расширения ленгмюровских слоёв, изобары изменения площади межфазной поверхности от времени при варьировании условий гидролитического разложения.

Увеличение длины гидрофобного блока приводит к смещению изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала в сторону увеличения площадей на молекулу и повышению поверхностного давления фазового перехода из жидкорасширенного в жидкоконденсированное или двумерно кристаллическое состояние в области плато на изотермах поверхностного давления и поверхностного потенциала. Кинетика гидролитического разложения была аппроксимирована уравнением псевдо-первого порядка по модели с параметрами: константа реакции и изменение площади вследствие гидролиза случайной сложноэфирной связи в цепи с параллельно протекающим процессом растворения коротких сегментов. Обнаружено, что изменение рН водных растворов как в сильноокислую, так и сильнощелочную области приводит к увеличению скорости гидролитического разложения блок-сополимеров этиленоксида с лактидом, этиленоксида с капролактоном линейной и разветвленной структуры в ленгмюровских слоях.

**Нетканые материалы для ликвидации разливов углеводородов,
получаемые электроформованием расплавов полимеров**

Малахов С.Н., Чвалун С.Н.

Курчатовский институт, Москва, Россия

E-mail: s.malakhov@mail.ru

Нетканые микро- и нановолокнистые материалы, получаемые методом электроформования, нашли свое применение для решения различных задач: от фильтрации до медицины. Одной из сфер, где в настоящее время нетканые материалы используются в промышленном масштабе, является сбор жидких углеводородов: как в процессе различных технологических операций, так и при ликвидации разливов, вызванных техногенными катастрофами. Среди наиболее известных и крупномасштабных происшествий такого рода – аварии на нефтяных платформах Ixtoc I (1979 год) и Deepwater Horizon (2010 год), расположенных в Мексиканском заливе, которые привели к выбросу в океан около 480 000 и 680 000 тонн нефти соответственно. Подобные происшествия происходят и в РФ. Так, разгерметизация резервуара ТЭЦ-3 в Норильске в мае 2020 года привела к выбросу в окружающую среду более 20 тыс. тонн дизельного топлива, большая часть из которого оказалась в близлежащих водоемах, а в августе 2021 произошел выброс сырой нефти в Чёрное море при погрузке танкера на терминале под Новороссийском. Таким образом, существует потребность в эффективных сорбентах для быстрого сбора углеводородов с поверхности воды. Нетканые полимерные материалы, обладающие малой плотностью, высокой пористостью (до 95%, а иногда и более), высокой гидрофобностью и сравнительно низкой стоимостью, хорошо подходят на роль сорбентов. А при использовании биоразлагаемого полимера также решается проблема вторичного загрязнения окружающей среды и отсутствует необходимость сложной утилизации материала.

В работе показана возможность получения нетканых материалов со средним диаметром волокон 1-8 мкм из расплавов ряда крупнотоннажных полимеров (полиолефины, полиамиды, полистирол, полилактид и их смеси). Структура полимеров и её изменения в процессе электроформования и пост-обработки волокон (например, отжига) охарактеризована с использованием методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что получаемые материалы отличаются высокой гидрофобностью и быстрым масловпитыванием, что позволяет применять их в качестве эффективных сорбентов углеводородов. Установлено, что сорбционная емкость нетканых полотен по моторному маслу достигает 100 г/г, при этом сорбированное масло может быть практически полностью удалено из материалов (остаточное содержание – менее 5%), что позволяет осуществлять их многократное повторное использование с эффективностью до 60% от первоначальной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы (проект № 21-33-70084 мол_a_мос).

Возможность применения БИК-спектроскопии для изучения процесса полимеризации метилметакрилата

Медведева А.С., Матис М.Е., Агеева Т.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: alina_medv@internet.ru

В настоящее время актуальным является создание новых функциональных полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Одним из методов их получения является контролируемая радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии иницирующих систем «металлопорфирин - пероксид бензоила».

Впервые нами была исследована полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии иницирующей системы, состоящей из тетрабутоксифенилпорфирината кобальта (CoTP(BuO)P) и пероксида бензоила (ПБ) спектральным методом в видимой и ближней ИК-области (БИК-области). Исследование проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus. Исследования показали, что в ходе полимеризации порфиринат кобальта окисляется до изопорфирина – появляется пик поглощения на 900 нм, а также происходит уменьшение интенсивности полос поглощения мономера в области 1150 и 1400 нм, что вероятно связано с образованием полимера (рис. 1). Исследовано влияние температуры, соотношения компонентов иницирующей системы на процесс полимеризации.

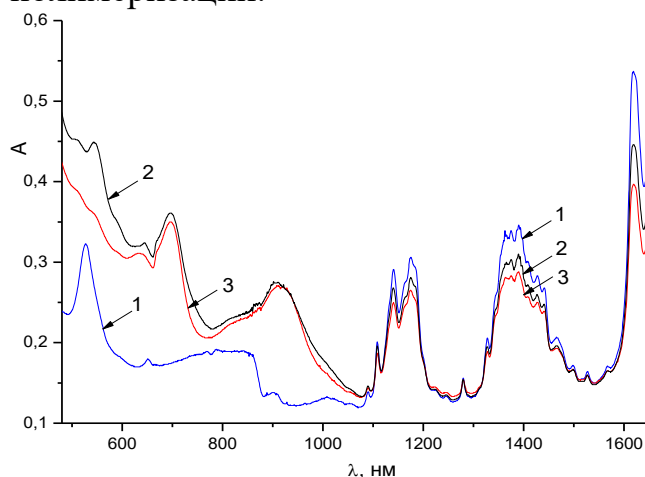


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1 - CoTP(BuO)P в ММА при 50 °С; 2 - CoTP(BuO)P + ПБ в ММА при 50 °С; 3 - CoTP(BuO)P + ПБ в ММА через 6 суток

Таким образом, применение спектроскопии в видимой и БИК-области позволяет одновременно получить информацию как о состоянии порфирината кобальта в процессе полимеризации, так и проконтролировать переход мономера в полимер.

Исследование проведено с использованием ресурсов ЦКП ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Аддитивная полимеризация 5-метил-2-норборнена в присутствии палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды

Меденцева Е.И.¹, Хрычикова А.П.¹, Бермешева Е.В.¹, Возняк А.И.¹,
Кинжалов М.А.², Бермешев М.В.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: e.med@ips.ac.ru

Аддитивные полинорборнены привлекательные материалы, обладающие высокими температурами стеклования, сочетающих в себе термическую и химическую стабильность с хорошими механическими свойствами и стабильностью свойств во времени.

Однако, аддитивная полимеризация замещенных норборненов гораздо чувствительнее к наличию заместителей по сравнению с метатезисом и является заметно менее изученным процессом.

Ранее было показано, что каталитические системы на основе палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами проявляют высокую активность и селективность в полимеризации производных норборнена, позволяя проводить полимеризацию в присутствии кислорода воздуха и следов воды [1]. При этом одним из ключевых факторов, определяющим активность этих систем, оказалась природа N-гетероциклического карбенового лиганда. Поэтому, представляет интерес дальнейшая оптимизация природы карбенового лиганда в Pd-комплексах, в частности систематическое изучение каталитических свойств в аддитивной полимеризации родственных Pd-комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды. В работе впервые исследована аддитивная полимеризация производного норборнена в присутствии палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды. На примере полимеризации 5-метил-2-норборнена показано, что такие комплексы при активации органоборатом ($\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$) катализируют аддитивную полимеризацию, позволяя получать высокомолекулярные продукты с унимодальным молекулярно-массовым распределением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-497.2022.1.3 (Соглашение №075-15-2022-359 от 05.05.22).

Список литературы

[1] Bermesheva E.V., et al. //ACS Catalysis. 2022. Т. 12. С. 15076-15090.

Изучение скорости гидролитического разложения линейного блок-сополимера этиленоксида и лактида на межфазных границах при варьировании условий

Микушева А.Д.¹, Пучкова Ю.А.¹, Пучков А.А.¹, Малахова Ю.Н.², Чвалун С.Н.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

²*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносов, Москва, Россия*

E-mail: nastasia-98@yandex.ru

На скорость биodeградации амфифильных блок-сополимеров полилактида и полиэтиленоксида могут повлиять такие факторы как свойства самих полимеров (степень кристалличности, гидрофобность и др.), а также условия среды (температура, рН и др.) [1]. Поэтому варьирование значений рН субфазы и/или изменение состава жидкой среды может оказывать влияние на кинетику деградации таких полимеров и их сополимеров.

Биodeградация может проходить под действием химического или ферментативного гидролиза, что приводит к снижению молекулярной массы и, в конечном итоге, к образованию мономера. Гидролиз может катализироваться протонами (H^+) или гидроксид-ионами (OH^-), а также природными катализаторами, такими как ферменты [2].

В работе были сформированы и исследованы ленгмюровские монослои линейных блок-сополимеров этиленоксида с лактидом при варьировании условий среды, эксперименты проводились при изменении состава и рН среды (р-р КОН, р-р NaOH, р-р NaCl, р-р HCl), а также температуры, таким образом была изучена кинетика гидролитического разложения.

На автоматизированных установках MinitroughExtended и Minitrough (KSV, Финляндия), оснащенных датчиком для измерения поверхностного потенциала с противозлектродом и микроскопом Брюстера, были сформированы и изучены ленгмюровские слои при варьировании условий гидролитического разложения.

В результате были получены изотермы поверхностного давления, поверхностного потенциала в циклах сжатия-расширения ленгмюровских слоёв, изобары изменения площади межфазной поверхности от времени при варьировании условий гидролитического разложения.

Было обнаружено, что изменение состава и рН среды, а также температуры субфазы влияют на параметры изотермического и изобарического эксперимента, что согласуется с литературными данными [2–4].

Список литературы

- [1] Skrobot J., *et al.* // Polymer Degradation and Stability. 2015. V. 120. P. 368-376.
- [2] Jana P. , *et al.* // European Polymer Journal. 2021. V. 142. P. 110155.
- [3] Lee W.K., Gardella J.A. , *et al.* // Langmuir. 2000. V. 16, № 7. P. 3401-3406.
- [4] Machatschek R. , *et al.* // Advanced Materials Interfaces. 2021. P. 2001926.

Новые жесткоцепные полимеры с внутренней микропористостью

Михальченко А.В.^{1,2}, Сорокина С.А.¹, Кучкина Н.В.¹, Шифрина З.Б.¹

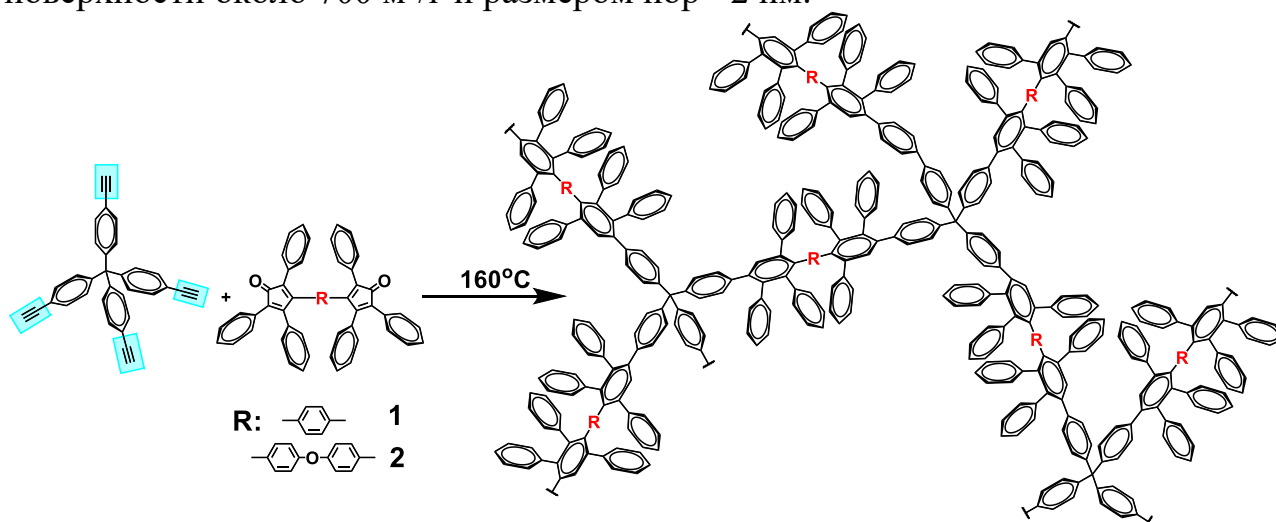
¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
E-mail: Mikhalchenko.A.V@yandex.ru

Пористые материалы, обладающие высокой термической стабильностью и большой внутренней микропористостью, играют важную роль в развитии новых технологий, в частности, они могут быть использованы для хранения и разделения газов, таких как H_2 и CH_4 , для захвата CO_2 ; для создания новых энергосберегающих технологий [1].

Целью данной работы является синтез и исследование микропористости жесткоцепных ароматических полимеров, обладающих большой удельной площадью поверхности.

В ходе работы, по реакции Дильс-Альдера были получены ряд растворимых полимеров на основе тетраразветвленного ядра. Полученные соединения были тщательно охарактеризованы методами: ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции. Удельная площадь поверхности и объем микропор определили по поглощению азота с использованием модели Langmuir и Brunauer-Emmett-Teller (BET) теории. Благодаря жесткости цепи макромолекулы, обусловленной ее химическим строением, нам удалось создать термически и гидролитически стабильные полимеры с удельной площадью поверхности около $700 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор $< 2 \text{ нм}$.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00087).

Список литературы

[1] Davis M.E. // Ordered porous materials for emerging applications. Nature. 2002. V. 417 (6891). P. 813-821.

Кинетика сорбции глюкозы гранульными поверхностно импринтированными полимерами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоля

Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С.
*Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: irin-g16@yandex.ru*

В связи с большой смертностью населения России от сахарного диабета 2-го типа для которого является необходимым борьба с гипергликемией получение и исследование специфичных сорбентов для глюкозы является перспективной и актуальной областью.

Способность борной кислоты образовывать боратные комплексы с полигидроксилсодержащими соединениями можно использовать для создания в полимерной матрице сайтов связывания, обладающих аффинным сродством к соединениям такого типа, например, к глюкозе. Ранее в «Научно-учебной лаборатории физико-химических методов исследования полимерных наносистем и биотехнологических продуктов» ИВС РАН были синтезированы методом эмульсионной полимеризации в эмульсии Пикеринга гранульные сорбенты на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА) с введением 4 мол%, 6 мол% и 8 мол% борной кислоты (БК). Общая концентрация мономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас%, соотношение ГЭМА и ЭГДМА – 86 мол% и 14 мол%, соответственно.

Для исследования кинетики связывания глюкозы с сорбентами были проанализированы кинетические кривые сорбции. На кривых описывающих зависимости степени заполнения сорбента F от времени t для КП, АФФ-4 и АФФ-6 наблюдались две зоны массопереноса: первая зона массопереноса молекул глюкозы при сорбции на КП до степени насыщения сорбента $F = 0.11$, на АФФ-4 – до $F = 0.74$ и на АФФ-6 – до $F = 0.66$; вторая зона массопереноса наблюдалась после первого плато на кинетических кривых до степени насыщения сорбента $F = 1$ (для КП с 8.0 мин, для АФФ-4 с 12.5 мин, для АФФ-6 с 6.0 мин). Наличие двух зон массопереноса на кинетических кривых может быть обусловлено диффузией к легко- и труднодоступным сорбционным центрам полимерных гранул. Полное насыщение сорбционных центров КП ($q_{eq} = 1.01$ ммоль/г), АФФ-4 ($q_{eq} = 1.3$ ммоль/г) и АФФ-6 ($q_{eq} = 1.2$ ммоль/г) достигалось на 15 мин, 20 мин и 30 мин, соответственно. Полное насыщение сорбционных центров АФФ-8 ($q_{eq} = 1.4$ ммоль/г) было достигнуто только на 600 мин.

Таким образом, с введением БК при синтезе в полимеризационную смесь сорбционная емкость аффинных сорбентов возрастала, а также улучшалась диффузия молекул глюкозы к легкодоступным сайтам связывания в поверхностном слое синтезированных полимеров.

Химическая деструкция полиэтилентерефталата в растворе триэтилентетрамина

Нефедова Ю.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: julianefbor292@mail.ru

Актуальной темой на сегодняшний день является переработка пластика, в том числе полиэтилентерефталата (ПЭТ). ПЭТ – это линейный термопластичный полиэфир, который можно перерабатывать как химическим путем с получением новых соединений для вторичного использования пластика, так и механическим.

Суть химической переработки заключается в трансформации полимерной цепи, которая осуществляется в среде растворителей (солюволиз), или под действием тепловой энергии без доступа кислорода (пиролиз).

Среди всех этих методов аминолит имел ограниченное применение в связи с малым промышленным использованием конечных N-замещенных продуктов, что в настоящее время не соответствует действительности и эти продукты используются, например, в качестве пластификаторов, хелатообразующих агентов, производных тиазолидинона, полиуретанов и противогрибковых агентов, в качестве сырья для получения бензоксазиновых смол, ненасыщенных полиэфирных смол и неионных полимерных поверхностно-активных веществ, или как отвердители эпоксидных смол. Преимуществом аминолита является отсутствие необходимости использования катализатора для проведения процесса.

Деполимеризация ПЭТ проводилась в среде растворителя триэтилентетрамина (ТЭТА) при разном мольном соотношении при температуре 140-160°C (рис. 1). Полученные амиды подверглись модификации метакрилатами с получением олигомерного продукта, растворяемого в воде и способного к отверждению по свободно-радикальному механизму. Такие продукты аминолита можно использовать для производства ненасыщенных полиэфирных смол, бензоксазиновых смол и отвердителей эпоксидных смол.

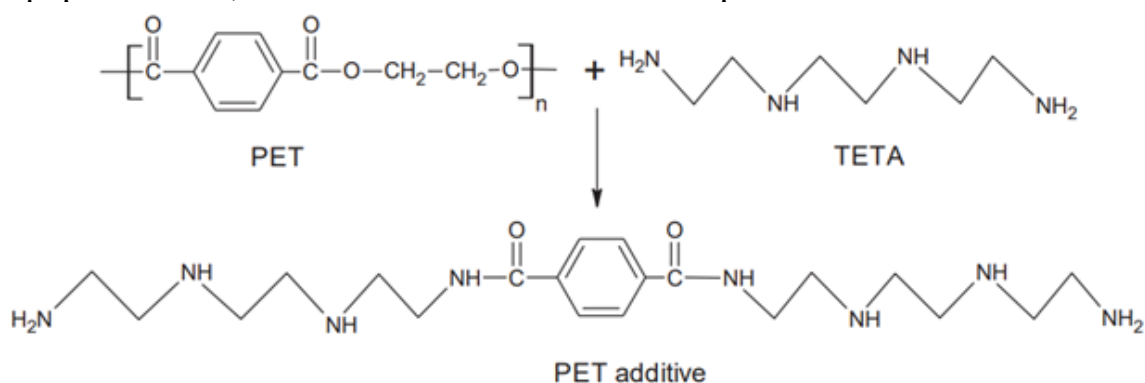


Рис. 1. Схема процесса аминолита ПЭТ в растворителе ТЭТА

Влияние 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина на электропроводность водных растворов

Новиков И.В., Александрыйский В.В., Агеева Т.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия.*

E-mail: betagroove@yandex.ru

При оценке физико-химических свойств ионных жидкостей (ИЖ) для их практического применения важнейшим показателем является их электропроводность, позволяющая судить о корреляции состояния исследуемых комплексов в водных средах и их свойств.

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, такие как порфирины, широко используемые сегодня в различных областях науки, техники, технологии, обладают одним существенным недостатком – большинство из них практически нерастворимы в водных средах. Этот факт ограничивает использование их уникальных возможностей, в первую очередь в медицине. Образование комплексов этих соединений с ионными жидкостями позволяет решить эту проблему и сделать порфирины и их металлокомплексы растворимыми в воде.

В связи с этим в работе исследована электропроводность водных растворов комплексов, образуемых 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина с рядом имидазольных ионных жидкостей: 1-*n*-метилимидазолий хлоридом ($n = 12, 14$) и 1-8-метилимидазолий бромидом. Методом кондуктометрии определены электропроводности растворов ИЖ-порфирин. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) системы и значения изменения энергии Гиббса при мицеллообразовании. Оценена стабильность водных растворов порфирин – ИЖ и агрегационные свойства образуемой системы в зависимости от выбранной ионной жидкости.

С помощью квантово-химических расчётов, осуществлённых с помощью программы Gaussian 09W, получены значения энергий отдельных молекул, энергий комплексов, энергий взаимодействия между молекулами в комплексах и дипольные моменты взаимодействующих молекул и образуемых комплексов.

Полученные данные о влиянии ионной жидкости на состояние порфирина в водном растворе позволяют спрогнозировать оптимальный состав комплекса тетрапиррольный макрогетероцикл – ионная жидкость, условия его образования и устойчивость, что необходимо в дальнейшем для формирования гибридных функциональных материалов на основе порфиринов и их аналогов.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (грант № 22-23-01076).

**Исследование термостойкости новых ионитов на основе
эпоксидированных производных тиокарбамида и меламина**

Эшкурбонов Ф.Б., Тоирова Г.Х., Рахмонкулов Ж.Э., Номуротов Ж.Б.,
Абдурахмонов Ф.Р., Жураев М.А., Рахимов А.Х., Нуруллаев М.О.
Термезский инженерно-технологический институт, Термез, Узбекистан
E-mail: furqat-8484@mail.ru

К ионообменникам, предназначенным для длительной эксплуатации при повышенных температурах, предъявляются жесткие требования к их термостойкости. Термостабильность является важной характеристикой полимерных материалов, позволяющей судить о протекании в них при повышенных температурах деструктивных процессов, приводящих к ухудшению эксплуатационных свойств и загрязнению окружающей среды.

Процессы деструкции ионитов в сухом состоянии позволяют в значительной мере оценить термическую стабильность матрицы и ионогенных групп и определить начальные температуры деструкции этих элементов структуры.

Использование ТГА дает возможность определить потерю массы ионита в процессе термодеструкции. Результаты термогравиметрического анализа анионитов на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиаминов приведены в табл.1. Из кривых ТГА, форма которых идентична для всех трех анионитов, видно, что начальная температура их деструкции, после которой начинается резкое уменьшение массы, составляет для ДГТ-М и ДГТ-ПЭПА – 260 °С, для ДГК-ПЭПА – 280 °С. Этим температурам на кривых ДСК соответствует появление экзотермических максимумов, наличие которых, вероятно, обусловлено выделением тепла при дальнейшем структурировании ионитов, после чего происходит деструкция полимерной матрицы. При этом потеря их массы составляет соответственно 15, 10 и 10%. Промышленный сорбент ЭДЭ-10п при нагревании при 100–200°С теряет более 20 % своей массы.

Таблица 1. Потеря массы анионитов ДГТ-М, ДГТ-ПЭПА и ДГК-ПЭПА при различных температурах

Т, °С	Потеря массы, %		
	ДГТ-М	ДГТ-ПЭПА	ДГК-ПЭПА
100	5	5	5
200	10	9	9
300	42	25	20
350	81	62	38
400	85	93	95

Установлено, что данные анионообменники характеризуются довольно высокой термостойкостью.

Влияние условий синтеза полимерных сорбентов на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата на эффективность эмульсионной полимеризации в эмульсии Пикеринга

Осипенко А.А., Гаркушина И.С.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: irin-g16@yandex.ru

Для оценки влияния условий синтеза на выходы гранульных полимерных сорбентов, предназначенных для извлечения холестерина, на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата (при их соотношении 86 мол.% и 14 мол.%, соответственно, и общей концентрации 30% по массе) с использованием иницирующей системы персульфат аммония – аскорбиновая кислота, методом свободнорадикальной эмульсионной полимеризации в эмульсии Пикеринга с применением нанокмозитов селен-поли-*N*-винилпирролидон в качестве стабилизатора полимер-мономерных капель, были получены: контрольный полимерный сорбент (КП) и поверхностно импринтированные полимерные сорбенты (МИПы). Модификация полимерных матриц методом поверхностного импринтинга осуществлялась при введении холестерина в количестве 2 мол.%, 4 мол.% и 6 мол.% (МИП-2, МИП-4, МИП-6), рассчитанных по отношению к массе мономеров, в качестве темплатных молекул в полимеризационную смесь на завершающей стадии формирования гранул.

Выходы (%) синтезированных полимеров были рассчитаны по формуле:

$$\text{Выход} = \frac{m \times 100}{m_t} \%, \quad (1)$$

где m – масса полученного полимера (г); m_t – теоретическая масса полимера (г).

Выходы полимерных сорбентов возрастали с увеличением количества холестерина, введенного при синтезе (табл.1). Это было обусловлено самоорганизацией 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата вокруг темплатных молекул холестерина, что способствовало увеличению количества молекул мономеров, участвующих в формировании полимерной матрицы.

Таблица 1. Выходы синтезированных сорбентов.

Сорбенты	Количество ХС, мол.%	Выход, %
КП	0	67
МИП-2	2	76
МИП-4	4	82
МИП-6	6	83

Таким образом, введение темплата холестерина в количестве 6 мол.% способствовало протеканию эмульсионной полимеризации в эмульсии Пикеринга с наибольшей эффективностью.

Исследование молекулярно-массовых характеристик привитых сополимеров метилметакрилата с коллагеном трески с использованием комплексных оксидов со структурой β -пирохлора

Пегеев Н.Л., Часова В.О., Валетова Н.Б.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: nikita.pegeev@mail.ru

Создание материалов нового поколения с требуемыми эксплуатационными характеристиками и высокой надежностью неразрывно связано с использованием новых подходов. Активно разрабатываемой стратегией в данном направлении является разработка композиций на основе синтетических полимеров и полимеров природного происхождения. Одним из важнейших потребителей таких материалов является регенеративная медицина.

Целью данного исследования является выявление причин изменения параметров M_w при ферментативном гидролизе графт-сополимеров метилметакрилата с коллагеном трески, а также сравнение их с таковыми коллагена трески с целью выявления условий получения на их основе скаффолдов.

Фотокаталитическую сополимеризацию проводили с использованием комплексных оксидов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, $CsTeMoO_6$ и $RbNbTeO_6$ с β -пирохлоровой структурой. Показано, что $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ способны фотокатализировать с образованием графт-полимеров ПММА–коллагена из смеси коллагена и ММА при облучении видимым светом ($\lambda = 400–700$ нм) при 20–25 °С [1]. Это было подтверждено ГПХ и элементным анализом. Применение комплексного оксида $RbNbTeO_6$ не позволило получить заметного количества привитого ММА на коллаген в условиях реакции.

Был проведен ферментативный гидролиз полученных графт-сополимеров. Показано, что графт сополимеры ПММА-коллаген быстро подвергаются гидролизу до пептидов с M_w около 20 кДа и преимущественно с M_w около 10 кДа. В отличие от коллагена, который разлагается преимущественно на пептиды с M_w около 10 кДа, содержание полимера с M_w более 20 кДа составляет около 70% через 1 ч в случае графт сополимера. Мониторинг процесса ферментативного гидролиза в течение 3 суток свидетельствует о постепенном снижении содержания полимера с M_w более 20 кДа до почти нулевых значений и снижении M_w до 20 и 10 кДа. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтетические фрагменты, привитые к макромолекуле коллагена, не препятствуют гидролизу макромолекул пептида, а изменяют скорость деградации полимера.

Список литературы

[1] Semenycheva L.L., Chasova V.O., Fukina D.G., *et al.* // Polym. Sci., Ser. D. 2022. V. 15. P. 110.

Влияние поверхностных модификаций поликапролактоновых нановолокон на адгезию и пролиферацию мезенхиальных стволовых клеток

Пермякова Е.С.¹, Манахов А.М.¹, Соловьева А.О.², Штанский Д.В.¹

¹Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт клинической и экспериментальной лимфологии СО РАМН, Новосибирск, Россия

E-mail: permyakova.es@misis.ru

Использование высокопористых структур на основе биоразлагаемых нановолокон представляют большой интерес для разработки ранозаживляющих материалов. Скаффолды на основе нановолокон имитируют структуру внеклеточного матрикса (ВКМ), что в свою очередь позволяет предотвратить формирование рубцовой ткани. Поверхностная модификация материалов факторами роста позволяет придать таким материалам повышенные регенеративные свойства.

В данной работе были оптимизированы параметры плазменного осаждения карбокси-содержащего полимера из смеси газов CO₂/C₂H₄/Ar на поверхность ПКЛ нановолокон. Было изучено влияние параметров плазменной обработки на химический состав осажденных полимеров, а также на адгезию и пролиферацию мезенхиальных стволовых клеток до и после модификации факторами роста.

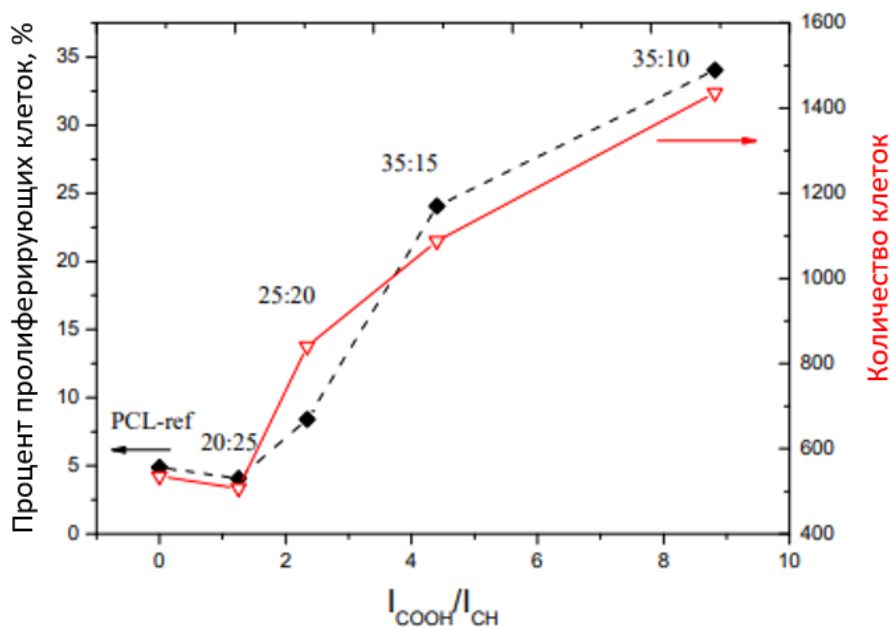


Рис.1. Зависимость процента пролиферирующих клеток и количества клеток от режима и состава плазменно-осажденного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» «Биомедицинские материалы и биоинженерия» в НИТУ «МИСиС».

Исследование полимеризации бензоксазиновых мономеров на примере монобензоксазина на основе фенола, анилина и параформальдегида

Петракова В.В., Киреев В.В.

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

E-mail: vorobyevavv1995@mail.ru

Существует несколько проблем, связанных с протеканием полимеризации монофункциональных бензоксазинов. Во-первых, диссоциация исходного мономера на большое количество побочных продуктов, например, с иминной связью $-C=N-$, хинонметидов и т.д. [1,2]. Во-вторых, остается до конца не ясным механизм образования нерастворимых полимеров из исходного монобензоксазина с одним бензоксазиновым кольцом [3].

В рамках настоящей работы исследованы рентгено-фотоэлектронные спектры 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Р-а) и полученного его термической полимеризацией полибензоксазина (полиР-а), с целью установления природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и побочных продуктах.

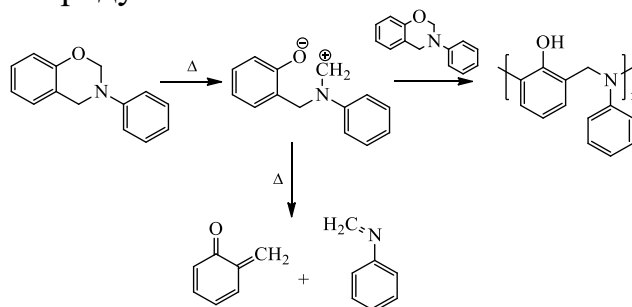


Рис. 1. Предполагаемая схема полимеризации монобензоксазина на основе фенола, анилина и параформальдегида.

На основании полученных результатов можно предположить, что при термической полимеризации бензоксазина наряду с раскрытием оксазинового кольца и последующей атакой другой молекулы бензоксазина протекают побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями (Рис.1). Образование таких побочных соединений происходит благодаря как физически, так и химически адсорбированной воде, которую не представляется возможным удалить из мономера даже в сверхвысоком вакууме. Полученные данные хорошо согласуются с работами Ишиды и его коллег [1,2].

Список литературы

- [1] Lochab B., Monisha M., Amarnath N., *et al.* // Polymers. 2021. V. 1., № 8. P. 1260.
- [2] Ohashi S., Cassidi F., Huang S., *et al.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 46. P. 7177–7184.
- [3] Chirachanchai S., Laobuthee A., Phongtamrug S. // J. Heterocyclic Chem. 2009. V. 46. № 4. P. 714–721.

Изучение влияния условий перемешивания на свойства полистирольных частиц, полученных безэмульгаторной полимеризацией

Пономарева Д.А., Силантьева Е.В., Балашов М.С., Серхачева Н.С.,
Лобанова Н.А.

*МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: d89169750510@yandex.ru*

Безэмульгаторная полимеризация уже на протяжении длительного периода времени остается одним из самых распространенных способов получения полимерных частиц для биомедицинских применений, так как в качестве исходных реагентов используют только мономер, инициатор и воду. Несмотря на то, что на сегодняшний день эта реакция достаточно хорошо изучена и механизм формирования полимерно-мономерных частиц подробно описан, в литературе встречается мало данных касательно влияния условий перемешивания на средний диаметр (D) частиц и распределение частиц по размерам (РЧР) [1].

В настоящей работе изучали две модельные системы. В обеих системах были следующие одинаковые условия: объемное соотношение стирол : вода = 1 : 20, концентрация персульфата калия – 0.1 % масс. на массу мономера, температура реакции – 70 °С. Полимеризацию проводили в трехгорлой круглодонной колбе объемом 250 мл, снабженной системой подачи инертного газа (азота). Для первой системы для перемешивания использовали магнитный мешалник, а для второй – лопастную мешалку с электроприводом. В обоих случаях скорость перемешивания была 250 об/мин.

По окончании реакции была определена конверсия стирола, которая была близка к 90 %. Полученные суспензии имели однородный вид, характеризовались унимодальным РЧР. В обоих случаях наблюдали небольшое количество коагулюма, в первой системе он формировался на стенках колбы, а во второй – на лопастях мешалки. Средний диаметр полистирольных частиц был определен методом лазерной дифракции и отличался практически в 2 раза. В первом случае $D = 0,46$ мкм, а во втором – $D = 0,95$ мкм. Очевидно, что в данном типе реакций направление перемещения потоков жидкости играет важную роль. Подтверждением тому, может служить эксперимент с применением лопастной мешалки, в котором колбу заменили на стеклянный реактор с рубашкой объемом 250 мл. В этом случае $D = 1,38$ мкм.

Список литературы

[1] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирютина О.П. *и др.* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52. С. 1043-1049.

Получение сополимеров коллаген-полисахарид в условиях фотокатализа в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$

Продаевич В.В., Семенычева Л.Л.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

Биомолекулярные гидрогели, привлекают все большее внимание благодаря их огромному потенциалу в различных областях биотехнологии и биомедицины. В качестве основы для каркаса гидрогелей используют природные полимеры (полисахариды и белки) для имитации нативного внеклеточного матрикса. Такие материалы обладают хорошей биосовместимостью и обеспечивают условия, поддерживающие трехмерный рост стволовых клеток жировой ткани для терапевтического заживления и стимулирования регенерации тканей. Более всего известны композитные материалы с включением природных полимеров, которые в индивидуальном виде не удовлетворяют по целому ряду показателей [1].

В данной работе был проведен синтез сополимеров коллаген-полисахарид, модифицированный синтетическими добавками в условиях фотокатализа в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$. Облучение видимым светом сложных оксидов металлов структуры пирохлора в водном растворе способствует образованию реакционноспособных частиц, в том числе гидроксильного радикала, способствующих взаимодействию фрагментов макромолекул биополимеров. Ранее как перспективные материалы для регенеративной медицины были получены привитые сополимеры акрилатов на коллаген и пектин также в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$. [2, 3]. Использование фотокатализа для синтеза целевых продуктов для регенеративной медицины имеет ряд достоинств, главные из которых: возможность проводить процесс при комнатной температуре, исключая термическое разложение и денатурацию биополимеров в ходе реакции, безвредность и использование дешевых источников света, отсутствие осколков вещественных инициаторов в макромолекулярной цепи. Полученные сополимеры выделяли из реакционной массы и анализировали их свойства, используя методы физико-химического анализа, включая ГПХ, СЭМ, вискозиметрию и др. Установлено, что сополимер имеет строение и состав, удовлетворяющий критериям для создания материала для регенеративной медицины.

Список литературы

- [1] Иванов А.А., Попова О.П. и др. // Успехи современной биологии. 2019. Т. 139. № 2. С. 196–205.
- [2] Semenycheva L., Chasova V., *et al.* // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2021. V. 31(8). P. 3572–3583.
- [3] Semenycheva L., Chasova V., *et al.* // Polymer Science Series D. 2022. № 15. P. 110-117.

Разработка средств индивидуальной защиты личного состава на основе полимеров и композитов посредством 3D печати.

Рахманов А.А., Липин В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andrey.rkh@yandex.ru

Большинство видов деятельности человека сопряжены с рисками травматизма и угрозы жизни. Так ежегодно в гололёд получают тяжелые травмы свыше 4 тыс. жителей только одного города. Производственный травматизм по стране 25 тыс. в год. Бытовой травматизм - 140 тыс. Личный состав войск так же слабо защищен от основного поражающего фактора – осколки (до 95% убили личного состава).

В целях создания новых видов специальной одежды и средств индивидуальной защиты для рабочего персонала и повседневного использования ведутся изыскания по созданию аналогов европейским разработкам:

- Амортизирующие системы по аналогии с материалом D3O, композиты на основе вискоэластиков, полистирола и силикона. Амортизирующие системы на основе решетки из полиуретана посредством 3D печати и композитов с ним.

- Противоосколочная защита посредством 3D печати структур гексов полластиком Petg (Полиэтилентерефталатгликоль) на нейлоновую сетку.

- Разработка рецептуры композита микро ячеистой структуры, как основы каркасной защиты, посредством фотополимерной 3D печати [1].

Данная структура должна обладать высокими упругими свойствами для амортизации нагрузок и высокой прочностью на разрыв. Наиболее подходящей из доступных является полиуретановая фотополимерная смола Hard Touch Resin от ESAN. Данный материал при определенных условиях: правильной закрепляющей фотополимеризации (дозасветки) светодиодами 405нм, мощности излучения 5-10 мВт/см² и запекании при температуре 50°C способен выдерживать 60 МПа на разрыв, что значительно больше других доступных смол для 3D печати [2].

Целью работы является изучение зависимости прочности и упругости полимеров от параметров 3D печати, времени дозасветки и запекания, а так же создание композитов с матрицей на основе кремнийорганики.

Список литературы

[1] <https://topwar.ru/165719-dospehi-boga-tehnologii-dlja-perspektivnyh-sredstv-individualnoj-bronezaschity.html>, <https://itigic.com/ru/ultralight-carbon-armor-that-outperforms-steel-and-kevlar/>

[2] <https://www.esun3d.com/ru/hard-tough-resin-product/>, «How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing»

Исследование свойств новых ионообменных материалов

Эшкурбонов Ф.Б., Тоирова Г.Х., Рахмонкулов Ж.Э., Номуротов Ж.Б.,
 Абдурахмонов Ф.Р., Жураев М.А., Рахимов А.Х., Нуруллаев М.О.
 Термезский инженерно-технологический институт, Термез, Узбекистан
 E-mail: furqat-8484@mail.ru

Важнейшей специфической характеристикой ионитовых мембран является их селективность при транспорте ионов в процессе электродиализа и величина удельной электропроводности, определяющая их технологическую ценность.

Опреснение минерализованных вод с помощью электродиализа с минимальной затратой электроэнергии является экономически более выгодным по сравнению с известными методами (дистилляция, замораживание и др.) даже при значительных концентрациях солей. Разработка рациональных и экономичных конструкций многокамерных электродиализаторов большой производительности, как в Казахстане, так и за рубежом, создала необходимые предпосылки для широкого использования этого метода деминерализации, роль которого, благодаря их безотходности, высокой эффективности и небольших энергетических затрат, неуклонно возрастает. При этом наиболее дорогим элементом являются сами мембраны. При ультрафильтрации и обратном осмосе их стоимость составляет примерно 30% от стоимости оборудования.

Синтезированы комплексообразующие иониты на основе ДМТ, ДМК, ДГТ и ДГК и изучены их физико-химические свойства. Основной упор делается на использование местного сырья.

С целью исследования зависимости основных характеристик мембран от количества сетчатого полиэлектролита и инертного компонента в исходной системе соотношение ДГТ : ПВХ варьировали от 30 : 10 до 30 : 35 мас.% (табл. 1).

Таблица 1. Влияние соотношения исходных компонентов на свойства анионитовых мембран (Т – 50°C, τ – 1 ч)

Соотношение		СОЕ по 0,1 н р-ру HCl, мг-экв/г	Удельное электро-сопротивление, Ом·см	Числа переноса в 0,1/0,5 н р-ре NaCl	Удельная водопроницаемость, см ³ ·с/г	Предел прочности на разрыв, кгс/см ²
ДГТ:ПЭПА (моль, %)	ДГТ:ПВХ (мас., %)					
1 : 1	35 : 30	0,65	10000	0,92	-	44
1 : 3	20 : 30	1,72	1000	1,05	0,85·10 ⁻¹²	86
1 : 5	10 : 30	2,47	200	1,12	1,02·10 ⁻¹⁴	93

Видно, что во всех случаях увеличение концентрации активного компонента по отношению к ПВХ повышает величины обменных емкостей и снижает электросопротивление, селективность и механическую прочность анионитовых мембран. Значения этих характеристик меняются в зависимости от природы аминов. Наилучшие результаты достигнуты при соотношении сетчатый полимер : инертный компонент, равном 10 : 30 мас.%.

Синтез сверхразветвленных полиорганосилоксанов для стабилизации металлических наночастиц с дальнейшей импрегнацией поверхностей различных материалов

Розанова Ю.В.^{1,2}, Мигулин Д. А.¹, Зезин А.А.^{1,3}, Музафаров А.М.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия

³Московский Государственный Университет, Москва, Россия

E-mail: julia.rozanova.2000@mail.ru

Получен ряд функциональных координационноспособных полиорганосилоксановых полимеров со сверхразветвлённой молекулярной структурой [1-3] различного строения. Синтезированные матрицы использованы для синтеза и стабилизации серебряных наночастиц. Были получены нанокомпозитные покрытия на их основе с использованием материалов, таких как стекло, х/б ткани, поверхность кремнезема.

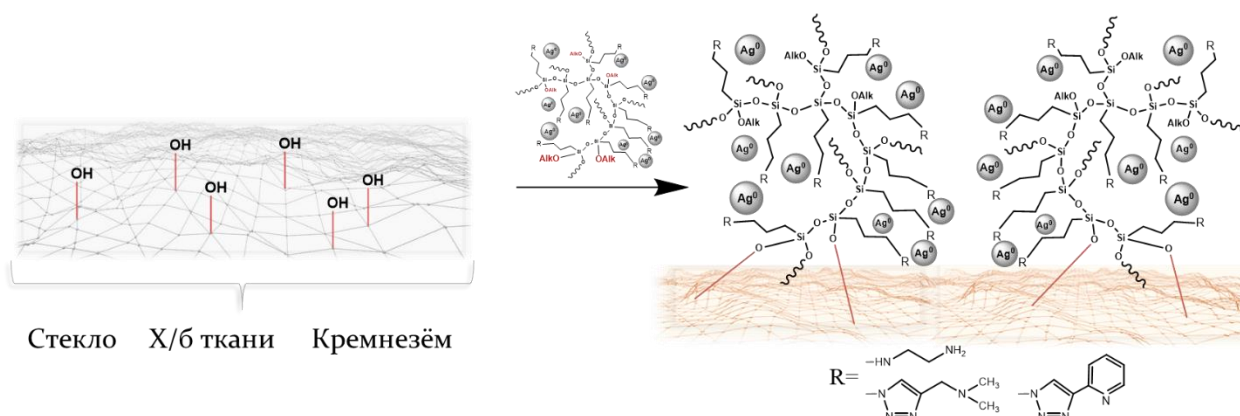


Рис 1. Модификация поверхности наночастицами серебра, стабилизированными полиорганосилоксановой матрицей

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 21-13-00437).

Список литературы

- [1] Migulin D., Milenin S., Cherkaev G., *et al.* // Journal of Organometallic Chemistry. 2018. V. 859. P. 24-32.
- [2] Migulin D., Milenin S., Cherkaev G., *et al.* // Reactive and Functional Polymers. 2020. V.154. P. 104648-104656.
- [3] Migulin D., Rozanova J., Migulin V., *et al.* // Soft Matter. 2022. V.18(12). P. 2441-2451.

Получение и исследование свойств ячеистых полиуретановых пенопластов, модифицированных органоглиной Cloisite 25A

Рябова Д.И., Власов Р.Р., Рябов С.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: dasha.ryabova2017@yandex.ru

Жёсткие полиуретановые пены сегодня являются одним из наиболее востребованных полимерных материалов, применяемых в самых различных областях в качестве звукопоглощающего, теплоизоляционного и конструкционного материала. В силу относительно невысоких механических характеристик использование полиуретановых пенопластов в некоторых областях, требующих высоких эксплуатационных свойств, может быть ограничено [1]. Эффективным способом увеличения прочности полимеров является создание композиционных материалов, т.е. введение в полимерную матрицу микро- и наноразмерных частиц. Среди множества наполнителей одним из самых востребованных сегодня являются пластинчатые частицы монтмориллонита, для уменьшения степени агломерации которого проводят модификацию поверхностно-активными веществами. В рамках данной работы частицы глины были модифицированы алифатическим ПАВ, содержащим в своем составе четвертичные аммониевые соли [2].

Таким образом, целью настоящего исследования являлось изучение морфологии микроструктуры и функциональных характеристик полиуретановых композиционных пен, полученных при использовании органоглины Cloisite 25A. Отмечается возрастание степени упорядоченности микроячеистой структуры образцов, что свидетельствует о равномерном заполнении межплоскостных пространств введенным модификатором. Уменьшение среднего размера ячеек в свою очередь приводит к снижению показателя теплопроводности, который непосредственно зависит от значения размера ячейки. В свою очередь, отмечается тенденция к постепенному увеличению степени открытости ячеек пенопласта, которая не оказывает существенного влияния на эксплуатационные характеристики материала.

По результатам исследований микроструктуры и физико-механических характеристик полиуретановых композиционных пенопластов, содержащих в своей структуре глину Cloisite 25A, установлено существенное увеличение последних, а также упорядочивание ячеистой структуры пен в результате равномерного распределения наноразмерного наполнителя в матрице полимера.

Список литературы

- [1] Verdolotti L., Di Maio E., *et al.* // J. Polym. Appl. Sci., 2008. Vol. 107. P. 1-8.
[2] Guo Y.X., Liu J.H., *et al.* // Clays Clay Miner., 2020. V. 68. P. 601-622.

Разработка методики получения современного раневого покрытия на основе полиуретана

Рябов Н.А., Рябова Д.И., Рябов С.А., Власов Р.Р.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: n1k1t4ryab0v@gmail.com

Широко применимые сегодня раневые покрытия основаны на принципе «влажного заживления», которое способствует ускоренному заживлению раны при минимальном числе перевязок [1]. Влажная среда, покрытая заживляющими препаратами, способствует быстрому очищению поверхности раны и снижению болевого синдрома, причиной которого зачастую является высыхание нервных окончаний [2].

В настоящее время наиболее распространенными ранозаживляющими материалами являются гидроколлоидные, коллагеновые и гидрогелевые покрытия, которые оказывают положительное лечебное действие, однако зачастую не способны совмещать в себе все необходимые требования, а именно наличие хорошей паропроницаемости материала при сохранении должной барьерной функции.

Одним из наиболее перспективных материалов в данном случае являются плёночные полиуретановые раневые покрытия, состоящие из тонкого эластичного листа полиуретана, с одной стороны покрытого ранозаживляющими препаратами. Полиуретановые покрытия способны сочетать в себе непроницаемость для микроорганизмов и, в то же время, хорошо пропускать водяной пар и кислород, что является благоприятным фактором для заживления повреждённого участка.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка методики и получение образцов вспененных полиуретановых эластичных ранозаживляющих покрытий, обладающих рядом необходимых характеристик.

В ходе данного исследования полиэфирный компонент посредством техники мануального смешения взаимодействовал с изоцианатом высокой вязкости, в результате чего были получены вспененные образцы эластичных полиуретановых плёнок. Исследование физико-механических характеристик проводилось при помощи универсальной испытательной машины Roell/Zwick Z005, была изучена микрочаеистая структура и паропроницаемость полученных покрытий, а также их ранозаживляющая способность.

Список литературы

[1] Hinman C.D., Maibach H. // Nature. 1963. Vol. 200. P. 377–378.

[2] Winter G. // Adv. Exp. Med. Biol. 1977. Vol. 94. P. 673–678.

Исследование влияния малых добавок углеродных нанотрубок на химическую стойкость полиуретан-полиизоциануратных пенопластов

Рябов С.А., Власов Р.Р., Рябова Д.И.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: ryabov_sa@mail.ru

Жесткие полиуретан-полиизоциануратные пенопласты являются крайне распространенным сегодня теплоизоляционным материалом, применимым в таких областях промышленности, как строительство, производство бытовой техники, трубной изоляции, транспортировки сжиженного газа и т.д. Известно, что эксплуатационные характеристики изделий, полученных на основе данного полимера, могут быть существенно улучшены за счет введения в их рецептуры различных наполнителей. В случае полиуретановых материалов существенный интерес представляют углеродные нанотрубки, способные оказывать положительное влияние на ряд физико-механических и теплофизических характеристик итогового пенопласта. В связи с тем, что данный наполнитель способен влиять не только на описанные выше свойства полиуретан-полиизоциануратных материалов, но и на их стойкость к агрессивным средам [1], было принято решение исследовать изменение относительной химической стойкости полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании малых добавок немодифицированных и химически-модифицированных углеродных нанотрубок.

С целью анализа относительной химической стойкости полученных пенопластов, образцы помещались в растворы соляной кислоты (3 моль/л) и гидроксида натрия (3 моль/л), выдерживались в течение заданных промежутков времени, после чего производились их сушка и определение относительной прочности на сжатие. В качестве дополнительной оценки воздействия углеродных нанотрубок на стойкость композиционных пенопластов к агрессивным средам, был проведен хроматографический анализ продуктов аминлиза исследуемых полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в соответствии с методикой, аналогичной описанной в работе [2].

На основании полученных результатов увеличение содержания углеродных нанотрубок в композиции, используемой для получения пенопластов, способствует росту относительной химической стойкости конечного материала к агрессивным средам. Исходя из полученных данных, влияние рассматриваемых добавок на стойкость пенопластов практически не зависит от типа химической модификации поверхности углеродных нанотрубок.

Список литературы

[1] Ata S., Yamane S., Hayashi Y., *et al.* // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2019. V. 220. P. 1900235.

[2] Копусов Л.И., Жарков, В.В. // *Пластические массы*. 1973. №9. С. 64-66.

Исследование гиперразветвленных борорганических полиолов в качестве мембранных метериалов

Сазонов О.О., Панов Н.М., Давлетбаева И.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

E-mail: sazonov.oleg2010@gmail.com

В последнее десятилетие особое внимание обращено к пористым материалам с регулируемым размером пор и химическим строением их внутренней полости. Области применения таких материалов связаны с микрофильтрацией, созданием высокоэффективных и селективных газоразделительных мембран. Один из наиболее развиваемых подходов в этом направлении связан с синтезом наноструктурированных полимеров со сложной архитектурой макромолекул – гиперразветвленных полимеров. Важное значение здесь имеет создание пространственных затруднений и структурных элементов, делающих невозможной компактную упаковку макромолекул в пространстве.

Перспективными в этом направлении оказались полиуретаны, получаемые на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) (рис.1). Поэтому синтез и изучение физико-химических, газотранспортных свойств полимеров на основе АЭБК является актуальной задачей.

На основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (эпоксидной смолы ЭД-20) и моноэтаноламина (МЭА) синтезирован аддукт (ЭМ). Показано, что АЭБК-ЭМ-ПУ проявляют относительно высокие значения механической прочности и модуль Юнга, которые меняются не аддитивно росту содержания ЭМ. Установлено, что паропроницаемость и газотранспортные свойства АЭБК-ЭМ-ПУ возрастают с повышением содержания модификатора ЭМ.

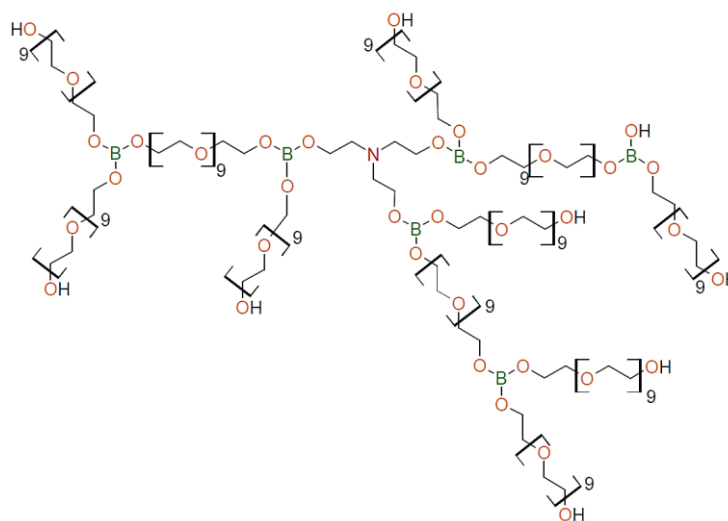


Рис. 1. Структурная формула АЭБК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.

Влияние температуры на формирование полимерной ячеистой структуры в поли(мет)акрилимидных пенопластах

Сафонов А.Н.^{1,2}, Корниенко П.В.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

²*Научно–исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом, Дзержинск, Россия*
E-mail: safonov@nicp.ru

В настоящее время синтетические пенопласты высокоэффективно применяются в качестве внутреннего слоя легкого заполнителя в сэндвич-конструкциях, используемых в современной летательной, водной, железнодорожной и автомобильной технике. Главным преимуществом таких конструкций является существенное снижение массы деталей при сохранении высоких прочностных характеристик. В качестве заполнителей часто используют полиметакрилимидные пенопласты, обладающие высокими показателями термостойкости и прочности. Данные пенопласты получают в процессе термообработки сополимеров акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК), при котором одновременно происходит формирование имидной структуры и вспенивание материала.

Цель данной работы состояла в исследовании температуры вспенивания на формирование полимерной ячеистой структуры в поли(мет)акрилимидных пенопластах. Система третбутиловый спирт – метилформамид (ТБС-МФА) при концентрации ТБС и МФА 7,1 и 4,4 масс. % соответственно была использована в качестве газообразователя. Установлено, что эффективное формирование ячеистой структуры пенопластов на основе диспергированного сополимера АН-МАК возможно в интервале температур от 170 до 210 °С. В данных условиях значения кажущейся плотности изменяются с 318 до 47 кг/м³ соответственно. При этом значения кратности вспенивания ($K_{всп}$) изменяются с ~3,7 до ~25,2.

Химическая структура полимерной матрицы исследовалась методом ИК-спектроскопии. Так, сравнение ИК-спектров полученных материалов позволило сделать вывод о том, что основной реакцией в процессе термообработки сополимеров АН-МАК является внутримолекулярная циклизация нитрильных и карбоксильных групп, а формирование поли(мет)акрилимидной структуры происходит во всем диапазоне исследуемых температур.

В работе исследованы термостабильность и теплостойкость полученных пеноматериалов методом термогравиметрического анализа. Показано, что полученные в исследуемых условиях материалы обладают высокой термостабильностью (температура разложения во всех случаях составляет ~350°С), что обусловлено природой химических превращений в сополимере АН-МАК при формировании вспененной полимерной матрицы.

Влияние концентрации мономера на устойчивость полистирольных частиц в процессе безэмульгаторной полимеризации

Силантьева Е.В., Пономарева Д.А., Балашов М.С., Лобанова Н.А.,
Серхачева Н.С.

*МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: sil.liza02@mail.ru

На сегодняшний день существует много способов получения суспензий полимерных частиц с унимодальным распределением частиц по размерам (РЧР). Одним из таких способов является безэмульгаторная полимеризация. С одной стороны, отсутствие традиционных поверхностно-активных веществ в рецептуре делает эту реакцию привлекательной для многих областей применения таких суспензий, а с другой – стоит ожидать возникновения определенных сложностей, связанных с сохранением агрегативной устойчивости частиц при полимеризации.

Трудности получения устойчивой суспензии этим методом легко продемонстрировать на примере изучения влияния концентрации мономера при безэмульгаторной полимеризации гидрофобного мономера – стирола (Ст). Для этого в рецептуре реакции варьировали объемное соотношение Ст : вода от 1 : 20 до 1 : 3. Остальные параметры реакции были следующими: концентрация персульфата калия – 0.1 % масс. на массу мономера, температура реакции – 70 °С, скорость перемешивания - 250 об/мин. Для осуществления реакции выбрали трехгорлую круглодонную колбу (250 мл), снабженную системой подачи инертного газа (азота), перемешивание осуществляли с помощью магнитного мешалника.

Устойчивость суспензии оценивали по содержанию коагулюма. Во-первых, стоит отметить, что не зависимо от объемного соотношения фаз все реакции проходили с высокой скоростью до конверсии более 92 %. Во-вторых, с увеличением концентрации Ст последовательно увеличивался и средний диаметр частиц, в исследуемом диапазоне соотношений от 460 нм до 2350 нм. Но наблюдали и увеличение коагулюма с 1,5 % до 15 %, что говорит о нарушении агрегативной устойчивости частиц. Интересно отметить, что повлиять на это можно изменив условия перемешивания реакционной смеси, а именно, заменив магнитный мешалник на лопастную мешалку с электроприводом. В этом случае средний диаметр частиц незначительно уменьшился и составил 2140 нм, но содержание коагулюма уменьшилось до 6 %. По-видимому, на стадии формирования полимерно-мономерных частиц направление перемещения потоков жидкости играет важную роль, при определенных условиях частицы могут необратимо сталкиваться, приводя к формированию коагулюма.

Органо-неорганические сополимеры на основе алкоксидов Ti и Zr и органических мономеров метакрилового ряда и их фотокаталитические свойства

Скубенич А.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: leoanas@yandex.ru

Одним из самых распространенных фотокатализаторов на сегодняшний день является TiO_2 . В нем под действием энергии света, кислорода воздуха и паров воды образует свободные радикалы, которые способны разрушить органические и неорганические загрязнители окружающей среды. Однако рабочий диапазон длин волн TiO_2 представлен лишь УФ-областью спектра в связи с его достаточно широкой запрещенной зоной – 3,2 эВ, в следствие чего его квантовый выход не превышает 20%. Увеличение фотокаталитической активности TiO_2 может быть достигнуто при уменьшении величины его запрещенной зоны, что откроет возможности использования видимого излучения, а также за счет уменьшения его размеров при получении наноконструированных частиц.

Целью работы является синтез органо–неорганических сополимеров на основе алкоксидов титана, циркония, 2-гидроксиэтилметакрилата (МЭГ) и 2-гидроксипропилметакрилата (МПГ); исследование фотокаталитических свойств материалов. Полимеризационно-поликонденсационным методом были получены оптически прозрачные сополимеры с различным мольным соотношением звеньев $[Ti(OPr^i)_4]:[Zr(OPr)_4]:[МЭГ]:[МПГ]$. Установлено, что в материалах формируется наноструктурированный полтитаноксид (ПТО) с размером частиц не более 20 нм преимущественно по типу анатаза. При УФ-облучении образцов в их спектрах происходит появление и нарастание полосы поглощения в области 600-700 нм, что свидетельствует о способности ПТО к фотохромному одноэлектронному переходу $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$. Скорость затемнения зависит от соотношения компонентов в сополимере. При изучении диффузного отражения сополимеров и расчетов по формуле Кубелки-Мунка было установлено, что введение в их состав Zr-содержащего компонента приводит к снижению ширины запрещенной зоны ПТО с 3,35 эВ до ~2 эВ.

Фотокаталитическая активность сополимеров была изучена в реакции разложения метиленового оранжевого в водной среде. Показано, что при воздействии УФ-излучения на раствор азо-красителя в присутствии разработанных материалов происходит снижение его концентрации на 73% за 240 минут. Материал демонстрирует фотокаталитическую активность при воздействии видимого света в нескольких циклах использования. Методом ИК-спектроскопии было показано, что при этом происходит окисление метиленового оранжевого вплоть до CO_2 и воды.

Синтез акриламидных гидрогелей в присутствии имидазолиевых ионных жидкостей

Смирнов А.С., Ефимова Е.А., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: aleksa-smr@mail.ru*

В последние десятилетия ионные жидкости (ИЖ) активно используются в качестве альтернативной замены взрывоопасным и токсичным реакционным средам в органическом синтезе, в частности для синтеза полимеров [1]; как растворители в гомогенном катализе [2], а также в качестве сомономеров для включения в полимерную матрицу и получения так называемых ионогелей [3], свойства которых могут претерпевать значительные изменения в зависимости от используемых исходных соединений.

С целью установления влияния ИЖ на процесс получения акриламидных гидрогелей была проведена реакция радикальной сополимеризации акриламида и таких порфириновых сомономеров, как 5,10,15,20-тетракис-(5-(4'-аллилокси)-фенил)-порфирин и 5-(4'-аллилокси)-фенил-10,15,20-трифенилпорфирин, с использованием имидазолиевых ИЖ. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизмасляной кислоты, в качестве сшивающего агента – N,N'-метилден-бис-акриламид. Реакцию сополимеризации проводили в 1,4-диоксане в присутствии имидазолиевых ионных жидкостей с различной длиной углеводородной цепи, а также при различных соотношениях растворитель : ионная жидкость.

Было установлено, что с увеличением количества используемой ионной жидкости, полученные порфириносодержащие полимеры утрачивают свою способность образовывать сшитые структуры и становятся растворимыми в воде. Также было отмечено, что с увеличением длины углеводородной цепи ИЖ образуются в основном растворимые в воде соединения.

Таким образом, варьирование структуры ИЖ и ее количества позволяет получать либо водорастворимые полимеры, либо сшитые нерастворимые в воде гидрогели, обладающие превосходными сорбционными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №22-23-01076).

Список литературы

- [1] Adarsh Rag S., Selvakumar M. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022. N 111. P. 43-50.
- [2] Haumann M., Riisager A. // Chemical Reviews. 2008. N 108. P. 1474-1797.
- [3] Weng D., Xu F. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. N 12. P. 57477-57485.

Проточная непрерывная фотоинифертерная полимеризация под действием видимого света

Смирнов М.А., Сивохин А.П.

Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия

E-mail: TheLordOfTime@yandex.ru

Фотоинифертерная полимеризация – одна из разновидностей фотоRAFT-полимеризации. Данный метод проведения реакции превосходит PET-RAFT и RAFT-полимеризацию с фотоинициатором, за счёт отсутствия необходимости введения в синтез дорогих фотокатализаторов, которые в последствии необходимо удалять из конечного продукта.

По мере работы методом фотоинифертерной полимеризации в стеклянных реакторах был выявлен значимый недостаток – сильное затухание в реакционной массе. Этот фактор удалось исправить, проведя ряд экспериментов над конструкцией реактора, что позволило перейти к новому типу синтеза в трубчатом реакторе непрерывного действия. Схема (рис. 1) для выполнения экспериментов так же требовала продувки азотом в виду зависимости качества получаемого продукта от содержания кислорода при фотоинифертерной полимеризации. Данные по проведенным опытам на новой установке приведены в таблице 1.

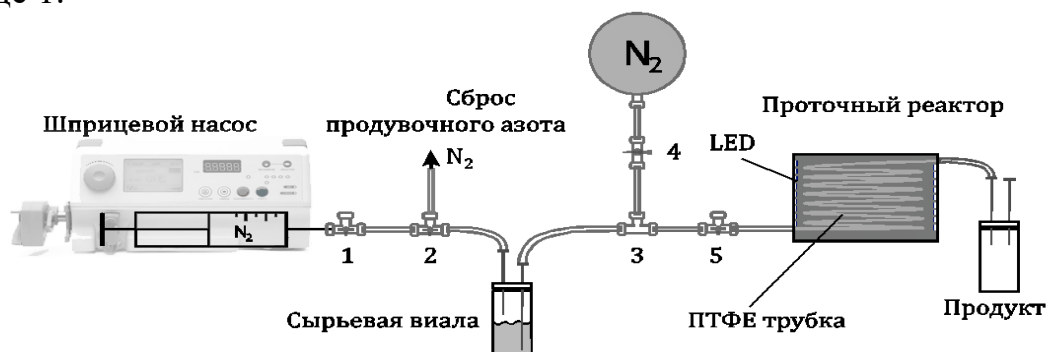


Рис. 1. Экспериментальная установка для фотоинифертерной полимеризации. 1, 2, 4, 5 - трехходовые клапаны; 3 - Т-образный соединитель для трубок из ПТФЭ.

Таблица 1. Характеристика (со)полимеров, синтезированных методом непрерывной проточной RAFT-полимеризации (концентрация мономеров - 50%, t=50°C, интенсивность синего света - 5 мВт/см², Σ[мономеры]₀/[CDTPA]₀=200:1).

ID	[МОЭГМА] ₀ / [АОЭГМА] ₀	Растворитель	Скорость потока, мл/ч	Время, мин	Конверсия, %	Состав ^a , m1:m2 (mol)	M _{n, th} ^b	M _n ^b	M _w ^b	D ^b (M _w /M _n)
P1	100:0	DMCO	10	115	78	100:0	76100	3350	4050	1.21
P2	50:50	DMCO	9	137	91	49:51	95400	8900	11400	1.28
P3	35:65	DMCO	9	128	89	32:68	96200	12550	16100	1.28

Модификация окисленного графена для улучшения свойств костнозамещающих материалов на основе поли-ε-капролактона

Соломаха О.А.¹, Степанова М.А.¹, Гофман И.В.¹, Рабчинский М.К.²,
Рыжков С.А.², Антонов Г.А.², Червякова П.Д.², Коржикова-Влах Е.Г.¹

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: solomanya@bk.ru

Кость обладает высокой регенерирующей способностью, однако, при потере ее в больших объемах в местах дефектов может происходить образование ложных суставов или зарастание соединительной тканью. Это является причиной поиска новых материалов, способных к биodeградации и стимулированию пролиферации клеток в сторону образования костной ткани.

Поли-ε-капролактон (ПКЛ) является перспективным материалом для костной пластики, однако гидрофобность, недостаточная механическая прочность и плохая клеточная адгезия ограничивают биомедицинское применение ПКЛ в чистом виде. Для устранения его недостатков, в данной работе предлагается использование композиционного материала на основе ПКЛ с добавлением частиц окисленного графена (ОГ), модифицированного поли(глутаминовой кислотой) (ПГлу). Такой выбор обусловлен тем, что для ОГ характерны высокая прочность и способность ускорять рост, дифференцировку и пролиферацию стволовых клеток. Использование ПГлу для модификации позволит уменьшить агрегацию частиц ОГ улучшить тем самым механические свойства материала, и стимулировать биоминерализацию в зоне имплантации.

Модификацию ОГ проводили методами прививки цепей ПГлу «к поверхности» и «от поверхности», варьируя параметры реакции (время, температуру, количество активированных карбоксильных групп ПГлу). Подтверждение протекания реакции и характеризацию полученных модифицированных частиц (ОГ-ПГлу) проводили с помощью динамического и электрофоретического рассеяния света, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Проведенный количественный ВЭЖХ-анализ содержания глутаминовой кислоты в составе ОГ-ПГлу после полного кислотного гидролиза показал более низкую эффективность модификации в случае прививки «на поверхность». Тем не менее, для композиционных полимерных пленок на основе ПКЛ с различным содержанием (0.5 и 1.0 масс%) в качестве наполнителя всех типов ОГ-ПГлу наблюдалась однородная морфология поверхности и улучшение механических свойств композитов по сравнению с аналогичными пленками на основе ПКЛ и ОГ. Полученные материалы (МТТ-тест) продемонстрировали отсутствие цитотоксичности в отношении остеобластоподобных клеток MG-63.

Исследования методом СКР были проведены в РЦ ОЛМИВ СПбГУ в рамках проекта Министерства образования и науки № 075-15-2021-637.

Синтез амфифильных блок-сополимеров стирола с 4-винилпиридином и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом в присутствии Cl-содержащих силанов и особенности формирования в них наночастиц золота

Сундарева Ю.А.¹, Артемов А. Н.¹, Пикулин А.В.², Лудин Д.В.³,
Саломатина Е.В.¹, Смирнова Л.А.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

³Нижегородский государственный педагогический
университет имени Козьмы Минина, Нижний Новгород, Россия

E-mail: sundareva2002@mail.ru

Полимерные материалы, содержащие наночастицы (НЧ) Au, находятся в центре внимания исследователей в силу уникальных каталитических, магнитных, электрических и других свойств НЧ. Среди эффективных полимерных стабилизаторов НЧ особое место занимают амфифильные блок-сополимеры (АБС). Вследствие наличия функциональных групп различной полярности, они способны к самоорганизации в различные структуры в селективных растворителях и могут создавать центры концентрации прекурсора НЧ. Для синтеза АБС широко используются методы анионной и псевдоживой радикальной сополимеризации. Свободнорадикальная сополимеризация практически не применяется для этих целей, несмотря на то, что она лишена недостатков, присущих вышеуказанным методам, главным среди которых является ограниченный круг пригодных мономеров. Целью данной работы является разработка способа получения АБС стирола с 4-винилпиридином и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом методом традиционной радикальной полимеризации с использованием реакции передачи цепи Cl-содержащими силанами и этилбензолхромтрикарбонилем. Синтез проводили в две стадии при 70 °С. На 1-ой стадии за счет реакции передачи цепи по Si-H связи силанов образуются макромолекулы, содержащие терминальные Si-Cl группы. На 2-ой стадии в растворы гомополимеров вводили мономеры противоположной полярности и проводили их полимеризацию генерированием активных центров на макромолекулах при взаимодействии их терминальных Si-Cl групп с этилбензол-хромтрикарбонилем. Методам гель-проникающей хроматографии и ИК-спектроскопии было доказано образование АБС. При этом установлено, что молекулярная масса (ММ) одного блока в ~ 1,3-1,5 раза больше другого, а индекс полидисперсности лежит в пределах 2 – 2,5. Управлять ММ блоков можно изменением концентрации передатчика цепи, инициатора на первой стадии и последовательности синтеза гидрофильного и гидрофобного блоков. В зависимости от природы растворителя показано формирование мицеллярных структур различного типа из растворов АБС. Исследовано влияние структуры мицелл АБС на особенности формирования в них НЧ Au.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-79-10262).

Исследование цитотоксичности привитых сополимеров коллагена и акриламидов для применения в скаффолд-технологии

Лобанова К.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: kariandrs2101@yandex.ru

Современная регенеративная медицина широко использует достижения в разработке систем синтетических каркасов, например, сополимеры коллагена с синтетическими фрагментами известны в создании скаффолдов [1]. Параметр цитотоксичности важен для применения таких сополимеров в качестве скаффолдов, поскольку его можно использовать для оценки вероятной степени приживания клеток на данном материале. В нашем исследовании мы синтезировали привитые сополимеры рыбного коллагена и полиакриламида (ПАА), рыбного коллагена и поли-N-изопропилакриламида (P-NIPAM) в присутствии трибутилборана, низкотемпературного инициатора полимеризации. Характеристики полученных сополимеров определяли с помощью инфракрасной спектроскопии, гельпроникающей хроматографии (ГПХ), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Оценку цитотоксичности проводили методом МТТ на кожных фибропластах человека. В ходе исследования условий сополимеризации (температур [2], соотношений компонентов), был выбран сополимер ПАА и коллагена, синтезированный при 60°C, обладающий равномерным распределением пор, согласно данным РЭМ, и лучшими механическими свойствами. Исследование проводили над дисперсией сополимера сразу после синтеза; лиофильно высушенным образцом, без предварительного удаления мономера; лиофильно высушенным с удалением остаточного мономера. Разбавление 1:2 лиофильно высушенного образца, отмытого от непрореагировавшего акриламида, нетоксично, а микроскопическое исследование клеток соответствовало контрольному образцу. В аналогичных условиях был синтезирован сополимер P-NIPAM и рыбного коллагена. Дисперсия сразу после синтеза при разбавлении 1:2 не обладает токсичностью, а разбавления 1:4 и 1:8 имеют стимулирующее действие на рост клеток (параметр относительного роста клеток значительно больше 100%). Материалы на основе полученных сополимеров перспективны для их дальнейшего исследования в области скаффолдов.

Список литературы

- [1] Aktas N., Alpaslan D., Dudu T.E. // *Frontiers in Materials*. 2022. V.3. DOI 10.3389/fmats.2022.845700
- [2] Kuznetsova Y.L., Sustaeва K.S., Mitin A.V., *et al.* // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4900. DOI 10.3390/polym14224900

Получение биосовместимых материалов на основе поли-3-гидроксibuтирата и гемина для регенеративной медицины

Тюбаева П.М.^{1,2}, Варьян И.А.^{1,2}, Ольхов А.А.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва

E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Заживления ран – сложный, многоэтапный процесс. Несмотря на обилие методов лечения ран и множество перевязочных средств, разработка безопасных и эффективных материалов для регенеративной медицины, которые не требуют замены в течение всего периода заживления, остается актуальной задачей. Целью данной работы является создание новых биосовместимых материалов на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) и гемина для регенеративной медицины.

Материалы были получены методом электроформования [1] на основе полимера природного происхождения – ПГБ, а введение модифицирующей добавки – гемина позволило обеспечить высокую антимикробную активность, повысить пористость и гидрофильность нетканого материала, снизить число дефектов на поверхности волокон. На рисунке 1 приведены микрофотографии морфологии материалов до и после введения гемина.

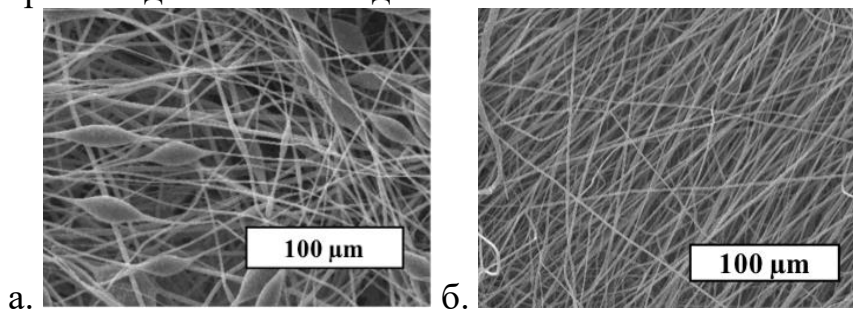


Рис. 1. Микрофотографии нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ (а) и ПГБ с 5% гемина.

Введение добавки позволило получить равномерные, хорошо отвержденные, бездефектные волокна с более высокими механическими свойствами. Биосовместимость материалов оценивалась по выживаемости фибробластов линии VJ-5ta в сравнении со средним значением выживаемости контрольных клеток, инкубированных в отсутствие материалов. Так введение гемина позволило обеспечить выживаемость 90-100%, в сравнении с чистым ПГБ, где выживаемость составила 90%.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1651.2022.1.3.

Список литературы

- [1] Filatov U.N. *Electrospinning of Fibrous Materials*, Moscow: Neft' i Gaz, 1997.
- [2] Dell'Acqua S., Massardi E., Monzani E., et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21(20). P. 7553.

**Получение катализатора на основе продукта термодеструкции
полиамфолит-Cu(II) комплекса**

Фадин А.Ф., Федорова К.А., Липин В.А., Пошвина Т.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, Высшая школа технологий и энергетики*

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: artemfadin1000@gmail.com

Полиамфолиты представляют собой полиэлектролиты, имеющие в своем составе как катионные, так и анионные функциональные группы. Взаимодействие полиамфолитов с ионами металлов приводит к образованию полимер-металлических комплексов. Данные комплексы представляют интерес с точки зрения гетерогенного катализа, так как такие катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, стабильность и селективность в различных процессах.

Целью данной работы являлось получение катализатора на основе продукта термодеструкции полиамфолит-медного комплекса методом смешения и проведение сравнительного анализа полученного катализатора с аналогичным катализатором на основе Cu(II).

Получены комплексные соединения на основе бутандиамина, пропандиамина, этилендиамина и двухвалентной меди. Комплексообразующая способность подтверждалась расчетами координационных чисел и констант устойчивости по методу Бьеррума. Проведен синхронный термический анализ полученных комплексов и рассчитаны значения энергии активации. Оценку каталитической активности готовых катализаторов производили по конверсии газа на проточной установке. Рассчитана производительность катализаторов.

Комплексы представляли собой кристаллические твердые вещества синего цвета, нерастворимые в воде и органических растворителях, что также является преимуществом для их использования в гетерогенных катализаторах. Численное значение константы устойчивости полученных комплексов находится в пределах от 13,31 до 13,89. По данным исследования установлено, что термоокислительная деструкция комплексов заканчивается при 380-390 °С и достигает 76 %, а энергия активации зависит от процесса, происходящего на каждой ступени деструкции комплекса и составляет 22-99 кДж/моль.

Катализатор на основе продукта термодеструкции полиамфолит-медного комплекса проявляет высокую каталитическую активность. Она исчислялась производительностью и равнялась 4,8 моль СО/ч·г, что в 2,8 раз больше, по сравнению с катализатором на основе Cu(II).

Композиционные материалы на основе олигомерных карбокси- и эпокси-арилоксициклофосфазенов

Фам Ван Тхуан, Пашева Е.Ю., Биличенко Ю.В., Киреев В.В.

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

E-mail: phamthuan9011@gmail.com

В последние годы синтезированы многочисленные функциональные олигоциклотрифосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах различные функциональные группы гидроксиарилоксидные, эпоксидные и другие. Многие из этих соединений находят применение для синтеза полимеров и модификаторов полимерных композиционных материалов (ПКМ). В последнем случае функциональные олигофосфазены используют для улучшения механических и физико-химических характеристик отвержденных ПКМ за счет регулирования параметров образующейся сетки.

В качестве компонентов ПКМ в данной работе использовали арилоксифосфазены со смешанными функциоальными группами, которые получали взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с метил-4-гидроксибензоатом (метилпарабен) и 4-аллил-2-метоксифенолом (эвгенол) с последующим получением карбоксильных производных (I) (гидролизом эфирных групп в парабене) или эпоксидных производных (II) (окислением аллильных групп в эвгеноле).

Соединение I и II с карбоксильными и эпоксидными группами соответственно могут быть использованы как связующие или модификатора полимерных композиционных материалов с целью регулирования физико-химических и механических характеристик последних, а также для улучшения огнестойкости. Например, самоотвержденная при 200°C в течение 4 часов равновесовая смесь I и II с количественным содержанием гель-фракции (до 95%) содержит более 8% фосфора и является полностью негорючей.

Таблица 1. Зависимость количества образовавшейся гель-фракции от состава смесей продуктов I и II

Время, ч ($T_{\text{отверж}} = 200^{\circ}\text{C}$)	Количество гель-фракции (%), при различных соотношениях I:II (масс. %)		
	25:75	50:50	75:25
1	61	64	68
2	82	83	85
3	93	93	94
4	94	95	95

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (проект № FSSM-2022-0010).

Композитные полимерные смеси на основе карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта

Федоскин И.А., Кузнецова В.М., Кирилюк Т.А., Пошвина Т.А., Липин В.А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: van575@yandex.ru

Полимерные электролиты в последнее время привлекают все большее внимание исследователей в связи с перспективной возможностью их использования в электрохимических устройствах, например, батареях, конденсаторах, датчиках, электрохромных дисплеях, фотоэлектрохимических солнечных элементов, а также топливных элементах [1]. Смешение полимеров, имеющих необходимые и дополняющие друг друга характеристики, является одним из методов для достижения выдающихся физико-механических или химических свойств для широкого спектра применений, особенно в устройствах накопления энергии [2].

Целью данной работы было оценить влияние изменения различных массовых соотношений карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта при приготовлении полимерной смеси на ее электропроводность и структурный состав. Также было изучено влияние на эти свойства добавки к полученным полимерным смесям сильного и слабого электролитов, представленных хлоридом натрия и хлоридом аммония, соответственно, при разной массовой доле добавляемых веществ. Оценка структурных изменений в зависимости от состава полученной полимерной смеси проводилась методом ИК-спектроскопии.

В ходе исследуемой работы было выявлено, что чем больше содержание карбоксиметилцеллюлозы в смеси, тем выше ее электропроводность, что может быть связано с более высокой плотностью носителей заряда и повышенной аморфностью образца. Также было установлено, что добавка неорганических электролитов значительно повышает электропроводность получаемых полимерных композитов на основе полимерной смеси, однако, добавка данных электролитов количеством более 7 % мас. ведет к снижению электропроводности. Результаты ИК-спектроскопии указывают на микроструктурные изменения, происходящие в полимерной системе при добавке солей из-за координационной связи между Na^+ и атомом кислорода функциональной группы $-\text{OH}$ поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы.

Список литературы

- [1] Isa M.I.N., Majid S.R., Arof A.K. // *Materials Science Forum* 2006. V. 517. P. 97-100.
[2] Saadiach M.A., Zhang D., Nagao Y., *et al.* // *Journal of Non-Crystalline Solids* 2012. V. 61(1). P. 30-40.

**Анализ параметров стеклования каучука СКИ-3 производства
ПАО «Нижнекамскнефтехим»**

Хасанов М.Н., Ахметов И.Г., Агзамов Р.З.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Нижнекамск, Россия
E-mail: marat1506@gmail.com*

Переход стеклования в каучуках, в том числе натуральном каучуке и его синтетическом аналоге СКИ-3, интересен исследователям как с практической, так и теоретической точек зрения. Стеклование каучуков – и, соответственно, морозостойкость получаемых затем вулканизатов – ограничивают диапазон высокоэластического состояния, а температура перехода зависит от микроструктуры каучука. Это предоставляет возможность для выстраивания зависимостей типа «структура-свойства».

Наиболее простым и информативным методом исследования стеклования каучуков является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Помимо температуры стеклования, кривые ДСК содержат информацию и о других важных параметрах: температурной ширине перехода и скачке теплоемкости, которые могут быть чувствительны к составу и «предыстории» каучука. Но в литературе отсутствуют сведения о параметрах стеклования для представительных выборок каучуков. В большинстве случаев изучены единичные образцы и без конкретного описания методики определения. Ранее полученные нами данные для натуральных и синтетических изопреновых каучуков [1-2] устраняют этот информационный пробел.

В представленной работе исследована выборка каучуков СКИ-3 одного производителя – ПАО «Нижнекамскнефтехим». Так были исключены факторы, связанные с особенностями технологии производства каучука, которые могли бы повлиять на параметры перехода стеклования. С помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H (частота резонанса 700 МГц) и ^{13}C (176 МГц) определен конфигурационно-изомерный состав (содержание *цис*-, *транс*- и 3,4-звеньев) исследованных образцов. Методом ДСК при скорости нагревания 5 град/мин измерены величины температуры перехода стеклования, ширины перехода и соответствующего скачка теплоемкости. Для каждой из этих величин определен разброс и проведен статистический анализ.

Результаты работы подтверждают высокую стабильность одного из важных свойств СКИ-3. Это, в свою очередь, является следствием постоянства изомерного состава нижнекамского изопренового каучука.

Список литературы

- [1] Махиянов Н., Хасанов М.Н. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2021. Т. 63. №3. С. 175-183.
[2] Махиянов Н., Хасанов М.Н. // Каучук и резина. 2021. Т. 80. № 6. С. 304-309.

Влияние природы аллильного лиганда на каталитическую активность катионных (NHC)Pd-комплексов со слабокоординированным анионом в реакции аддитивной полимеризации норборненов

Хрычикова А.П., Меденцева Е.И., Бермешева Е.В., Топчий М.А.,
Асаченко А.Ф., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: khrychikova@ips.ac.ru

Норборнены на сегодняшний день представляют значительный интерес в качестве относительно доступных мономеров, способных полимеризоваться по нескольким механизмам. Ввиду лучшей химической и термической стабильности по сравнению с метатезисными аддитивными полинорборнены являются более привлекательными для дальнейшего применения в промышленности. Целью многих исследований в рамках получения полинорборненов является создание катализаторов для аддитивной полимеризации, аналогичных катализаторам Граббса для метатезисной, то есть высокоэффективных, однокомпонентных, толерантных к различным заместителям и стабильных на воздухе.

Ранее было показано, что каталитические системы на основе палладиевых комплексов с *N-гетероциклическими* карбеновыми лигандами проявляют высокую активность и селективность в полимеризации производных норборнена, позволяя проводить полимеризацию в присутствии кислорода воздуха и следов воды [1]. При этом одним из ключевых факторов, определяющим активность этих систем, оказалась природа *N-гетероциклического* карбенового лиганда. Установлено, что каталитическая активность систем на основе (NHC)Pd-комплексов существенно зависит от размера гетероцикла и его природы (насыщенный/ненасыщенный) [1]. В связи с вышесказанным представляется актуальным и востребованным изучение влияния строения другого структурного фрагмента – аллильного лиганда на каталитическую активность данного типа комплексов в аддитивной полимеризации.

В работе представлены результаты изучения каталитической активности ряда синтезированных комплексов с разными аллильными лигандами в реакции аддитивной полимеризации модельного мономера - 5-этилиден-2-норборнена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 21-73-20246).

Список литературы

[1] Bermesheva E.V., *et al.* //ACS Catalysis. 2022. V. 12. P. 15076-15090.

Одностадийный контролируемый синтез сополимеров на основе полилактида и синтетических полимеров

Чичаров А.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Полилактид – биосовместимый материал, используемый в медицине в качестве имплантов, стентов. Однако полилактид обладает рядом недостатков - он дорог, хрупок, деформируем. Сополимеризация лактида с синтетическими мономерами позволит устранить эти недостатки, сохранив экологичность и безопасность материала.

Сополимеризовать мономеры, требующие различные иницирующие системы, позволяет использование бифункционального агента обратимой передачи цепи (ОПЦ) - 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (CDTPA), диазабициклоундецен (DBU) и триэтилборан (Et₃B). Данная система позволяет проводить одностадийный, т.н. «one-pot», синтез, а также статистически включить в сополимер звенья ангидридов и оксиды алкенов [1].

Нами были синтезированы сополимеры различного состава. Использовались фталевый и глутаровый ангидриды, пропиленоксид, метилметакрилат. Для повышения термостойкости, физико-химических свойств, получения гидрофобных материалов использовались фторированные мономеры - 2,2,3,3,4,4,5,5-октофторпентилакрилат, 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат. Сополимеризация проходила в контролируемом режиме, о чем свидетельствует узкое молекулярно-массовое распределение и линейное увеличение молекулярной массы с конверсией. Структура полученных сополимеров подтверждена методом ЯМР.

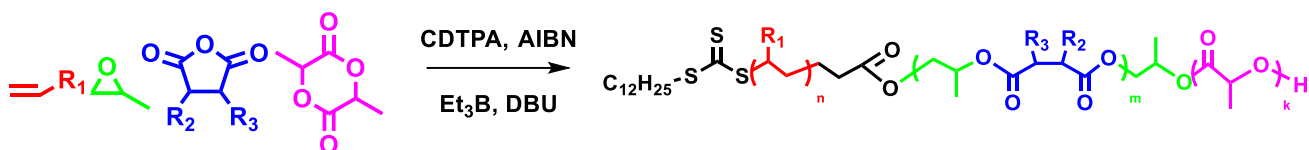


Рис. 1. Схема одностадийного синтеза триблок сополимера на основе полилактида и синтетических полимеров.

Список литературы

[1] Zhu S., Zhao Y., Ni M., *et al.* // ACS Macro Lett. 2020. V. 9. P. 204-209.

**Биокомпозиционные костнозамещающие материалы на основе
модифицированного декстрана**

Шеломенцев И.В.¹, Серегина Т.С.¹, Дятлов В.А.^{1,2}

¹*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Москва, Россия*

²*Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: ilia.shelomentsev@gmail.com

В состав скелета человека входит свыше 200 костей с различной морфологией и разными размерами, которые могут выполнять структурную и двигательную функции тела и защищать жизненно важные органы. Кость исключительно динамична, васкуляризована и способна к самовосстановлению в процессе без образования рубцов. Однако в некоторых критических случаях может потребоваться хирургическое вмешательство. В таких ситуациях, как травма, инфекции, воспаление, резекция опухоли, среди прочего, когда поражение является сложным и превышает критический размер, терапевтическая процедура включает клиническое вмешательство. В настоящее время методы лечения этих случаев включают такие варианты, как аутогенная, аллогенная или ксеногенная трансплантация. Каждая категория костных трансплантатов имеет определенные достоинства и недостатки. Использование ксеногенных материалов в травматологии и ортопедии ограничено, тем не менее при модификации поверхности перспективность использования данных материалов значительно увеличивается.

Целью представленной работы является создание биокомпозиционного материала, способного подавлять воспалительный процесс, стимулировать ранозаживление и инициировать регенерацию пораженной ткани. Для выполнения данных функций был разработан носитель физиологически активных субстанций – антибактериальный гидрогель на основе полисахарида декстрана с иммобилизованным ванкомицином.

Для создания биокомпозита поверхность костного матрикса обрабатывалась полученным полисахаридным гелем, который разлагается с выделением гликозидов антибиотика только при ферментативном гидролизе в момент бактериальной атаки [1]. Помимо иммобилизованного антибиотика гидрогель содержит инкапсулированные биологически активные вещества, которые постепенно выделяются из полимера-носителя с собственной кинетикой, положительно влияя на рост потерянной ткани и ранозаживление. Кроме того, данный материал играет роль скаффолда для выращивания костной ткани. Такая многофункциональность биокомпозита делает его перспективным решением в области регенеративной медицины.

Список литературы

[1] Dyatlov V., Seregina T., Luss A., *et al.* // Polymer International. 2021. V. 70(6). P. 837-844.

Каталитические системы на основе меди (II) и различных восстанавливающих агентов в реакциях сочетания макрорадикалов

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: fatimahs@mail.ru

Интерес к исследованию процессов контролируемой радикальной полимеризации (КРП) обусловлен возможностью получения уникальных полимерных структур заданной молекулярной массы и архитектуры, которые не удастся синтезировать в рамках традиционной радикальной полимеризации. В последние годы широко развиваются различные подходы полимераналогичных превращений на основе продуктов КРП и, в частности, процессы сочетания макрорадикалов с участием спиновых ловушек.

На основе бром-концевого полистирола, полученного по технологии полимеризации стирола с переносом атома, нами синтезированы полимеры с удвоенной молекулярной массой (ММ) в сравнении с исходным продуктом. Установлено, что наиболее эффективный путь сочетания полистирола базируется на использовании предкатализатора CuBr_2 и различных восстановителей: глюкозы, аскорбиновой кислоты (АА) и изоаскорбата натрия (ИАН). В таблице 1 приведены основные характеристики полученных полимеров. Степень сочетания полистирола варьируется в интервале 50-70%.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики продуктов полимераналогичных превращений, полученных при $T=80^\circ\text{C}$ в среде тетрагидрофурана.

№	Система	M_n	M_w	M_w/M_n	Степень сочетания, %
1	Полистирол	3460	3940	1,14	-
2	[Полистирол][С-фенил-N-трет-бутилнитрон]: [ИАН][CuBr_2]=1:10:1:1	4600	5500	1,19	50
3	[Полистирол][С-фенил-N-метилнитрон]: [АА][CuBr_2]=1:5:1:1	5180	5880	1,14	66
4	[Полистирол][С-фенил-N-трет-бутилнитрон]: [АА][CuBr_2]=1:5:1:1	5340	6130	1,15	70
5	[Полистирол][С,N-дифенилнитрон]: [АА][CuBr_2]=1:5:1:1	4840	5770	1,19	60
6	[Полистирол][С,N-дифенилнитрон]: [глюкоза][CuBr_2]=1:5:1:1	4900	5820	1,19	60

Показано, что предложенный подход сочетания макромолекул приводит к получению полимеров, содержащих в своей структуре нитроксильный линкер, способный к дальнейшей модификации. Включение нитроксильного фрагмента в структуру полимера для представленных образцов доказано путем осуществления термодеструкции продуктов сочетания при $T=130^\circ\text{C}$.

СЕКЦИЯ 3

Неорганическая и аналитическая химия

Sorption of Fluoride ions onto cellulose and Zinc Oxide composite.

Balandina A.V.¹, Chugunov D.B.², Knyazev A.V.¹

¹*Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia;*

²*Ogarev State University, Saransk, Russia*

The water industry has environmental problems with water. These problems arise from population growth and from water pollution by harmful substances. These problems are influenced by agricultural and industrial work. One such problem of pollution of natural and drinking waters is a lot of fluoride ions in the water.

Microcrystalline cellulose was used as a sorbent to remove fluorine. A layer of zinc oxide was deposited on the cellulose using the atomic layer deposition method. A layer of zinc oxide was deposited on the cellulose using the Atomic Layer Deposition method. The technology of applying a nanolayer by atomic layer deposition has several stages. The zinc oxide layer was 50 nm and 100 nm. The experiment was carried out under static and dynamic conditions. The sorbent was placed into solutions with different concentrations of fluoride ions from 1.0 mg/l to 9.0 mg/l. The mass of the sorbent was from 0.01 g to 0.03 g. The volume of the solution was 10.0 ml.

A composite based on microcrystalline cellulose modified with a zinc oxide nanolayer using ALD technology was used to remove fluoride ions from solution. As a result of the experiment, the optimal thickness of the zinc oxide layer was 100 nm. The mass of the sorbent was 0.02 g. The contact time of the sorbent with the solution was 15 minutes. The limiting concentration of the adsorbed solution was 5.0 mg/l. The optimal temperature was 313K. The maximum adsorption capacity of the sorbent was 2.534 mg/g. As a result of the experiment, it was proved that sorption had a natural process.

Lanthanide contraction effect on the structure of five new complexes of lanthanides with alanine $[\text{Ln}_2(\text{Ala})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$)

Dhyaaldain H.M., Knyazev A.V., Somov N.V., Al-Karawi A.M., Korokin V.Zh.
Lobachevski University, Nizhniy Novgorod, Russia
E-mail: h.dialdin@gmail.com

The lanthanide contraction is a widely recognized phenomenon which provides a reasonable explanation for the geometric features of lanthanide cations.

In our study we have prepared five new complexes of lanthanides with α -alanine $[\text{Ln}_2(\text{Ala})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$), which were prepared by reacting metal oxide Ln_2O_3 with α -alanine in an acidic medium of perchlorate pH ~ 2.98 , the crystal structure of the complexes was determined by a single-crystal X-ray diffraction at 100 K temperature using Rigaku XtaLab, MM003, P200K diffractometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω scans) with ShelXle and SHELX software.

The preparation and study of these complexes is a part of our previous research that we are providing to give a brief view of the structural features of lanthanide complexes with amino acids [1].

The structural data of the complexes show an obvious decline in the unit cell volume across the series of the five complexes (figure 1; A), since metal in every complex is coordinated directly to oxygen atoms, it was also notable the decreasing in the average length of this bond (Ln-O) between the metal and water molecules in the coordination sphere, which is longer than the average length of same bond between the metal and the carboxyl group in all the five complexes (figure 1; B).

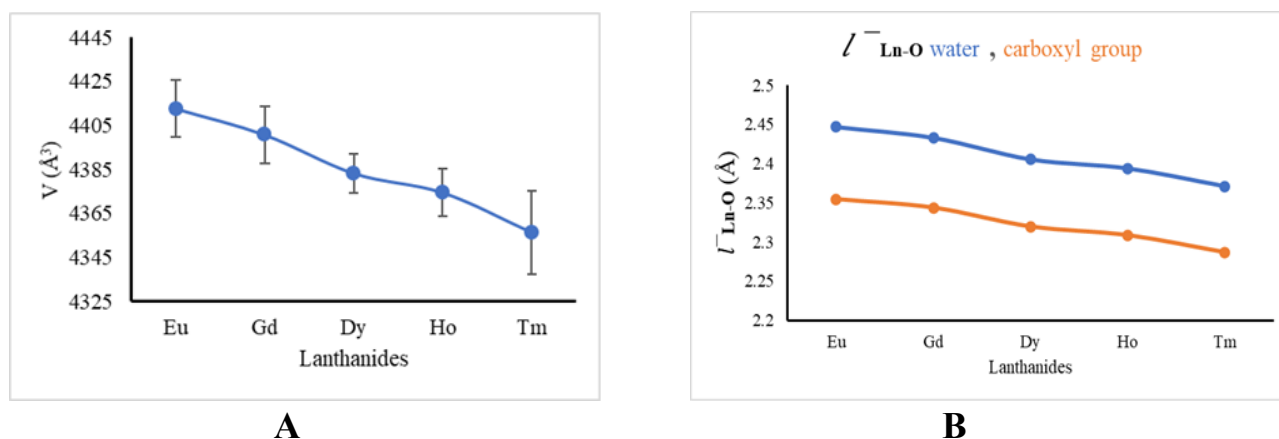


Fig. 1. **A** The decline in the unit cell volume form Eu to Tm; **B** The differences in average length of Ln-O bond form Eu to Tm, between the water molecules and carboxyl group

Thermal behavior of $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ and $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$

Shotina V.A., Fukina D.G., Suleimanov E.V.
 Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia
 E-mail: shotina.valeria@gmail.com

The thermal behavior of the obtained compounds $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ and $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ has been investigated by differential thermal analysis. It was found that both samples undergo a series of endothermic transformations in the range of 500-700°C accompanied by weight loss. To establish the nature of the transformations, a study of the decomposition products for both samples at every step has been carried out by X-ray powder diffraction and X-ray microanalysis.

In the case of the $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ compound, the decomposition begins at 550°C with the amorphous phase formation. Despite this fact, the X-ray powder diffraction pattern of the powder after heating at 550°C shows the presence of two phases with the β -pyrochlore structure. But with further heating, complete decomposition to an amorphous phase occurs.

A similar study of the $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ thermal behavior has been provided. According to the results of X-ray diffraction analysis and X-ray microanalysis of the sample heated at 520°C, two different phases with β -pyrochlore structure are formed, however, none of them is the initial one. After 630°C an individual phase of β -pyrochlore with ratio of Cs:V:Te = 8:5:11 and a ~ 10.4 Å is obtained. This phase is melting at 670°C and crystallizes again after cooling.

The mass loss at each stage of the $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ and $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ decomposition is probably due to the partial evaporation of fusible vanadium and tellurium oxide, which leads to observable composition changes.

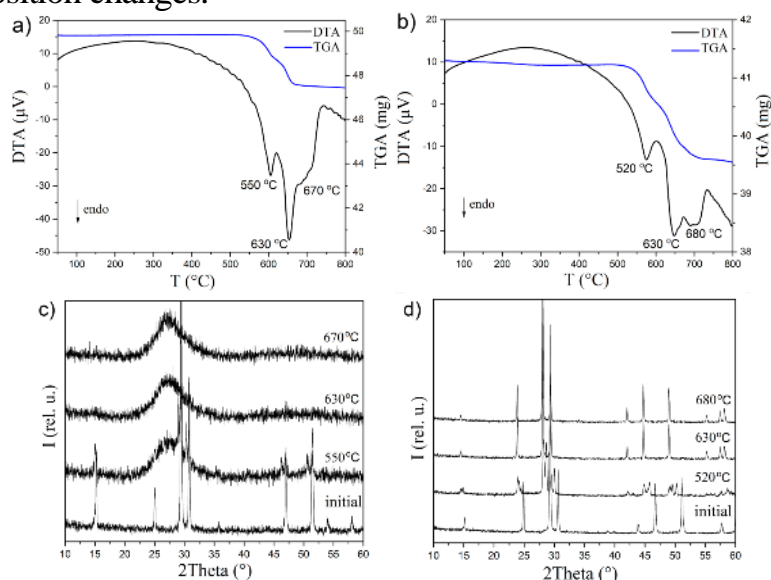


Fig.1. DTA results and X-ray diffraction patterns of thermal decomposition for $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ (a, c) and $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ (b, d).

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (0729-2020-0053) on the equipment of the Collective Usage Center “New Materials and Resource-saving Technologies” (Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod).

Antioxidant activity of some 3d metal coordination compounds with 1-(piperidin-1-yl)propane-1,2-dione 4-allylthiosemicarbazone

Ulchina Ia.I., Graur V.O., Tsapkov V.I., Bespalova T.S., Garbuz O.S., Gulea A.P.
 Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova
 E-mail: ianina.ulchina@gmail.com

Antioxidants represent a large group of compounds which constitute the first line of defense against free radical damage thus are essential for maintaining optimum health and well-being. Being beneficial compounds, they control free radical formation and help organisms to deal with oxidative stress caused by free radicals. The impact of free radicals increases due to pollution, cigarette smoke, drugs, illness, and stress causing the need for intake of antioxidants. [1] All of the above confirms the relevance of the search for new antioxidants.

In this work, we studied the antioxidant properties against ABTS^{•+} of some 3d metal coordination compounds with 1-(piperidin-1-yl)propane-1,2-dione 4-allylthiosemicarbazone (HL). Trolox is an antioxidant like vitamin E, it is used to reduce oxidative stress or damage and it was used as reference standard.

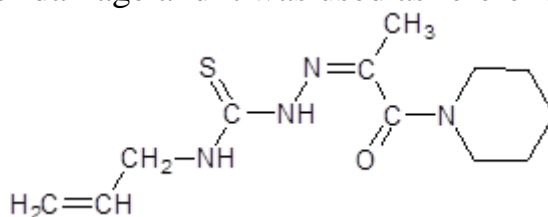


Fig. 1. 1-(piperidin-1-yl)propane-1,2-dione 4-allylthiosemicarbazone (HL).

The results of the study showed that the uncoordinated 4-allylthiosemicarbazone exhibits higher activity than most of its 3d metal coordination compounds. Complex Ni(HL)₂(NO₃)₂ showed the highest activity, and the value of its IC₅₀ is close to the value of Trolox.

Table 1. IC₅₀ values of the synthesized substances toward ABTS^{•+} radical cation.

Compound	IC ₅₀ , μM
HL	56
Cu(L)Cl	106
Cu(L)NO ₃	78
Ni(HL) ₂ (NO ₃) ₂	39
Fe(L)2Cl	137
Trolox	33

This work was supported by the financial support of the ANCD project 20.80009.5007.10.

References

[1] Kalam S., Singh R., Mani A., *et al.* // International Multidisciplinary Research Journal. 2012. V. 2. Nr. 1. P.18-34.

Использование клик-реакции для пост-синтетической модификации комплексов металлов платиновой группы

Абрамова Е.О., Падерина А.В., Грачёва Е.В.
 Санкт-Петербургский государственный университет,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: st062014@student.spbu.ru

Клик-реакция представляет собой быстрый и селективный метод связывания двух молекулярных фрагментов. Катализируемое медью азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC) на сегодняшний день является одной из наиболее широко используемых клик-реакций. Наличие в составе комплекса переходного металла функциональной группы, способной вступать в клик-реакцию, делает возможным внедрение этого комплекса в сложные молекулярные системы при помощи ковалентной связи. Таким образом, введение тройной $C\equiv C$ связи в лигандное окружение с последующим проведением CuAAC реакции является удобным подходом для пост-синтетической модификации координационных соединений.

В настоящей работе были синтезированы комплексы Ir(III) и Pt(II), несущие концевые и внутренние тройные $C\equiv C$ связи соответственно. На примере простого субстрата – 2-(азидометил)пиридина – была продемонстрирована эффективность использования CuAAC реакции для пост-синтетической модификации данных комплексов (рис. 1). Все полученные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, а комплекс Pt(II) также при помощи рентгено-структурного анализа [1].

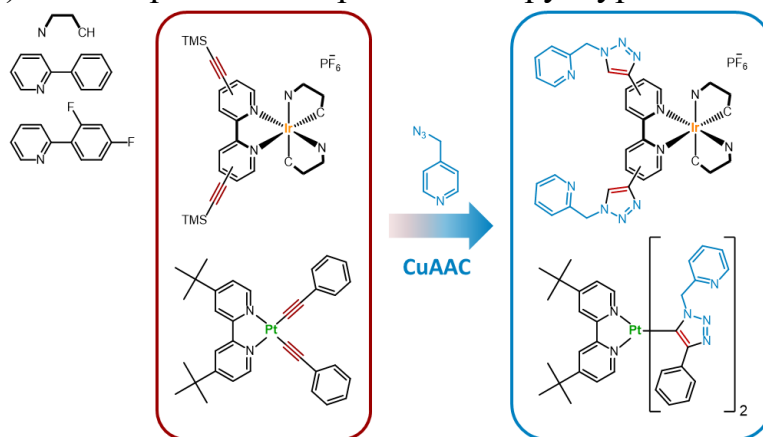


Рис. 3. Комплексы Ir(III) и Pt(II), синтезированные в данной работе

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (16-13-10064 [синтез комплексов Ir(III)] и 21-13-00052 [синтез комплексов Pt(II)]) с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

[1] Petrovskii S., *et al.* // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 19. P. 6494.

Получение и характеристика фосфатов $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). Тепловое расширение порошков, спекание керамик

Александров А.А., Савиных Д.О., Болдин М.С., Мурашов А.А., Попов А.А.,
Щербак Г.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: alex777234@list.ru*

В настоящей работе получены и охарактеризованы новые фосфаты $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ с различными концентрационными сочетаниями циркония и кобальта в каркасе структуры.

Синтез порошковых образцов выполняли с использованием твердофазных процессов, максимальная температура обжига составляла 700 °С. Фазовую чистоту полученных порошков устанавливали методом РФА. Методом высокотемпературной рентгенографии исследовано их поведение при нагревании для интервала $T = 25 - 700$ °С. Определены параметры кристаллической решетки полученных фосфатов в зависимости от состава и температуры. Микроструктуру порошков исследовали методом РЭМ. Полученные порошки имели окраску от синей до фиолетовой в зависимости от содержания кобальта.

Обнаружено, что при увеличении температуры параметры a и b уменьшались, параметр c увеличивался, что характерно для соединений NZP структуры. При увеличении содержания кобальта в составе фаз происходило увеличение среднего коэффициента теплового расширения и анизотропии: α_{av} от $4.316 \cdot 10^{-6}$ до $6.592 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹, $\Delta\alpha$ от $19.761 \cdot 10^{-6}$ до $23.184 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹. Из полученных данных следует, что исследованные фосфаты относятся к классу среднерасширяющихся ($2 \times 10^{-6} \leq \alpha_{av} \leq 8 \times 10^{-6}$ °С⁻¹).

Из порошков фосфатов $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1, 0.25, 0.5$) спекли керамики с использованием метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Относительная плотность полученных керамик в зависимости от состава была от 93.30% до 98.87%. Микроструктура полученных керамик была исследована методом РЭМ, размер зерен был от 0.5 до 1 мкм.

Исследовали трещиностойкость, которая с увеличением содержания кобальта в составе уменьшалась от 4.7 ГПа до 3 ГПа. Величина микротвердости равна $\sim 1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда: грант РФФИ, Проект 21-13-00308 «Высокоустойчивые керамические материалы на основе сложных соединений с тетраэдрическими оксоанионами XO_4 : моделирование, строение, свойства и научные основы новых технологий синтеза».

Синтез тетра-4-фенилсульфанилфталоцианината кобальта и цинка

Алексеева А.Ю.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия**E-mail: unumtres@gmail.com*

Фталоцианины, обладая рядом уникальных свойств, высокой термической и химической стабильностью, представляют большой интерес в различных научных и технологических областях. Их применяют в таких сферах, как химические сенсоры, жидкие кристаллы, полупроводники, нелинейная оптика, фотодинамическая терапия (ФДТ) и многих других. Особый интерес вызывают фенилтио-замещенные фталоцианины. Введение фенилтио-групп может значительно улучшить растворимость фталоцианина в неполярных растворителях. Такие соединения проявляют богатые спектроскопические и фотохимические свойства, поскольку поглощают на более длинных волнах (>700 нм), чем другие фталоцианины.

В настоящей работе описывается синтез тетра-4-фенилсульфанилфталоцианината цинка и кобальта (рис.1).

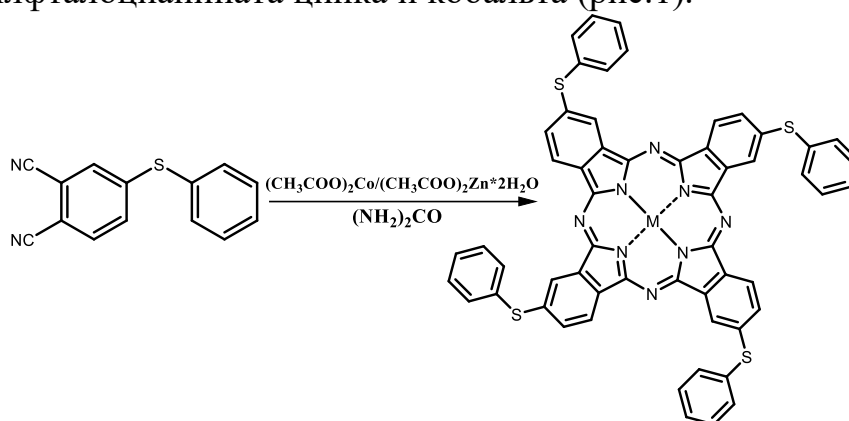


Рис.1. Схема синтеза тетра-4-фенилсульфанилфталоцианината кобальта и цинка

В ходе научной работы были синтезированы тетра-4-фенилсульфанилфталоцианинат кобальта и цинка, а также соответствующий нитрил – 4-фенилсульфанилфталоцитрил. Для исследуемых соединений были получены ИК-спектры, ^1H ЯМР-спектры, масс-спектры и электронные спектры поглощения. Кроме того, для синтезированных фталоцианинов определены коэффициенты экстинкции в различных растворителях и проведена серия разбавлений в хлороформе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №17-73-20017.

Координационные комплексы лантаноидов с аминокислотами

Аль-Карави А.М., Князев А.В., Диаалдаин Х.М.

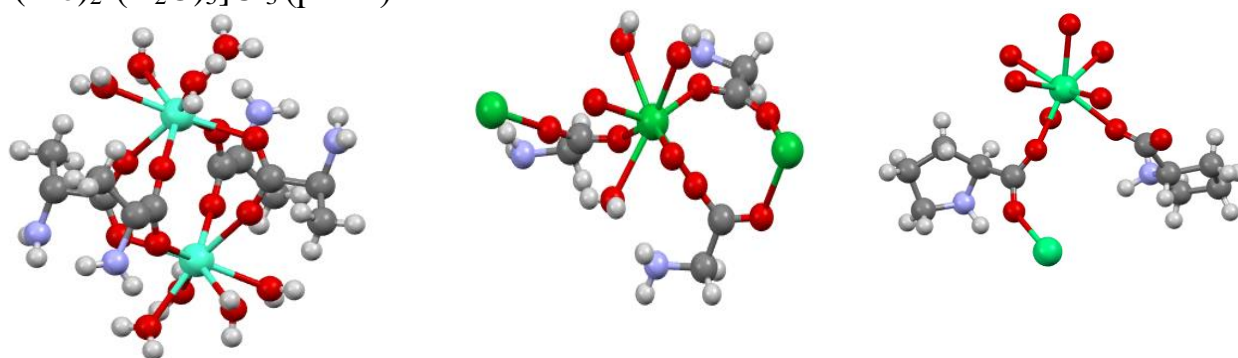
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: muvafak@bk.ru

Устойчивый интерес к изучению процессов образования комплексов между аминокислотами и лантаноидами обусловлен широким использованием координационных соединений в различных областях медицинской терапии и диагностики. На текущий момент структурно охарактеризованы различные координационные комплексы лантаноидов и аминокислот [1]. Аминокислотные лиганды связывают ионы лантаноидов, образуя димерные, полимерные или кластерные соединения. Синтез этих комплексов зависит от молярных соотношений реагентов и рН реакционных растворов.

Нашей группой подобраны оптимальные условия и получены следующие координационные комплексы: $[\text{Gd}_2(\text{Ala})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Yb}(\text{Gly})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Er}(\text{Pro})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (рис. 1).



$[\text{Gd}_2(\text{Ala})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

$[\text{Yb}(\text{Gly})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

$[\text{Er}(\text{Pro})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$

Рис. 1. Графическое изображение кристаллических структур, где зеленый шар – Ln, красный шар – O, фиолетовый шар – N, серый шар – C, белый шар – H.

Методом рентгеноструктурного анализа расшифрованы структуры соединений, установлен принцип и способ координации аминокислот с гадолинием, иттербием, эрбием. Для всех комплексных соединений установлены параметры элементарной ячейки (табл. 1).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки комплексов лантаноидов с аминокислотами.

Комплекс	Параметры элементарной ячейки
$[\text{Gd}_2(\text{Ala})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$	$a = 17.90 \text{ \AA}, b = 14.43 \text{ \AA}, c = 17.50 \text{ \AA}, V = 4401 \text{ \AA}^3$
$[\text{Yb}(\text{Gly})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$	$a = 20.49 \text{ \AA}, b = 9.25 \text{ \AA}, c = 24.03 \text{ \AA}, V = 4477 \text{ \AA}^3$
$[\text{Er}(\text{Pro})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$	$a = 8.31 \text{ \AA}, b = 11.01 \text{ \AA}, c = 11.97 \text{ \AA}, V = 1047 \text{ \AA}^3$

Список литературы

[1] Kremera C., Torresa J., Dominguezb S., Mederos A. // Coordination Chemistry Reviews. 2005. V. 249. P. 567–590.

Определение глифосата методом иммуноферментного анализа в бобах сои

Бакай К.А., Нестеренко И.С., Прийма А.Д., Сафронова В.А., Сорокин А.В.

*Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации
лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия*

E-mail: k.bakay@vgnki.ru

Глифосат - неселективный гербицид широкого спектра действия. Установлено, что генно-модифицированные линии растений (соя, кукуруза, рапс, пшеница, свёкла) обладают к глифосату большей ёмкостью, то есть способны накапливать его в больших количествах. Применение кормов на основе генно-модифицированной сои приводит к попаданию остаточных количеств глифосата и его основного метаболита, аминометилфосфоновой кислоты, в органы и ткани животных, а, следовательно, и в пищевые продукты. В 2015 году Международное агентство по изучению рака определило глифосат как потенциальный канцероген для человека (группа 2А). В странах Евразийского экономического сообщества и других странах установлены максимальные допустимые уровни остатков (МДУ) глифосата в зерне на уровне 0,15 мг/кг. Целью данной работы является разработка методики непрямого твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа (НТК-ИФА) для определения остатков глифосата в сое.

В работе использовали поликлональные сыворотки, полученные путем иммунизации кроликов конъюгатом глифосата с бычьим сывороточным альбумином. В качестве ферментной метки использовали пероксидазу хрена. Предел количественного определения глифосата составил 10 мкг/кг. Линейный диапазон определяемых концентраций - 10–5000 мкг/кг, время анализа - 2,5 часа.

Для извлечения глифосата из бобов сои применяли 1 М раствор соляной кислоты. Для контроля извлекаемости глифосата было проведено предварительное исследование бланковых образцов сои методом ВЭЖХ-МС. Далее в эти образцы вносили известные уровни добавок глифосата, проводили пробоподготовку и анализировали экстракты в НТК ИФА. Результаты оценивали по процентам ингибирования связывания антител (% В/В₀), получаемым в НТК ИФА. Результаты теста на открытие представлены в таблице 1.

Таблица 1. Степень извлечение глифосата из сои.

Введенная концентрация, мкг/кг	Найденная концентрация, мкг/кг n = 3 P = 0,95	Степень извлечения, %
0	не обнаружено	–
100	82 ± 15	82
500	390 ± 70	78
2000	1620 ± 292	81
5000	4250 ± 765	85

Из таблицы видно, что степень извлечения составила 78-85 %.

Проточные методы анализа: определение антибиотиков в продуктах питания и в водных средах

Барбаянов К.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kirill.barbaaa@gmail.com*

В настоящее время большое количество антибиотиков активно применяется в медицине, животноводстве и ветеринарии в качестве эффективного и быстродействующего способа борьбы с микробными заболеваниями животных. Неконтролируемое использование данных препаратов может приводить к появлению устойчивых к лечению штаммов бактерий (возникновению у них генов резистентности) [1], что, как следствие, снижает эффективность дальнейшего использования лекарственных препаратов и увеличивает заболеваемость и смертность от новых штаммов [2]. Помимо прямого использования антибиотики могут попадать в организм человека с водой и продуктами питания животного происхождения. Поэтому контроль содержания антибиотиков в воде и пищевых продуктах является актуальной задачей на сегодняшний день.

Важнейшими стадиями любого химического анализа являются пробоотбор и пробоподготовка. Однако пробоподготовка, зачастую, оказывается наиболее длительной и трудоемкой стадией, а также предполагает использование больших объемов токсичных растворителей. Повысить экспрессность стадии пробоподготовки возможно путем ее автоматизации на принципах проточных методов, в которых основной акцент сделан на замену ручных рутинных процедур, составляющих основу стадии, простыми легко автоматизируемыми операциями объединения и смешения потоков пробы, растворов реагентов и экстрагентов. Уменьшить расход реагентов и отходов, а, следовательно, повысить экологичность метода, возможно за счет миниатюризации – уменьшения масштабов процедур на всех стадиях выполнения анализа. В докладе будут рассмотрены различные методы проточного анализа и их возможности на примерах определения антибиотиков в воде и пищевых продуктах. Кроме того, будет представлен разработанный авторами способ микроэкстракционного выделения антибиотиков на принципах циклического инъекционного анализа.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>).

Список литературы

- [1] Zhou M., Cai Q., Zhang Ch., *et al.* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2022. V. 66. P. 124–128.
[2] Li H., Tan L., Zhang Ch., *et al.* // *Res. J. Environ. Sci.* 2023. V. 256. P. 107097.

Структурные особенности фаз Диона-Яacobсона состава $A'BiNaNb_3O_{10}$
($A' = Cs, Rb, H$)

Барыкин А.В., Тонконог А.Д., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: manton97@gmail.com

Среди неорганических слоистых перовскитов особый интерес представляют фазы Диона – Яacobсона в связи с их высокой фотокаталитической активностью в реакциях разложения воды и органических соединений под действием УФ-излучения, а также способностью к ионному обмену с образованием новых метастабильных слоистых перовскитов. Общую химическую формулу данных соединений можно представить в виде $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где $A' = (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Ag^+, NH_4^+, CuCl^+, FeCl^+)$, $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Na^+, Ln^{3+})$ и $B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+})$.

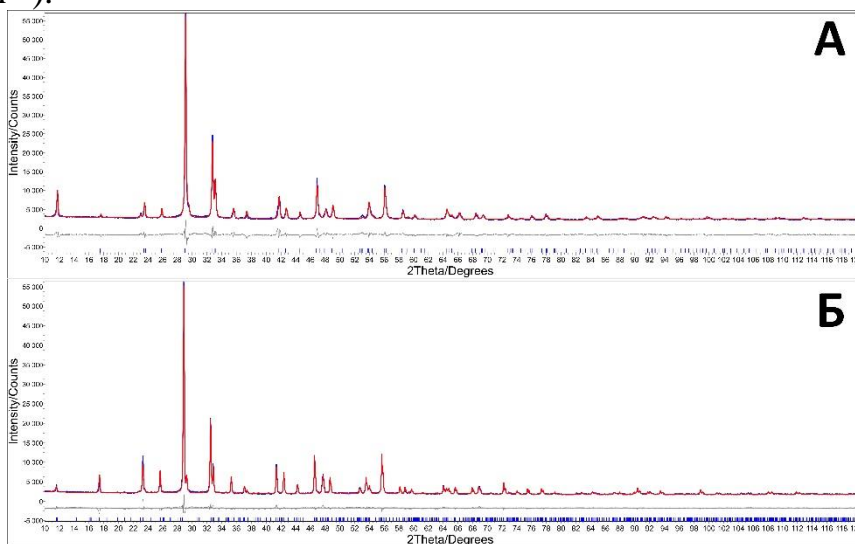


Рис. 1 Наблюдаемые и теоретические рентгенограммы для А) $RbBiNaNb_3O_{10}$ и
Б) $CsBiNaNb_3O_{10}$

Фазы составов $RbBiNaNb_3O_{10}$, $CsBiNaNb_3O_{10}$ были впервые получены высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Для соединений указанного состава было проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. Цезий-содержащий образец кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой $Rnsm$, тогда как для рубидий-содержащего соединения характерна тетрагональная сингония с пространственной группой $P4/mmm$. Методом ионообменной реакции в кислоте было получено соединение $HBiNaNb_3O_{10}$. Термическая устойчивость и содержание кристаллизационной воды полученных соединений были исследованы методами ДТА и ТГА. Установлено, что протонированная форма содержит кристаллизационную воду и разлагается при температурах 637-647 К.

Исследование продуктов взаимодействия гидратированного оксида урана (VI) с водными растворами таллия (I)

Бахметьев М.О., Назмутдинов М.Д., Нипрук О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: bakhmetev@chem.unn.ru

При контакте скупита ($\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$) с нитратом таллия (I) в молярном соотношении $\text{U}:\text{Tl} = 1:1$ при температуре 100°C в широком интервале кислотности, контролируемой добавлением гидроксида таллия (I), образуются три новые кристаллические фазы (соединение I при pH 4-5, II при pH 6-10 и III при pH 10-11). Увеличение относительного содержания таллия (I) в рассматриваемой системе до соотношения $\text{U}:\text{Tl}=1:2$ приводит к ускорению гетерогенной реакции. При температуре $20\text{-}25^\circ\text{C}$ сохраняются аналогичные закономерности, но образование фаз сопоставимой степени кристалличности занимает более длительное время.

Химический анализ полученных соединений проводили при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии с применением метода множественной линейной регрессии по аналитическим линиям $\text{U } L_\alpha$, $\text{U } L_\beta$, $\text{Tl } L_\alpha$ и $\text{Tl } L_\beta$ после растворения навески образца в азотной кислоте. Содержание воды определяли термогравиметрически по убыли массы образца при 450°C . Было определено, что соединения I – III – это гидратированные уранаты таллия (I) различного состава: соединение I – $\text{Tl}_2\text{U}_7\text{O}_{22} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, соединение II – $\text{Tl}_2\text{U}_5\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, соединение III – $\text{Tl}_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенофазовый анализ подтвердил индивидуальность и высокую степень кристалличности полученных соединений. Наличие максимумов отражений на малых углах 2θ и пинакоидальной системы пиков указывает на слоистый характер структуры полученных уранатов, типичный для соединений урана (VI).

ИК-спектры исследуемых уранатов таллия (I) имеют три типа полос поглощения, отнесение которых приведено в таблице 1.

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах полученных уранатов таллия (I)

Колебания	$\nu_s(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu(\text{U-OH})$	$\delta(\text{U-OH})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$
$\text{Tl}_2\text{U}_7\text{O}_{22} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	720	921	3298	1006	3475, 3565	1616
$\text{Tl}_2\text{U}_5\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	722	901	3183	975	3440, 3522	1616
$\text{Tl}_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	720	881	3170	976	3330, 3509	1661

Проведенные исследования позволяют заключить, что полученные уранаты таллия (I) $\text{Tl}_2\text{U}_7\text{O}_{22} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tl}_2\text{U}_5\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tl}_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обладают слоистым строением. Отрицательно заряженные слои образованы кислородными полиэдрами урана (VI) и связаны катионными формами таллия и молекулами воды, находящимися в межслоевом пространстве.

Разработка ИСП-АЭС методики определения селена и теллура в металлургических материалах

Белозерова А.А.^{1,2}, Майорова А.В.^{1,2}, Бардина М.Н.^{1,2}

¹*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

²*Уральский федеральный университет*

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: aa_belozerova@mail.ru

Селен и теллур используются в черной и в цветной металлургии в качестве легирующих добавок [1]. В настоящее время содержание селена и теллура в рудном сырье, а также в сталях, жаропрочных никелевых сплавах, применяемых в качестве конструкционных материалов в машиностроении, аппаратостроении и приборостроении, строго регламентируется действующими государственными стандартами. Титриметрические, полярографические и фотометрические методики определения содержания Se и Te приведены в соответствующих ГОСТах: 13047.25-2002, 13047.23-2014, 32221-2013, 12363-79, 1293.11-83. Предложенные методики анализа времязатратны и трудоемки.

Целью данной работы была разработать экспрессную атомно-эмиссионную с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) методику определения содержания Se и Te в металлургических образцах.

Впервые были проведены исследования по разделению микрокомпонентов — селена и теллура, и макрокомпонентов кобальта, никеля, меди, железа, хрома, молибдена и вольфрама. Установлены аналитические линии Se I 196.026 и Te I 214.281 нм, обладающие наименьшим спектральным наложением от макрокомпонентов при определении содержания аналитов ИСП-АЭС методом. Установлено, что использование в качестве осадителей щавелевокислого натрия и фторида натрия приводит к практически полному удалению из анализируемых растворов четырех макрокомпонентов кобальта, никеля, меди, железа. Показано, что введение фтороводородной кислоты в определенном количестве приводит к ингибированию процесса соосаждения селена и теллура при отделении основы материала. Разработана ИСП-АЭС методика одновременного определения содержания селена и теллура в материалах с большим содержанием кобальта, никеля, меди, железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00138).

Список литературы

[1] Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. // Производство селена и теллура. У.П: Екатеринбург, Изд-во Урал. Ун-та. 2015. 112 с.

Физико-химические свойства полисурьмяной кислоты, допированной ионами ниобия

Беляева Е.А., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: san_miass75@mail.ru

Полисурьмяную кислоту (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, $2 < n < 4$, и твердые растворы на её основе, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора (пр.гр.симв. $Fd\bar{3}m$), рассматривают в качестве перспективных компонентов мембран низкотемпературных топливных элементов. Однако в литературе изучению зависимости протонной проводимости таких кислот от относительной влажности среды (RH) уделено небольшое внимание.

Целью работы являлся синтез Nb-замещенных форм ПСК, исследование протонной проводимости образцов в зависимости от RH.

Синтез образцов проводили методом соосаждения. К раствору, содержащему Sb^{+5} , добавили ионы NbO_4^{3-} , в соотношении $Nb/Sb=1/20$. Далее провели гидролиз растворов, наблюдали появление в колбах осадка белого цвета. Образцы отмыли до отрицательной реакции на ионы Cl^- , высушили на воздухе. РФА образцов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. $CuK\alpha$ -излучение). Протонпроводящие свойства изучали в диапазоне частот 1Гц - 2МГц с помощью импедансметра Elns-Z1000J.

Согласно РФА, образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора. На зависимости $lg\sigma$ от частоты при различных RH можно выделить два участка: низко- и среднечастотный, на котором наблюдается увеличение проводимости с ростом частоты, и высокочастотный, характеризующийся частотно независимым плато (рис.1). Низко- и среднечастотный участок отвечает за процессы на электродах и между частицами. А высокочастотный – за транспорт протонов внутри частиц, по которому величина проводимости при низких RH (10 и 32%) отличается на порядок от величины проводимости при высоких RH (58 и 95%), что, по-видимому, связано с изменением количества гидратной воды в образцах в зависимости от RH.

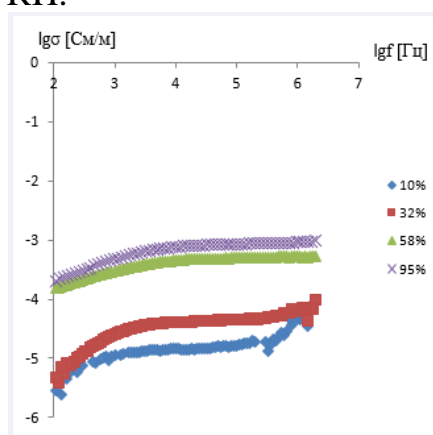


Рис. 1. Зависимость проводимости образцов от частоты при различных RH.

Сравнительная оценка кондуктометрического и диодно-матричного детекторов в ионохроматографическом анализе водных проб неизвестного состава

Бразаускайте М.Р., Елипашева Е.В., Сироткин Р.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: shlena@bk.ru

Ионная хроматография на сегодняшний день занимает лидирующие позиции по применимости для анализа всех типов воды. Преимущества данного метода состоят в отсутствии сложной пробоподготовки, экспрессности и большом разнообразии определяемых компонентов. Однако, постоянное развитие аналитической химии, разработка новых концепций и принципов химического анализа требуют более точного и селективного определения различных аналитов. Одним из способов улучшения указанных характеристик ионохроматографических методик является выбор способа детектирования.

В настоящей работе приведена сравнительная характеристика двух детекторов – кондуктометрического и диодно-матричного. Диодно-матричный спектрофотометрический детектор является универсальным детектором (UV/Vis) с функцией многоволнового детектирования. Он проводит регистрацию полного спектра проходящего через детектор элюата в каждой точке на хроматограмме, формируя таким образом трехмерный спектр поглощения пробы. В работе использовали хроматограф Shimadzu LC-20ADsp с двухканальной системой детектирования. В состав модельных смесей анионов включены оксоанионы хлора (ClO_2^- , ClO_3^-) и азота (NO_2^- , NO_3^-), а также некоторые «матричные» анионы (F^- , Cl^- , SO_4^{2-}). Растворы элюента, модельных смесей, а также вспомогательных реактивов приготовлены с использованием деионизованной воды. Аналитическая колонка размером 4*150 мм содержала центрально-привитой анионит «Канк-Аст» в ОН⁻-форме. Установлено, что применение подавляющей колонки затрудняет интерпретацию полученного трехмерного спектра поглощения пробы (нарушается геометрия пиков сильноудерживаемых компонентов), поэтому в работе применен одноколоночный вариант ионной хроматографии с малофоновым элюентом.

Основными критериями выбора конкретного способа детектирования являются состав пробы, природа аналитов, порядок их элюирования и соотношение концентраций. Полученные в ходе работы особенности регистрации некоторых ионов с применением двухканальной системы детектирования имеют важное значение для разработки методик анализа многокомпонентных проб неизвестного состава.

Соединения со структурой апатита – перспективная матрица для иммобилизации свинца.

Буланов Е.Н., Васильева А.А., Голицына О.Н.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: bulanoven@chem.unn.ru

Согласно Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) свинец - один из 10 химических веществ, вызывающих основную обеспокоенность с точки зрения здоровья населения и требующих от государств-членов действий по защите трудящихся, детей и женщин детородного возраста [1]. Проблема загрязнения окружающей среды свинцом, его негативного воздействия на организм людей и животных заслуживает особого внимания, из-за его токсичности даже в небольших количествах: оказывает острое и хроническое воздействие на кроветворную, нервную, пищеварительную, выделительные системы.

Соединения со структурой апатита могут быть рекомендованы в качестве материала для связывания токсичного свинца благодаря своей способности образовывать прочные фосфатно-металлические связи [2]. В последние годы известный под торговой маркой ApatiteP™ биогенный гидроксипатит ($\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$, $x < 1$), полученный из сушеных рыбных костей, нашел выгодное применение в качестве реактивного материала в системе проницаемых реакционных барьеров для эффективного удаления свинца и других токсичных двухвалентных металлов из грунтовых вод.

В настоящей работе твердофазным методом было синтезировано апатитоподобное соединения вида $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$, которое может быть рекомендовано в качестве матрицы для иммобилизации токсичного свинца, чье содержание свинца по массе составляет 78,6 %. Для уточнения кристаллической структуры был использован метод Ритвельда, который показал, что полученный монофазный продукт желтого цвета кристаллизовался в структурном типе апатита пр.гр. $R\bar{6}_3/m$ с параметрами ячейки a (Å) = 9.78768, c (Å) = 7.31099 и объемом ячейки $V(\text{Å}^3) = 606.550$. Индивидуальность фаз полученных соединений контролировали на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Получение керамического образца, изучение его физико-механических свойств и химической устойчивости имеет теоретический и практический интерес для экологии и здоровья человека.

Исследование проводилось при финансовой поддержке по государственному заданию в Научно-исследовательской лаборатории «Химия природных соединений и их синтетических аналогов» Научно-образовательного центра «Техноплатформа 2035» (проект № FSWR-2021-014).

Список литературы

[1] Отравление свинцом: ВОЗ. <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>

Влияние режима синтеза оксида железа на его структурные характеристики

Буслаева Е.С., Прозоров Д.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия**E-mail: evgeniabuslaeva6902@yandex.ru*

Многие химические реакции, лежащие в основе крупнотоннажных производств, протекают на катализаторах. В качестве примера можно привести реакции синтеза аммиака, конверсии природного газа, синтеза метанола и т.д. Основной проблемой при получении высококачественных катализаторов синтеза аммиака является синтез оксида железа с высокой площадью удельной поверхности и развитой структурой. Достигаются подобные характеристики различными методами, одним из которых является получение катализаторов из солей металлов прокаливанием.

Цель работы состояла в синтезе оксида железа с большой площадью удельной поверхности путем перевода металлического железа в соль, с дальнейшим термическим разложением. В результате работы было получено 5 образцов оксида железа с различной морфологией поверхности (Рис. 1).

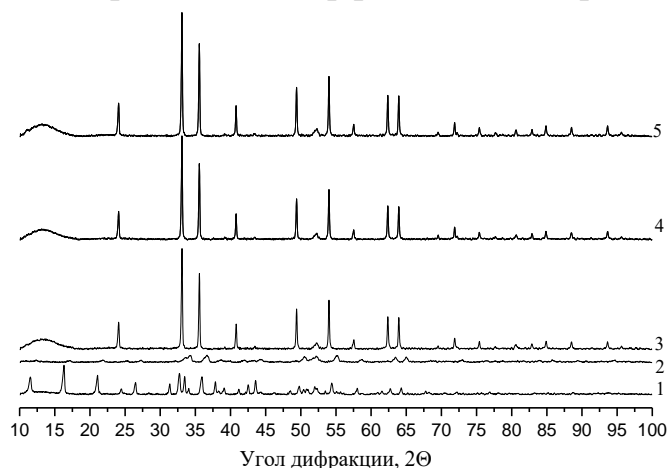


Рис.1. Рентгенограммы синтезированных образцов оксида железа с различной температурой прокаливания, где: 1 – 200 °С; 2 – 350 °С; 3 – 450 °С; 4 – 550 °С; 5 – 700 °С.

Образцы оксида железа растворялись в концентрированной соляной кислоте. Далее получившиеся растворы прокаливали при разных температурах. Температуры варьировались в пределах от 200 до 700 °С. С повышением температуры прокаливания образцы становились более аморфными до температуры 350 °С, а далее происходило резкое увеличение кристалличности.

Кроме того, в процессе прокаливания наблюдалось изменение процентного содержания остаточного хлора с 12 до 0,2 процентов, что подтверждается анализом представленных рентгенограмм. Морфология и текстурные свойства поверхности исследовались с помощью растровой электронной микроскопией и рентгеновским энергодисперсионным анализом, методом низкотемпературной адсорбции газа.

Синтез и исследование полиядерных 3d-4f гетерометаллических комплексов РЗЭ и Ni с серином

Быкова С.К.¹, Саварец А.Р.^{2,3}, Семешкина Д.Д.², Долженко В.Д.²

¹Российского химико-технологического

университета имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: s.k.bykova@gmail.com

Для современной технологической промышленности важной является задача разделения редкоземельных элементов (РЗЭ), так как они применяются в электронике и при производстве лазерных материалов, а экстракционные методы, используемые в настоящее время, имеют низкую эффективность.

Ранее показано, что различные РЗЭ образуют гетерометаллические катионы с никелем и аланином состава $[Ln\{Ni(Ala)_2\}_6]^{3+}$ (Ln – РЗЭ, Ala – аланин). Из-за того, что фрагмент $\{Ni(Ala)_2\}_6$ имеет жесткую структуру, такие соединения образуют только РЗЭ начала ряда (La–Sm). Целью данной работы является изучение подобных комплексов с L-серином.

Показано, что устойчивые катионные комплексы $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6]^{3+}$ образуются с Ln = La–Sm, которые могут быть выделены из раствора добавлением анионов небольшого размера, например, Cl⁻. Также показано, что эти катионы не образуют осадки с лантанид-содержащими анионами.

Получена серия соединений $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6](X)_3 \cdot n(MeOH)$ (Ln = La–Sm, Ser – L-серин, X = PF₆⁻, Cl⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻) путём осаждения катиона $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6]^{3+}$ из метанольного раствора. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК, ЭСП, РСА, РФА (рис. 1), ICP-MS. Продемонстрирована возможность группового разделения РЗЭ: к метанольному раствору смеси хлоридов РЗЭ добавляли избыток серината никеля, затем добавляли хлорид аммония. Из рис. 2 видно, что раствор над осадком не содержит элементов начала ряда (La–Nd).

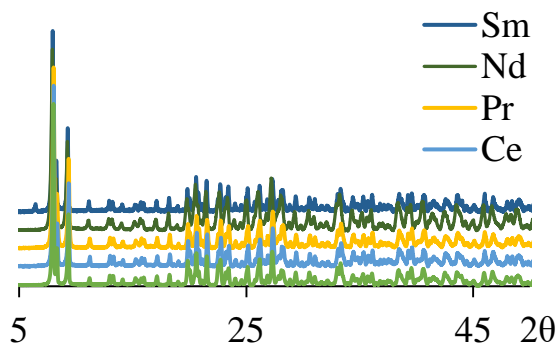


Рис. 1. Рентгенограммы $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6](Cl)_3$

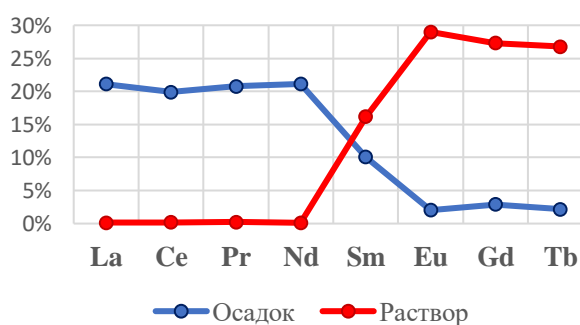


Рис. 2 Доля элементов в осадке и растворе

Синтез и исследование спектрально-флуоресцентных свойств фталоцианинатов цинка и магния, содержащих фенилазогруппы

Бычкова А.Н., Казарян К.Ю., Шишлова А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com

Одним из перспективных направлений дизайна фталоцианиновых макроциклов является функционализация периферии дополнительным хромофорным фрагментом. Введение красителей позволяет расширить диапазон поглощения, что дает возможность использования фталоцианинов в качестве фотоактивных веществ, в том числе в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Целью данной работы было получение и исследование спектральных свойств тетра-4-(2'-фенилазо-4'-бромфенокси)- и тетра-4-(2'-метоксифенилазо-4'-бромфенокси)фталоцианинов цинка и магния. С привлечением реакций диазотирования и азосочетания были получены соответствующие фенолы-азокрасители, которые в дальнейшем использовались для нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитрофтalonитриле в синтезе замещенных фталонитрилов. Синтез металлокомплексов осуществляли темплатной конденсацией соответствующего фталонитрила с ацетатом цинка или магния при 190 °С. (схема 1).

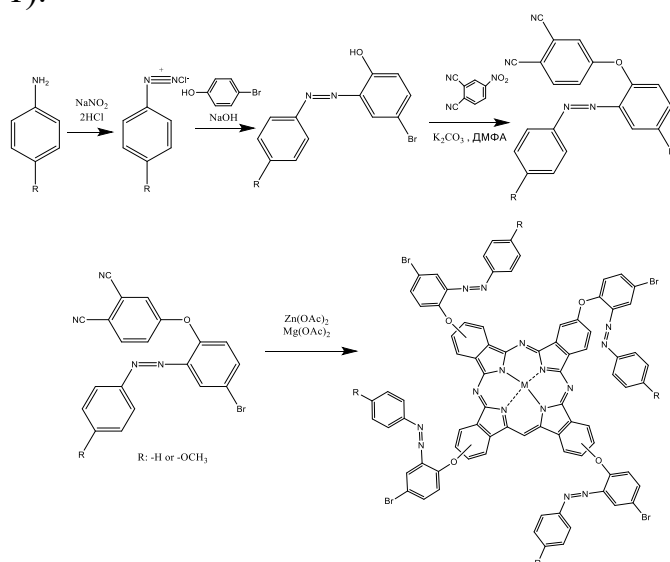


Схема 1.

Индивидуальность полученных продуктов осуществляли современными физико-химическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-23-00831 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Искусственные нейронные сети в решении прикладных задач: матрица для иммобилизации радиоактивного изотопа йода ^{129}I

Васильева А.А., Буланов Е.Н., Шварёва А.Г.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: vasileva_anastasia_94@list.ru

Решение прикладных задач с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС) приобрело значительный интерес и развитие в современном обществе. ИНС начали успешно применяться в химии благодаря своей способности обучаться, объединять и обобщать колоссальный объем информации. Определение зависимости между структурой и свойствами соединений открывает огромные перспективы в решении одной из главных задач химии – целенаправленной разработке и синтезу новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами. Однако основная сложность заключается в том, что использование ИНС не приводит к практически важным результатам без опоры на накопленный химический опыт. Использование ИНС продемонстрировали (*Hartnett et al*) и (*Wang et al*) [1,2] для прогнозирования новых матриц со структурой апатита для иммобилизации радиоактивного изотопа йода ^{129}I . Эта структура интересна тем, что имеет подходящий размер канала для включения большого иона йода в решетку. Попадающий в экосистему ^{129}I является серьезной проблемой для экологии и здоровья человека.

В настоящей работе был проведен мокрый синтез предсказанных и стабильных, с точки зрения ИНС, соединений со структурой апатита вида $\text{A}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{I}_2$: $\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$. Варьирование таких параметров синтеза, как скорость добавления прекурсоров, температура отжига, использование различных источников фосфат-ионов, добавление избытка йодид-ионов привел к получению конечного продукта лишь мелкодисперсного свинцового фосфат-йодапатита $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{I}_2$, кристаллизовавшегося в гексагональной сингонии с пр.гр. $\text{P6}_3/m$ с параметрами ячейки $a=9,894\pm 0.002 \text{ \AA}$; $c=7,433\pm 0.001 \text{ \AA}$; $V=630,077\pm 0,344 \text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с литературными данными. Фазовый состав полученных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 с использованием кристаллографической базы данных JCPDS-ICDD PDF-2 Release 2004, программного обеспечения Phasax2.0, KRIST, а также оригинальной литературы.

Список литературы

- [1] Hartnett T.Q., Ayyasamy M.V., Balachandran P.V. // MRS communications.2019. V.9. P.882-890. DOI 10.1557/mrc.2019.103
[2] Wang J. // Frontiers in Earth Science. 2015. V. 3. doi:10.3389/feart.2015.00020

Синтез и электронное строение фотокатализатора CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆/SnO₂

Ганов А.С., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: sasha.ganov@mail.ru

Соединения, принадлежащие к структурному типу β-пирохлора AB₂O₆, представляют большой интерес, так как они проявляют различные полезные свойства, наиболее перспективным среди которых в настоящее время является фотокаталитическая активность. Соединение CsW₂O₆ является широкозонным полупроводником при нормальных условиях, однако ряд модификаций в структуре приводит к изменению электронного строения и появлению фотокаталитических свойств (например, у CsTaWO₆ и CsTi_{0.5}W_{1.5}O₆) [1].

В данной работе часть атомов W в CsW₂O₆ замещена на Sn⁴⁺ методом гидротермального синтеза. Исследование методами рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа показали, что, независимо от исходного соотношения Sn:W, формируется соединение с составом CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆ и кубической сингонией с пр.гр. *Fd-3m*, содержащее около 0.5 масс% примеси SnO₂. Расчет параметров элементарной ячейки синтезированных в одинаковых условиях CsW₂O₆ (*a* = 10.1679(4) Å) и CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆ (*a* = 10.1329(4) Å) подтвердил частичное внедрение Sn⁴⁺ в структуру β-пирохлора.

Исследование электронного строения CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆/SnO₂ показало сужение ширины запрещенной зоны до 3.11 эВ по сравнению с исходным CsW₂O₆ (~ 4 эВ). Кроме того, присутствие примеси SnO₂ (E_g = 2.55 эВ) смещает поглощение системы в видимую область спектра. Положения E_v и E_c для CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆/SnO₂ получены теоретическим расчетом для водной среды и являются оптимальными как для процесса разложения воды, так и для окисления органических соединений.

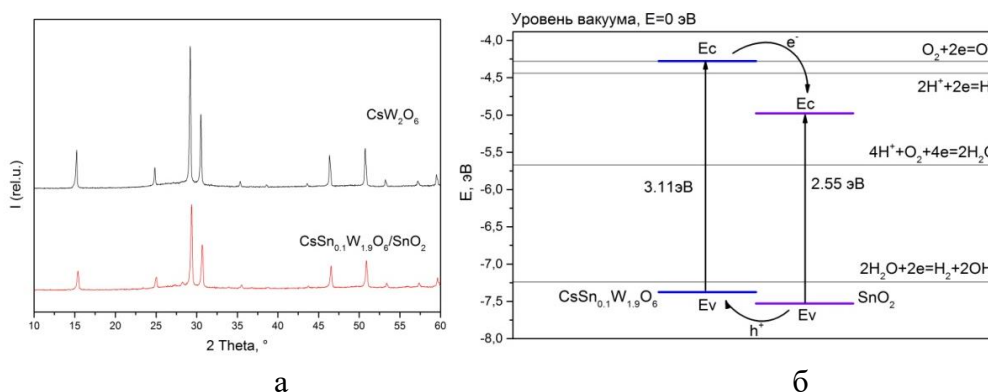


Рис.1. РФА соединений CsW₂O₆ и CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆/SnO₂ (а) и электронное строение CsSn_{0.1}W_{1.9}O₆/SnO₂ (б)

Список литературы

[1] Nakamura R., Takegami D., Melendez-Sans A. // Phys. Rev. B. 2022. V.106. P. 195104.

Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов алюминия и цинка

Горбунова А.Ю., Тронов А.П., Толчев А.В.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: drakonanyta2000@mail.ru

В настоящее время актуален поиск новых сорбционных материалов и расширение областей их практического применения. В последнее десятилетие привлекает повышенный интерес применение слоистых двойных гидроксидов (СДГ).

Целью данного исследования является изучение сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов Zn-Al-NO₃-СДГ.

Образцы Zn-Al-NO₃-СДГ с различным соотношением Zn и Al (Zn²⁺/Al³⁺=1/1, Zn²⁺/Al³⁺=2/1, Zn²⁺/Al³⁺=3/1) были синтезированы методом соосаждения.

Структуру полученных соединений подтверждали методом рентгенографии. Анализ рентгенограмм говорил о формировании структур слоистого двойного гидроксида цинка и алюминия, что согласуется с литературными данными [1].

Изучение хемосорбции конденсированного азота при 0° С проводили в U-образном реакторе на приборе Micromeritics ASAP 2020. Перед измерением хемосорбции все образцы вакуумировали (10⁻⁶ мм рт. ст.) в течение 2 ч. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Образец	Уд. поверхность, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
Zn ²⁺ /Al ³⁺ =1/1	42.6	0.0187	0.0118
Zn ²⁺ /Al ³⁺ =2/1	21.0	0.0146	0.0053
Zn ²⁺ /Al ³⁺ =3/1	13.6	0.0519	0.0034

Для образца Zn²⁺/Al³⁺=3/1 удельная площадь поверхности, объем мезопор и микропор составили 13.6 м²/г, 0.0519 и 0.0034 см³/г, соответственно. Образец Zn²⁺/Al³⁺=2/1 обладает более лучшими поровыми характеристиками, так, площадь поверхности увеличилась и составила 21.0 м²/г, объем мезо- и микропор составили 0.0146 и 0.0053 см³/г соответственно. Образцы, синтезированные при мольном соотношении Zn²⁺/Al³⁺=1/1 характеризуются более высокими значениями поровых характеристик, так удельная площадь поверхности, объем мезопор и микропор составили 42.6 м²/г, 0.0187 и 0.0118 см³/г соответственно.

Список литературы

[1] Salich E.Y., Abbas Z., Ali S.H., Hussein M.Z. // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. V. 2014. P. 1–6.

Определение общего мышьяка в рыбе и морепродуктах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. Модификация и оптимизация условий пробоподготовки и анализа.

Грачев С.А., Сарханова А.А., Пеньков Т.Д., Третьяков А.В.
 Всероссийский государственный центр качества и стандартизации
 лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия
 E-mail: Grachev_s.a.1992@mail.ru

Традиционно, для определения содержания мышьяка в пищевых продуктах используется метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТ-ААС). Пробоподготовка с использованием микроволнового разложения в азотной кислоте или ее смеси с пероксидом водорода не позволяет полностью разложить арсенобеталин, из-за чего органические компоненты удаляются из графитовой кюветы еще на этапе озоления, что приводит к заниженным результатам по сравнению с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [1]. ИСП-МС лишен данного недостатка ввиду чрезвычайно высокой температуры плазмы, но высокая стоимость метода ограничивает его применение.

В работе описывается методика, позволяющая получать достоверные данные по содержанию мышьяка в рыбе и морепродуктах с использованием ЭТ-ААС. Были внесены изменения в реакционную смесь, используемую для микроволнового разложения, а также оптимизирована температурная программа непосредственно анализа. Модифицированная методика позволяет полностью разложить находящийся в образце арсенобеталин и с использованием менее дорогостоящего и более распространенного оборудования ЭТ-ААС получать результат, сравнимый с данными, полученными при помощи ИСП-МС.

Табл. 1. Результаты определения общего мышьяка в рыбе и морепродуктах

Образец	Найдено, ИСП-МС [ГОСТ 34141-2017], мг/кг	Найдено, ЭТ-ААС [ГОСТ Р 53101-2008], мг/кг	Найдено, ЭТ-ААС (модиф.), мг/кг
Зубатка	46 ± 9	36 ± 9	49 ± 15
Палтус	112 ± 22	51 ± 12	109 ± 33
Краб	12 ± 2	10 ± 3	12 ± 4

Список литературы

[1] Zmoninski A.V., Llorente-Mirandes T., Daminc I.C.F., *et al.* // Talanta. 2015. Vol. 134. P.224-231.

Потенциометрический датчик для определения диклофенака

Гуди Е.Я.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: egudi@bk.ru*

В последнее время разрабатывается и выпускается на рынок все больше новых лекарственных средств. В связи с этим остается актуальной проблема расширения методов контроля качества препаратов.

Разработан диклофенак-селективный потенциометрический датчик на основе композиции электродноактивного вещества (ЭАВ): тетрадециламмония бромида с диклофенаком натрия. Для изготовления мембраны порошок поливинилхлорида растворяли в тетрагидрофуране, прибавляли ЭАВ и пластификатор. После перемешивания компонентов смесь оставляли для высушивания на воздухе на сутки. Из полученной пленки формировали мембрану датчика. Изучено влияние на аналитические характеристики ω (ЭАВ) (от 7 до 15%), природы и содержания пластификатора. Оптимальным в составе мембраны 12% ЭАВ, 50% дибутилфталата в качестве пластификатора. Оценена селективность датчика и PrO . $C_{мин} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Изготовлены датчики с жидкостным заполнением и твердоконтактные. Электрохимические и аналитические характеристики не отличаются.

Методом потенциометрического титрования определена константа ионизации диклофенака натрия [1] в водно-спиртовом растворе $pK=5,80$.

С изготовленным датчиком погрешность ионометрического определения диклофенака натрия в модельных растворах и лекарственных препаратах методом добавок не превышает 10%. Проверка правильности проведена методом потенциометрического титрования.

Список литературы

[1] Кобелева Т.А., Сичко А.И., Илиев К.И. Анализ местных анестетиков и натрия диклофенака в мягких лекарственных формах на титансодержащей основе: Монография. Минздрав России, Тюменский ГМУ. Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком», 2017. С. 65-67.

**Статистические закономерности распределения значений параметров
элементарных ячеек в кристаллографических базах данных**

Демидов Д.Н., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: iq-aloe@mail.ru

Кристаллохимики давно ищут закономерности в симметрических свойствах кристаллических структур, в том числе на основе статистики кристаллографических баз данных. При этом в основном исследуются пространственные группы, в то время как размер и форма элементарной ячейки остаются без внимания. Данная работа посвящена определению совместной плотности вероятности в пространстве параметров элементарной ячейки для неорганических соединений по статистике кристаллографической базы ICSD, а также кристаллохимической интерпретации полученных результатов.

Для сглаживания статистических данных рассматривали лишь ограниченное количество соединений, относящихся к одному структурному типу. При сборе статистики игнорировали условное и направленное исключительно на стандартизацию описания правило выбора порядка элементарных векторов на основе сравнения их длин. Вместо этого использовали все согласованные с остальными правилами наборы векторов.

Было установлено, что значения длин ортогональных независимых элементарных векторов ($a(c)$ и b моноклинной ячейки, a , b , c ромбической ячейки, $a(b)$ и c тетрагональной или гексагональной ячейки) можно с хорошей степенью точности считать статистически независимыми (модули коэффициентов корреляции Пирсона и Спирмена не превышают 0,08 и 0,13 соответственно). Совместная плотность распределения таких параметров равна произведению маргинальных плотностей. Для параметров триклинных ячеек и параметров моноклинной плоскости моноклинных ячеек разработана эмпирическая функция совместной плотности вероятности.

Наибольший интерес представляют найденные распределения для сингоний низшей категории, т.к. в этом случае меньше вклад отдельных кластеров ячеек, соответствующих близким структурным типам. Так, при анализе статистики по оксидам металлов обнаружили, что в одномерные плотности вероятности длин элементарных векторов до 8 Å основной вклад вносят широкие пики с максимумами, соответствующими длинам трансляций в кубической плотнейшей упаковке O^{2-} или удвоенному радиусу O^{2-} .

Полученные плотности вероятности также могут быть использованы для оценки вероятности элементарной ячейки при индексировании порошковых рентгенограмм методом Байесовской дихотомии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-2020-0039 в рамках базовой части государственного задания.

Исследование состояния уранофосфата и ураноарсената свинца в водных растворах

Денисова А.А., Ковалева Ю.Н., Нипрук О.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: denisova.anastasi98@mail.ru

Уранофосфаты и ураноарсенаты относятся к числу труднорастворимых соединений, многие из которых встречаются в природе в виде минералов. Данные соединения могут осаждаться при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду, тем самым, ограничивая миграцию радиоактивных элементов. В этой связи важным является исследование их поведения в водных растворах. В данной работе представлены результаты исследования состояния соединений состава $Pb(B^V UO_6)_2 \cdot 8H_2O$ ($B^V = P, As$) в водных растворах.

Установлено, что существенное влияние на состояние уранофосфата и ураноарсената свинца в водных растворах оказывает кислотность среды. Значение рН влияет на состав и строение соединений в равновесной твердой фазе, а также на концентрации и формы U (VI), P (V), As (V) и Pb (II) в водном растворе. Исследуемые соединения свинца сохраняют свою структуру в широком интервале рН от 1,8 до 10,2. За пределами интервала устойчивости структура исследуемых соединений разрушается, и в результате образуются иные соединения, состав которых напрямую зависит от кислотности водного раствора. В кислой среде уранофосфат и ураноарсенат в результате ионного обмена конвертируют в уранофосфорную или ураномышьяковую кислоты. В щелочной среде уранофосфат и ураноарсенат подвергаются полному разрушению с образованием труднорастворимых уранатов, при этом P (V) и As (V) полностью выщелачиваются из твердой фазы. Растворимость уранофосфата и ураноарсената свинца в области сохранения их структуры в интервале $1,8 < pH < 10,2$, изменяется на несколько порядков: от 10^{-6} моль/л в нейтральных растворах до 10^{-3} моль/л в кислых и щелочных средах.

Полученные экспериментальные данные использованы для создания количественных модели, описывающей физико-химическое состояние гетерогенных систем. При разработке модели учитывалось, что в рассматриваемых системах наряду с гетерогенным процессом перехода в раствор уранофосфата и ураноарсената свинца, устанавливаются гомогенные равновесия, в которых U (VI) и другие элементы участвуют в виде совокупности ионных и молекулярных форм. Предложенная модель позволяет вычислять константы равновесия соединений $Pb(B^V UO_6)_2 \cdot 8H_2O$ ($B^V = P, As$), термодинамические функции, рассчитывать диаграммы состояния U (VI), P(V), As (V) и Pb (II) в водном растворе и в твердой фазе, а также прогнозировать состояние данных соединений в различных условиях.

Спектрофотометрическое определение витаминов В₁, В₆, В₁₂ в модельных водных растворах

Джек Д.В.Р.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: *laylakinvy02@gmail.com*

Для анализа смеси витаминов В₁, В₆ и В₁₂, которые в таком сочетании часто содержатся в лекарственных препаратах и биологически активных добавках, применен метод спектрофотометрии без предварительного их разделения. Исследованы спектральные характеристики каждого из витаминов в водных растворах с различной концентрацией в диапазоне длин волн 190 - 800 нм. Спектры поглощения витаминов перекрываются и не изменяют своих максимумов поглощения с изменением концентраций. Максимумы поглощения витаминов наблюдаются как в ультрафиолетовой, так и в видимой части спектра. Спектрофотометрический метод анализа неразделенной смеси при наложении спектров поглощения компонентов можно проводить, применяя принцип аддитивности оптической плотности. При анализе модельных растворов витаминов В₁, В₆ и В₁₂ при совместном присутствии применен метод множественной линейной регрессии.

$$A(\lambda_i) = \mathcal{E}(B_1, \lambda_i) \times C(B_1) + \mathcal{E}(B_6, \lambda_i) \times C(B_6) + \mathcal{E}(B_{12}, \lambda_i) \times C(B_{12}),$$

где $A(\lambda_i)$ – оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны λ_i нм; $\mathcal{E}(B_1, \lambda_i)$, $\mathcal{E}(B_6, \lambda_i)$, $\mathcal{E}(B_{12}, \lambda_i)$ – молярные коэффициенты поглощения витаминов В₁, В₆ и В₁₂ в водном растворе при длине волны λ_i нм, соответственно; $C(B_1)$, $C(B_6)$ и $C(B_{12})$ – концентрации витаминов В₁, В₆ и В₁₂ в анализируемом растворе, моль/л.

В этом методе для более точного нахождения концентраций учитывают поглощение анализируемого раствора во всем спектральном диапазоне. Предварительно установлены молярные коэффициенты поглощения в интервале длин волн 190 – 600 нм по закону Бугера. Метод был реализован с использованием программного пакета Microsoft Excel.

Случайная погрешность определения витаминов В₁, В₆ и В₁₂ не превышает 10%.

Список литературы

[1] Pei C., Wayne W.R. // Anal Bioanal Chem. 2006. P. 2441-2448

Разделение и идентификация изомерных метилциклогексанолов на графитированной термической саже (ГТС) в условия газ-адсорбционной хроматографии

Дмитриев Д.Н.^{1,4}, Яшкин С.Н.^{2,4}, Светлов Д.А.^{3,4}, Яшкина Е.А.⁴

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

³Испытательная лаборатория по Самарской области ФГБУ "ЦЛАТИ по ПФО"

⁴Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, Россия
E-mail: ddn063@gmail.com

В настоящее время в практике аналитической химии для разделения сложных смесей органических веществ используют комбинацию капиллярной газожидкостной хроматографии на неполярных фазах и масс-спектрометрического детектирования. Однако данный метод не позволяет разделить и идентифицировать большую группу изомерных циклоалканов, что связано с близостью их величин удерживания и масс-спектрометрических характеристик. Хорошей альтернативой для разделения данных смесей являются графитоподобные адсорбенты, например, ГТС, химически и энергетически однородная плоская поверхность которой характеризуется высокой чувствительностью к геометрическому строению адсорбатов. Кроме того, важным достоинством использования графитоподобных адсорбентов является возможность предсказать порядок элюирования структурных изомеров адсорбатов, исходя из их геометрического и электронного строения, используя полуэмпирическую молекулярно-статистическую теорию адсорбции (ПЭМСТА).

В продолжении проводимых нами исследований, представляло интерес выполнить разделение синтетической смеси семи изомерных метилциклогексанолов, используя в качестве адсорбента ГТС. Анализ проводили на стеклянной колонке длиной 100 см и внутренним диаметром 1.2 мм, заполненной ГТС марки *Carbopack C HT (Supelco)* с диаметром частиц 60/80 mesh, массой 0.759 г и удельной поверхностью 10 м²/г в температурном интервале 353-423К, используя хроматограф «Хроматэк-Кристалл» с ПИД в изотермическом режиме в условиях предельно малого заполнения поверхности адсорбента молекулами анализируемых веществ. Анализ смеси показал, что из ожидаемых семи пиков, имеется только пять, что указывает на наличие не разделившихся изомеров. Идентификация отдельных изомеров была выполнена с помощью молекулярно-статических расчетов, что позволило установить порядок элюирования изомеров: 1-метилциклогексанол, *цис*-4-метилциклогексанол, *цис*-2-метилциклогексанол + *цис*-3-метилциклогексанол, *транс*-4-метилциклогексанол, *транс*-2-метилциклогексанол + *транс*-3-метилциклогексанол. Из экспериментальных данных дополнительно были определены индексы удерживания Ковача (ИУ) и основные термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) изомерных метилциклогексанолов на поверхности ГТС - константы Генри адсорбционного равновесия, мольные стандартные теплоты и энтропии адсорбции, а также оценены величины теплоемкости адсорбции. Установлены оптимальные условия разделения рассмотренных адсорбатов в условия газ-адсорбционной хроматографии на ГТС.

Проточное экстракционное устройство на основе вращающегося диска для автоматизированной пробоподготовки водный сред. Определение полициклических ароматических углеводородов в природных водах.

Должанская Т.Р., Шишов А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ChemSpb@yandex.ru

Экологический мониторинг природных вод наиболее эффективен в он-лайн режиме при наименьшем временном интервале от отбора пробы до получения аналитической информации. С этой точки зрения актуальной задачей современной аналитической химии является разработка автоматизированных и роботизированных аналитических устройств для непрерывного химического анализа природных объектов. При этом, с точки зрения массового анализа важным остается минимизации расхода, или полный отказ от использования токсичных органических растворителей на стадии пробоподготовки. В качестве альтернативы в последнее время в аналитической практике используются новый класс экологически безопасных растворителей – глубокие эвтектические растворители.

В данной работе впервые продемонстрированы аналитические возможности нового автоматизированного устройства пробоподготовки с вращающимся диском, модифицированным глубокими эвтектическими растворителем на основе природных соединений (природных терпеноидов и жирных спиртов). В качестве аналитической задачи была выбрана задача определение содержания полициклических ароматических углеводородов в природных водах.

Полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) называют многочисленную группу органических соединений с двумя или более конденсированными ароматическими кольцами. В связи с ростом промышленной деятельности степень загрязнения объектов окружающей среды ПАУ многократно возрастает. Одним из основных показателей токсичности полициклических ароматических углеводородов является их канцерогенность.

В данной работе предложено новое устройство для он-лайн концентрирования и определения ПАУ в природных водах. Для этого методом 3Д печати была изготовлена проточная ячейка, внутри которой находился инертный вращающийся диск, поверхность которого была модифицирована эвтектическим растворителем. ПАУ удерживались на данном диске при покачивании через устройство пробы воды и после элюирования их концентрация была определена методом ВЭЖХ-ФЛ. В ходе работы были изучены и оптимизированы такие параметры, как топология ячейки, гидродинамические параметры, такие как скорости и объемы пропускания пробы и элюенты, влияние природы материала диска и эвтектического растворителя. В оптимальных условиях были процедура позволяла определять одновременно 10 ПАУ с пределом обнаружения на уровне 1 мкг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда РФФ (22-73-10039). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» и «Исследование экстремальных состояний материалов и конструкций» СПбГУ.

Особенности фазового состава керамики, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания композиций на основе нанопорошка Si_3N_4 с добавкой $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Дрожилкин П.Д., Алексеева Л.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Болдин М.С.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: pddrozhilkin@yandex.ru

Исследован фазовый состав образцов керамики, полученных электроимпульсным плазменным спеканием порошковых смесей на основе нанодисперсного (<15 нм) порошка Si_3N_4 с добавками волокон $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Синтез порошковых смесей проводился методом Печини. В смеси добавлялись волокна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в количестве 0, 5, 10 и 15% масс. одновременно с 3% масс. спекающей добавки $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). В результате электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошковых смесей в вакууме были получены образцы керамики диаметром 8 мм и высотой 3-4 мм. Для ЭИПС использовали установку Dr. Sinter model SPS-625 при нагрузке – 70 МПа, со скоростью нагрева – $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ до окончания усадки образцов. Температура спекания керамики разного состава составила $1790 \pm 20^\circ\text{C}$. Плотность полученных образцов составила 90–96% от теоретической. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Экспериментально полученные дифрактограммы для двух образцов представлены на рис. 1.

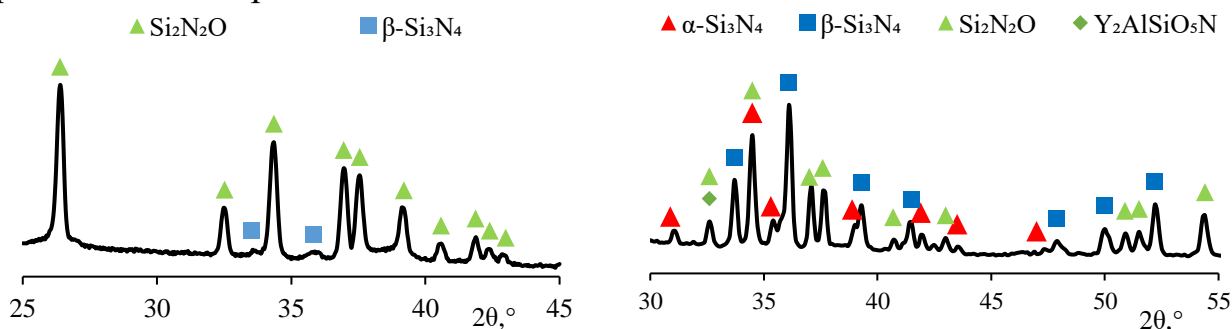


Рис. 1. Результаты РФА исследуемых образцов:
 0% масс. волокон (слева), 15% масс. волокон (справа)

Показано, что присутствие волокон $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в исходной порошковой смеси существенно влияет на фазовый состав керамики. При отсутствии в исходной шихте $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в процессе нагрева формируется фаза $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ с небольшим содержанием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. При добавлении волокон $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, образуются кристаллические фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и Y_2AlSiO_5 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №МК-4584.2021.1.3.

Поиск цитотоксических агентов в ряду разнолигандных комплексов Cu(II), Mn(II) и Zn(II) с тетразолсодержащими лигандами и производными 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина

Ермакова Е.А.^{1,2}, Голубева Ю.А.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной
медицины, Новосибирск, Россия

E-mail: ermakova2299@gmail.com

Онкологические заболевания беспокоят человечество не один десяток лет. В России в 2020 году данный диагноз был выставлен 3,9 млн человек. Химиотерапия остается одним из основных способов лечения данных заболеваний. У препаратов платины, таких как цисплатин, карбоплатин, есть ряд существенных побочных эффектов, поэтому поиск аналогов среди неплатиновых соединений, проявляющих выраженную цитотоксическую активность, является актуальной задачей.

Целью данной работы стало получение разнолигандных комплексов Cu(II), Mn(II) и Zn(II) с тетразолсодержащими лигандами и производными 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина. Полученные соединения охарактеризованы с помощью физико-химических методов исследования. Для ряда комплексов установлены молекулярная и кристаллическая структуры. Кроме того, для комплексов Cu(II) и Zn(II) исследована стабильность в водном растворе и фосфатно-солевом буфере с помощью оптической спектроскопии, а для растворов комплексов меди(II) измерена электропроводность. Цитотоксические свойства исследованы на трех линиях клеток человека: MCF-7 (клетки карциномы молочной железы), HepG-2 (клетки гепатокарциномы) и MRC-5 (нераковые клетки – фибробласты человека). Для соединений-лидеров изучена цитостатическая активность (рис. 1), а также рассчитан индекс селективности.

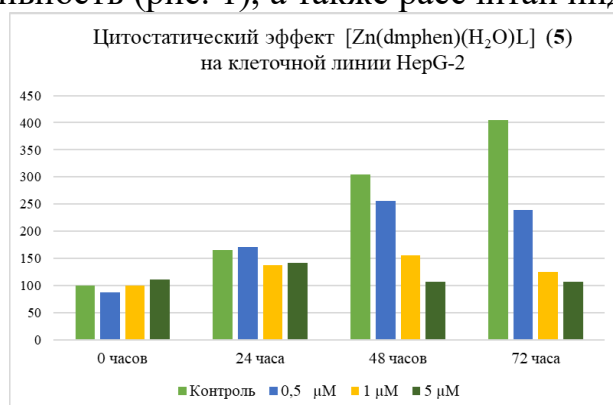


Рис. 4. Цитостатический эффект комплекса Zn(II) с 1Н-тетразол-5-уксусной кислотой и 4,7-диметилфенантролином на клетки HepG-2.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-10207).

Исследование сорбционных свойств Vi-207 на тонкослойных неорганических сорбентах на основе сульфида кадмия

Ермолаева В.Д., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: Lera4kaae@yandex.ru

Согласно п. 5.3.5 НРБ-99/2009 [1] при превышении суммарной альфа бета-активности Pb-210 является одним из приоритетных радионуклидов, значение дозового коэффициента которого составляет $6,9^{-4}$ мЗв/Бк. Несмотря на низкую энергию бета-излучения, Pb-210 вносит существенный вклад в дозу, получаемую человеком, в первую очередь за счет высокоэнергичных дочерних альфа- и бета-излучателей Po-210 и Bi-210 . Pb-210 является мягким бета-излучателем, который практически не регистрируется бета-радиометрами, поэтому наиболее часто радиометрическое измерение производится по его дочернему короткоживущему изотопу Bi-210 .

В связи с маленьким периодом полураспада Bi-210 ($T_{1/2}=5$ дней), изучали сорбцию изотопа Vi-207 ($T_{1/2}=32,9$ лет). Результаты прошлых работ показали, что при комнатной температуре степень сорбции, стремящаяся к единице, наблюдается лишь по истечении 32 дней, что не удовлетворяет нашим требованиям периода полураспада Bi-210 . Для этого была изучена сорбция Vi-207 на ТНС CdS-ПЭ при различной температуре. Полученная зависимость сорбции Vi-207 от температуры во времени представлена на рис.1.

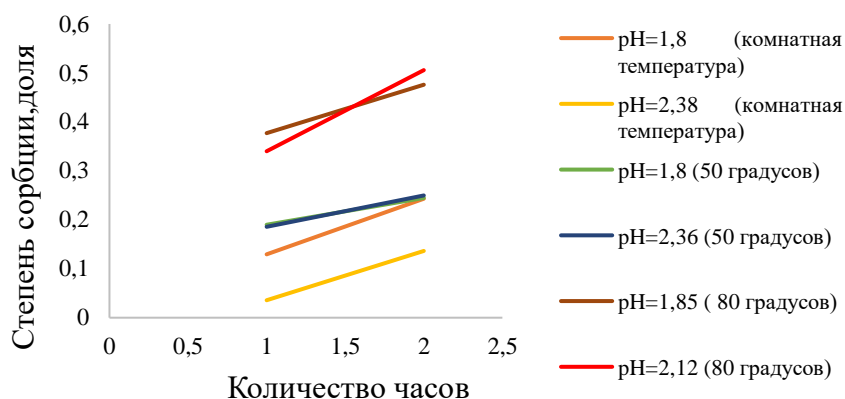


Рис.1. Зависимости степеней сорбции Vi-207 на ТНС CdS-ПЭ от времени при комнатной температуре, 50° и 80°

Исходя из рис.1 можно увидеть, что если проводить сорбцию Vi-207 при $t=80^\circ\text{C}$, то наблюдается увеличение степени сорбции в 2–2,5 раза и уже по истечении 2 часов она составляет больше 50%, что дает возможность в дальнейшем определять Pb-210 косвенно через Vi-210 .

Список литературы

[1] Нормы радиационной безопасности НРБ–99/2009. М.: Энергоатомиздат, 2010

Колориметрическое определение кальция в пищевых продуктах с использованием смартфона и предварительным концентрированием окрашенной формы аналита методом мицеллярной микроэкстракции

Жаворонок М.Ф.И., Почивалов А.С., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st087386@student.spbu.ru*

Сложный химический состав пищевых продуктов делает их прямой инструментальный анализ невозможным, поэтому необходимо включение стадии пробоподготовки, нацеленной на устранение матричных эффектов и концентрирование аналитов. В настоящее время существует общая тенденция миниатюризации химического анализа, которая подразумевает сокращение количества используемых реагентов с целью уменьшения негативного влияния на окружающую среду. В частности, к таким методам относится жидкостная микроэкстракция, которая позволяет обеспечить эффективное разделение и концентрирование целевых компонентов с применением микролитровых объемов экстрагентов [1]. Также, в последнее время для упрощения и удешевления колориметрического анализа активно используются цифровые устройства, позволяющие измерять цветометрические характеристики окрашенных образцов [2]. Сочетание данных подходов является перспективным для экспрессного и экологически безопасного анализа пищевых продуктов.

В настоящей работе предложен способ колориметрического определения кальция в молоке и молочных продуктах на основе RGB-модели с использованием смартфона. Для выделения и концентрирования аналита проводили мицеллярную микроэкстракцию окрашенного комплекса ионов кальция с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом из пробы пищевого продукта. В качестве амфифилов были изучены первичные н-алкиламины, а в качестве агентов коацервации – электролиты и полярные органические растворители, которые также могут обеспечить седиментацию молочных белков с целью устранения их мешающего влияния. Для регистрации цветометрических характеристик экстракта, связанных с концентрацией кальция в образце, получали его изображения в специальной камере с использованием смартфона. Разработанный способ был апробирован на реальных образцах пищевых продуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>

Список литературы

- [1] Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. С. 3.
[2] Шульц Э.В., Моногарова О.В., Осолок К.В. // Вестник Московского университета. 2019. Т. 60. С. 79-87.

Гидразон на основе витамина В₆ как флуоресцентный хемосенсор на ионы Al³⁺ в растворе

Завалишин М.Н., Никитин Г.А., Гамов Г.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: zavalishin00@gmail.com

Соли алюминия широко используются в промышленности, например, в качестве коагулянтов при очистке воды, крашении тканей, для получения квасцов и строительных материалов. Они обладают токсическим действием (намного меньшим, чем у тяжелых металлов), однако водорастворимые неорганические соединения алюминия могут оказывать вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать ионы Al³⁺ в растворе, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение структуры и сенсорных свойств на ионы Al³⁺ гидразона пиридоксаль-5-фосфата и пиразин-2-карбогидразида (**PLP-PRZ**).

Синтез гидразона был осуществлен в водно-этанольном растворе. Идентификация полученного соединения была проведена методами ¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Гидразон **PLP-PRZ** селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов Al³⁺ (рис.1) в растворе H₂O/DMCO (99:1 об. %).

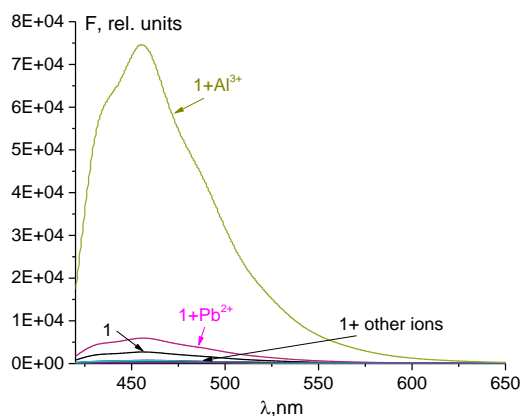


Рис. 1. Флуоресцентные спектры гидразона **PLP-PRZ** (50 μM) с различными катионами металлов (50 μM) в растворе H₂O/DMCO (99:1 об. %).

Предел обнаружения ионов Al³⁺ в растворе составляет 8 ppb. Хемосенсор успешно протестирован на определение ионов алюминия в дистиллированной, минеральной и речной воде.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009) и совета по грантам Президента РФ (проект № СП-1556.2021.4)

Расширение ЕСW-модели на объёмные кислоты и основания Льюиса, содержащие элементы 13-й и 15-й групп

Дойников Д.А., Завгородний А.С., Тимошкин А.Ю.
 Санкт-Петербургский государственный университет,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: a.zavgorodny@spbu.ru

Рассчитаны коэффициенты E и C в ЕСW-модели для 18 кислот Льюиса и 18 оснований Льюиса. Модель позволяет предсказывать энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с точностью ± 17 кДж/моль.

В работах [1,2] Драго предложил описание энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с помощью двух пар коэффициентов, приписываемых кислоте и основанию Льюиса соответственно. Так называемая ЕСW-модель выражается уравнением 1.

$$\Delta_{\text{diss}}H^{\circ}_{298} = E_A E_B + C_A C_B + W \quad [\text{ккал/моль}] \quad (1)$$

В работе рассмотрены донорно-акцепторные комплексы кислот Льюиса EH_3 , EF_3 , ECl_3 , EBr_3 , EMe_3 и $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al, Ga$) и оснований Льюиса $LB \cdot EH_2E'H_2$ ($LB = SMe_2, NMe_3$; $E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$) [3]. Для выбранных донорно-акцепторных комплексов коэффициент W принят равным 0. Подбор коэффициентов E_A , E_B , C_A , C_B осуществлялся с помощью алгоритма Пауэлла с целевой функцией 2.

$$f(E_{A1} \dots E_{An}, C_{A1} \dots C_{An}, E_{B1} \dots E_{Bn}, C_{B1} \dots C_{Bn}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sqrt{(\Delta H_{ij} - [E_{Ai} E_{Bj} + C_{Ai} C_{Bj}])^2} \quad (2)$$

Для полученных энергий диссоциации средняя абсолютная ошибка составила 4.8 кДж/моль, медианная ошибка 3.9 кДж/моль, стандартное отклонение 6.1 кДж/моль. Таким образом, модель позволяет предсказывать энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с точностью ± 17 кДж/моль.

Работа выполнена в рамках совместного гранта РФФ-DFG 21-43-04404. Авторы выражают благодарность ресурсному центру «Вычислительный Центр СПбГУ».

Список литературы

- [1] Drago R.S., Wayland B.B. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87, № 16. PP. 3571—3577.
 [2] Drago R.S., Vogel G.C., Needham T.E. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93, № 23. PP. 6014—6026.
 [3] Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Zavgorodnii A.S., Timoshkin A.Y. // J. Comput. Chem. 2022. DOI: 10.1002/jcc.26867.

Фазовое равновесие жидкость – пар в системе Ni(PF₃)₄ – примеси

Зими́на Д.М.¹, Трошин О.Ю.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: daria.m.zimina@yandex.ru

Тетраakis(трифторфосфин)никеля является перспективным веществом для получения высокочистого никеля. Это соединение применяется для осаждения никелевых пленок из газовой фазы и разделения стабильных изотопов ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶¹Ni, ⁶²Ni, ⁶⁴Ni с использованием метода центрифугирования [1]. Индивидуальные изотопы никеля чаще всего находят свое применение как стартовый материал в синтезе различных нуклидов. Стабильный изотоп ⁶²Ni применяется для получения радиоактивного изотопа ⁶³Ni, который используется для создания источников питания микроватной мощности, обеспечивающий длительный срок службы.

Для разделения изотопов и получения высокочистого никеля необходимо использовать прекурсоры с низким содержанием примесей. Имеются данные о примесном составе Ni(PF₃)₄ [2], однако в литературе информации о фазовом равновесии жидкость - пар систем Ni(PF₃)₄ – примеси не обнаружено. Поэтому оценка коэффициента распределения жидкость – пар этих системах является актуальной задачей для разработки методики очистки Ni(PF₃)₄.

Целью данной работы явилось изучение равновесия жидкость – пар в системах Ni(PF₃)₄ – примеси (углеводороды, галогениды, фосфин и галогенфосфины, генетические примеси фосфора и др.) расчетными и опытными методами. Проведена оценка значения коэффициента разделения жидкость – пар на основании закона Рауля, и потенциалов Леннарда-Джонса. Экспериментальное изучение равновесия жидкость – пар в системах на основе Ni(PF₃)₄ проводили методом статического уравнивания фаз. Определение состава паровой и жидкой фаз проводили методом хромато–масс-спектрометрии (Agilent 6890/5973N). Полученные расчетные и экспериментальные данные хорошо соответствуют.

Список литературы

- [1] Изотопы: свойства, получение, применение / ред. В.Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т 1. 600 с.
[2] Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г. и др. // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 3. С. 253 – 258.

Создание гибких фотоактивных мембран на основе нитевидных нанокристаллов и производных тетрафенилпорфирина

Ибрагимова А.А.¹, Коновалова Н.В.¹, Масталиева В.А.², Неплох В.В.^{2,3}

¹Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия

²Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sir.ar324@gmail.com

Силиконовые материалы на основе нитевидных нанокристаллов фосфида галлия способны к генерации второй гармоники. Благодаря этому явлению силиконовые мембраны удваивают частоту падающего излучения, что позволяет визуализировать инфракрасное излучение солнечного спектра (800–1400 нм) в видимую область (400 – 700 нм) [1]. Также описана способность нецентросимметричных порфиринов к генерации второй гармоники [2], поэтому в данной работе предложено иммобилизовать производные тетрафенилпорфирина в силиконовую мембрану.

Для этого синтезированы производные тетрафенилпорфирина: 5-(*para*-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (TRP-NO₂) и 5-(*para*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (TRP-NH₂) и выбраны образцы нитевидных нанокристаллов: S491 (25 мкм – GaAs) и S561 (18 мкм – GaPAs).

В первой серии опытов образцы нитевидных нанокристаллов инкапсулированы в полидиметилсилоксан с диспергированными порфиринами, во второй серии – порфирины нанесены на поверхность образцов нанокристаллов и затем инкапсулированы в полидиметилсилоксан.

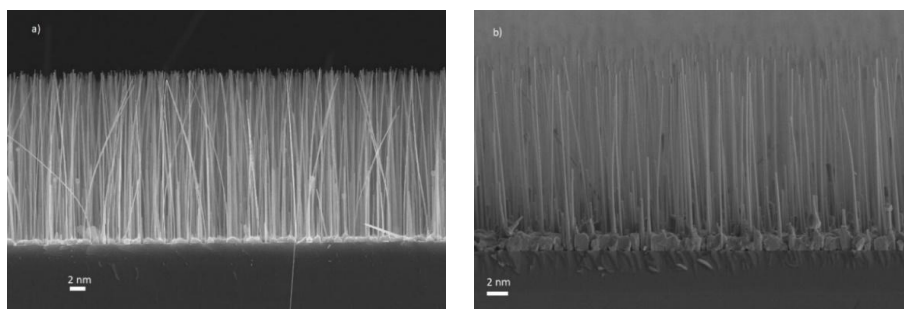


Рис. 1. РЭМ-изображение образцов: а) S491 (GaAs - 25 мкм) б) S561 (GaPAs – 18 мкм)

По предварительным данным силиконовые мембраны с производными тетрафенилпорфирина способны к генерации второй гармоники. Измерения проведены на фемтосекундном лазере с длиной волны 1010 нм и мощностью 5-10 мВт, при этом наблюдалось однородное свечение при 490–510 нм.

Список литературы

- [1] Fedorov V.V., *et al.* // ACS nano. 2020. V. 14. P. 10624–10632.
[2] Khadria A., *et al.* // iScience. 2018. V. 6. P. 153–163.

Газохроматографический анализ и идентификация сложных эфиров пентаэритрита

Иванова Ю.Ф., Емельянов В.В., Леванова С.В., Шакун В.А., Красных Е.Л.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: vaewa.yu@yandex.ru

Сложные тетраэфиры пентаэритрита являются широко востребованными продуктами, нашедшими применение в качестве базовой основы смазочных материалов V поколения и пластифицирующих композиций. Основной промышленный метод получения сложных эфиров полиолов – этерификация соответствующих спиртов различными карбоновыми кислотами и (или) их смесями в условиях кислотного катализа. Анализ пентаэритрита, целевых и промежуточных продуктов этерификации сильно затруднен, ввиду достаточно высокой сродственности промежуточных продуктов и их различной растворимости в органических растворителях.

Информация о методах обработки результатов анализа отсутствует или имеет высокий уровень отклонений (до 30%). [1,2]

В нашей работе описывается вариант газохроматографического анализа продуктов этерификации пентаэритрита кислотами C₄-C₇ нормального и изоостроения на неполярной неподвижной фазе DB-1 с использованием пламенно-ионизационного детектора. Реакционные смеси растворяли в N-метилпирролидоне с последующим внесением n-алканов (в качестве стандарта) с предварительной калибровкой по пентаэритриту и целевым продуктам. Калибровочные коэффициенты для промежуточных продуктов реакции – моно-, ди-, триэфиров пентаэритрита определяли исходя из предположения об аддитивном вкладе кислотного фрагмента в молекулу пентаэритрита; погрешность определения не превышала 3-5%.

Идентификация эфиров выполнена с использованием ГХ-МС и ИК-спектроскопии. Установлено, что для серии масс-спектров характерно отсутствие молекулярного иона, связанное с быстрым отщеплением воды; рост интенсивности фрагментов $[M^{+}-C_nH_{2n-1}O_2]^+$ и $[M^{+}-C_nH_{2n-1}O_2^-; -C_nH_{2n-2}O]^+$ с увеличением числа атомов углерода в карбоновой кислоте, от C₄ к C₇, а также 100% величина относительной интенсивности иона C_nH_{2n-1}O⁺ для всех рассматриваемых соединений (за исключением тетрапивалата, в масс-спектрах которого данная интенсивность ослаблена по причине разветвлений в структуре остатка карбоновой кислоты, при которых происходит разрыв C-C-связей с интенсивным выбросом алкильных карбокатионов C₄H₉⁺).

Список литературы

- [1] Касимова Р.А., Васянин А.Н. // Современные аспекты химии: материалы VI молодежной школы-конференции. 2019. С. 19-20
[2] Nor F. I., Yunus R., Abidin Z.Z., et al. // Indones. J. Chem. 2020. V.20. №.4. P. 887-898

Координационные полиэдры NC_n и NC_nN_m в структурах кристалловКаддик П.П.¹, Карасев М.О.¹, Пушкин Д.В.¹, Карасева И.Н.²¹Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, Самара, Россия²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: maxkarasev@inbox.ru

Азотсодержащие соединения играют исключительно важную роль в современной органической химии, поэтому выявление основных стереохимических особенностей азота в структурах, содержащих в своем составе связи N–N и N–C, является актуальной задачей кристаллохимии. Кристаллохимический анализ 5603 азотсодержащих соединений состава $C_xH_yN_z$ (x, y, z – стехиометрические коэффициенты), включающих 13814 комплексов состава NC_nN_m ($n = 0-4, m = 0-4$), проводился с использованием метода пересекающихся сфер и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД). В качестве примера на рис. 1 представлен ПВД атома N в структуре триметиламина (RefCode CEKGU04).

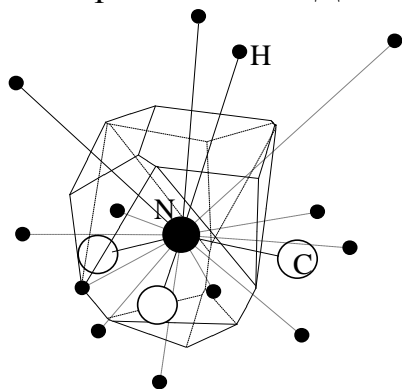


Рис. 1. ПВД атома азота в структуре триметиламина.

Согласно полученным данным, атомы азота проявляют координационные числа (КЧ) от 1 до 4, при этом на долю одно-, двух-, трех- и тетракоординированных атомов азота приходится 17.5, 53.6, 28.8 и 0.2% соответственно. Независимо от КЧ атома азота, формы и симметрии его ПВД, валентные и невалентные взаимодействия описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний:

$$\Omega(N-C) = 36.72(6) - 10.10(2) \cdot d(N-C) \quad (1)$$

$$\Omega(N-N) = 33.6(2) - 9.88(7) \cdot d(N-N) \quad (2)$$

с коэффициентами корреляции -0.864 и -0.801 соответственно для уравнения (1) и (2). Значения объема ПВД атомов N практически не зависят от природы координированных атомов, например в ряду $NN_3-NN_2C-NNC_2-NC_3$ величина объема ПВД центрального атома принимает значения 6.9(3), 7.4(6), 7.5(6) и 7.4(6) Å³ соответственно. Безразмерный параметр второго момента инерции ПВД атомов N в изученной выборке изменяется в диапазоне от 0.086 до 0.136 (в среднем составляет 0.103(6)), что указывает на явно выраженный ковалентный характер связей N–C и N–N. Для количественной оценки нецентросимметричности окружения атомов N в структурах кристаллов использовали величину вектора смещения атома из центра тяжести его ПВД (D_A). Величина D_A в исследованной выборке меняется в диапазоне от 0 до 0.79 Å. Ненулевые значения вектора D_A обусловлены наличием у атома N стереоактивной неподеленной электронной пары в случае реализации координационных полиэдров состава $NC_{3-m}N_m$ ($m = 0-3$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

Сорбция урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания

Каёткин В.Е., Титова С.М., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: vadim.kaetkin@urfu.ru

В настоящее время ведутся работы по освоению уранового месторождения, которое характеризуется повышенной минерализацией. Традиционно для выделения урана из продуктивных растворов (ПР), полученных в ходе сернокислотного скважинного подземного выщелачивания (СПВ), используется метод анионного обмена. Однако, в ПР для данного месторождения прогнозируется повышенное содержание хлорид-ионов до 7-9 г/дм³, что приведет к затруднениям в переработке анионитами, применяемыми в промышленной технологии урана, из-за конкурентной сорбции хлорид-ионов и, впоследствии, снижения сорбционной емкости по урану. Одним из путей решения данной проблемы является выбор подходящего анионита для эффективного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов.

Целью данной работы являлось определение статической обменной емкости (СОЕ) по урану представленных ниже анионитов (табл. 1) при сорбции из ПР сернокислотного СПВ с повышенным содержанием хлорид-ионов. Сорбцию вели из ПР СПВ, содержащих, мг/дм³: U - 26,81; Al - 1340,69; Ca - 1388,99; Fe - 1172,00; Ti - 2,93; Mo - 1,87; Zr - 0,10; Th - 1,16; ΣРЗЭ - 32,99; H₂SO₄ - 5 г/дм³; Cl⁻ - 8,61 г/дм³. Сорбцию проводили при постоянном перемешивании на лабораторном шейкере с орбитальным ходом платформы. По результатам анализа маточного раствора после сорбции определили значение СОЕ анионитов по урану.

Таблица 1. Результаты эксперимента.

Марка анионита	Производитель	Структура анионита	Статическая обменная емкость, кг/т
VPA-G1	АО "Аксион-РДМ", Россия	Гелевая	31,42
VPA-2	АО "Аксион-РДМ", Россия	Макропористая	38,63
ВП-1Ап	Россия	Макропористая	9,88
ВП-1А	Россия	Макропористая	12,22
АТ-4ВП	ГП "Смолы", Россия	Макропористая	18,18
АМП	ГП "Смолы", Украина	Гелевая	11,97
URG-1	АО "Аксион-РДМ", Россия	Гелевая	7,60
АМП-П	ГП "Смолы", Россия	Макропористая	21,44
U-9	АО "Аксион-РДМ", Россия	Макропористая	35,61

Полученные значения СОЕ анионитов VPA-2 и U-9 достаточно высоки и указывают на то, что данные аниониты возможно применять для эффективной переработки сернокислых ПР СПВ урана с повышенным содержанием хлорид-ионов.

Синтез и характеристики высокопористых каркасных структур на основе железа (III)

Карасева А.А., Филиппов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: nk123987@mail.ru

Одной из важнейших задач, стоящих перед исследователями в настоящее время, является создание эффективных материалов для адсорбционных процессов. Большую роль при этом играет термическая и химическая стабильность получаемых веществ, а также простота их синтеза. Кроме того, важно точно контролировать морфологию и структуру пор новых адсорбентов [1].

В последние десятилетия внимание учёных привлек относительно новый класс синтетических сорбентов, описанный как металлорганические каркасные структуры (metal-organic frameworks – MOFs). Эти гибридные материалы обладают структурной жесткостью неорганических материалов и функциональной гибкостью органических. Благодаря своим свойствам они находят широкое применение в сорбции, катализе, медицине, разделении и хранении газов, а также в экологических целях. Однако известные на данный момент MOFs имеют низкую степень извлечения тяжёлых металлов и обладают длительным периодом установления адсорбционного равновесия в системе сорбент-раствор.

На сегодняшний день известен достаточно широкий спектр методов синтеза MOF. Среди наиболее эффективных можно выделить несколько – гидро(сульфо)термальный метод, синтез с помощью микроволн и метод прямого смешения [2].

Цель работы – разработка методик синтеза высокопористых каркасных структур на основе железа(III) и определение их основных параметров.

В ходе работы определены оптимальные условия получения высокопористых Fe-MOF. Получены изотермы адсорбции азота в порах Fe-MOF. В результате их обработки найдены параметры пористой структуры синтезированных материалов. Получена информация о составе и строении поверхностных слоёв Fe-MOF с помощью СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-РНФ-2-22).

Список литературы

[1] Kong X-J., Li J-R. // *Engineering*. 2021. V. 7. P. 1115–1139.

[2] Rasheed T., Ahmad A., Bilal M., *et al.* // *Chemosphere*. 2020. V. 259. P. 127369.

Модификация метода цифрового анализа с цвета в комбинации с селективной экстракцией и иерархической кластеризацией для анализа чернил синих ручек

Карпухин О.Р., Калиничев А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: olegg.karpuhinn@gmail.com

На сегодняшний день, в области технической экспертизы документов важной проблемой является классификация письменных артефактов. Существующие методы имеют высокую стоимость и сложны в реализации [1].

Ранее авторами был разработан метод, основанный на цифровом анализе цвета (DCA), селективной экстракции пишущих компонентов с бумажного носителя. Однако для данной методики необходимо использование трех одинаковых образцов, поэтому был предложен альтернативный подход к селективной экстракции, при последовательной обработке одного образца разными элюентами.

В рамках исследования, используя матрицу, состоящую из значений R,G,B, (рис. 1.A) полученных при помощи компьютерной обработки, до экстракции и после каждой следующей, для одного образца, в результате агломеративной кластеризации, можно провести классификацию ручек (рис. 1.B). Была проведена оценка влияния параметров силы нажима, температуры хранения, типа бумажного носителя.

Результаты данной работы несут практический и фундаментальный интерес. Авторы надеются, что в будущем получит развитие и будет использоваться в качестве альтернативы в рамках технической экспертизы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-00577

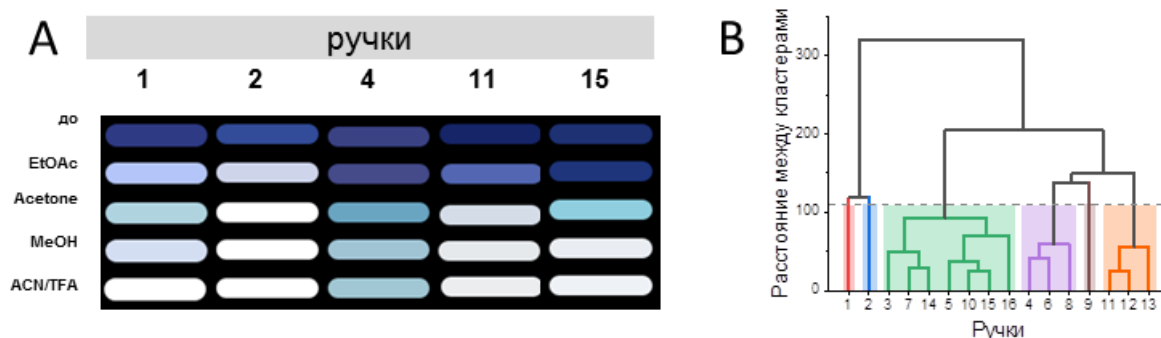


Рис. 1. А усредненный цвет штрихов чернил; В пример кластеризации 16 ручек с последовательным использованием 4 экстрагентов.

Список литературы

[1] Germinario G., et al. //Analytical and bioanalytical chemistry. 2018. V. 410. №. 3. P. 1079-1094.

Аналитическое исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах уранофосфатов щелочноземельных элементов

Ковалева Ю.Н., Нипрук О.В., Удалов И.Д.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: uliakovaleva675@gmail.ru

Изучаемые в данной работе уранофосфаты принадлежат к ряду соединений с общей формулой $M^k(УО_2 A_{n_m})_{k*} nH_2O$, где M^k – ионы щелочноземельных металлов – Ва и Sr, An – PO_4^{3-} . Эти соединения характеризуются высокой химической и термической устойчивостью и рассматриваются как возможные матрицы для иммобилизации радионуклидов. Поэтому изучение гетерогенных равновесий в растворах соединений урана, в частности уранофосфатов – это важная экологическая задача.

Целью работы являлось комплексное исследование уранофосфатов щелочноземельных элементов с целью определения закономерностей изменения их гидролитической устойчивости во всем ряду данных соединений. Экспериментальное исследование гидролитической устойчивости включало в себя два аспекта. В первую очередь, это установление области существования анализируемых соединений при контакте с водными растворами. Во-вторых, исследование свойств насыщенных водных растворов, включающее определение растворимости соединений при различных условиях.

Исследование гетерогенных равновесий с участием уранофосфатов щелочноземельных металлов невозможно без надёжных, воспроизводимых и высокочувствительных методик анализа водных растворов на содержание урана и фосфора, образующих структуру соединения. В процессе работы были применены фотометрические методики определения урана (VI), фосфора (V), бария (II) и стронция (II) в водных растворах ранее разработанные на кафедре и адаптированные к исследованным системам. Установлено, что уран (VI) и щелочноземельные элементы не мешают определению фосфора (V) способом, основанным на реакции восстановления фосфорномолибденовой гетерополиокислоты, в эквивалентных соотношениях. Для определения урана использовали краситель арсеназо III. Однако этот способ невозможно использовать для контроля за содержанием урана (VI) в насыщенных водных растворах, содержащих барий (II), стронций (II), в силу того, что эти элементы также образуют комплексы с арсеназо III. В этой связи для определения этих элементов использовали способ Фирордта, основанный на принципе аддитивности оптической плотности окрашенных растворов.

Применение данных методик позволило определить растворимость соединений урана состава $M(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ и установить влияние на эту величину кислотности среды. Установлено, что с уменьшением кислотности в интервале pH 2-7 растворимость уранофосфатов щелочноземельных элементов уменьшалась. В кислой среде она находилась на уровне концентраций 10^{-4} моль/л, а в нейтральных растворах уменьшалась до 10^{-6} моль/л.

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция эфиров фталевой кислоты

Ковальчук Я.А., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st088956@student.spbu.ru*

В современной аналитической химии особое внимание уделяют разработке методов пробоподготовки, соответствующих принципам “зеленой химии” [1]. В частности, особый интерес привлекают микроэкстракционные методы, позволяющие проводить пробоподготовку в микромасштабе, обеспечивая возможность радикального сокращения расходов экстрагентов и реагентов. К таким методам относится дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция [2], которая позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования. В этом направлении актуальной задачей является разработка экологически безопасных и биоразлагаемых экстракционных систем.

В данной работе предложен способ дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, основанный на диспергировании экстрагента (первичного спирта) в водной фазе в присутствии алкилполиглицозида в качестве диспергатора. Установлено, что при добавлении первичного спирта к изотропному водному раствору алкилполиглицозида наблюдается образование тонкодисперсной эмульсии, разрушение которой происходит при изменении ионной силы водной фазы. Предложенный способ применялся для выделения и концентрирования эфиров фталевой кислоты для их последующего хроматографического определения в продуктах для детского питания. В работе были установлены основные закономерности микроэкстракционного выделения целевых аналитов из водной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект № 21-13-00020).

Список литературы

- [1] Caballo C. // The Application of Green Solvents in Separation Processes. 2017. V. 1. P. 111–137.
[2] Saraji M., Boroujeni M.K. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. V. 406. P. 2027–2066.

**Тест-система для определения аскорбиновой кислоты в продуктах для
детского питания**

Кочеткова М.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: maria.kochetkova7@yandex.by*

Аскорбиновая кислота (витамин С) является водорастворимым витамином, который естественным образом присутствует в продуктах питания, а также широко используется в качестве пищевой добавки как антиоксидант. Данное вещество играет важную роль в различных биологических процессах: способствует устранению свободных радикалов, улучшает усвояемость железа, нормализует обмен веществ и повышает иммунитет. Однако повышенные содержания антиоксиданта приводят к аллергическим реакциям, особенно у детей. Поэтому контроль содержания аскорбиновой кислоты в продуктах для детского питания представляет собой важную аналитическую задачу.

В работе предложена тест-система для экспрессного определения аскорбиновой кислоты в пробах пищевых продуктов. Для проведения анализа используется полоска из полимерной мембраны с нанесенной на нее органической фазой, содержащей «желтую» форму фосфорномолибдованадиевой гетерополикислоты. При погружении тест-полоски в фазу пробы, содержащей аскорбиновую кислоту, происходит восстановление гетерополикислоты с образованием «синей» формы. Интенсивность окраски, полученной на тест-полоске, регистрируют с помощью камеры смартфона и обрабатывают изображение в специальном приложении. По интенсивности окраски, полученной в цветовой модели RGB, определяют содержание аскорбиновой кислоты в пробе. Способ отличается экспрессностью, простотой выполнения и низким пределом определения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>).

***In situ* образование эвтектических растворителей для инструментального анализа пищевых продуктов и биологических жидкостей**

Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: f.krehova@spbu.ru

Поиск и изучение новых экологически безопасных и избирательных экстракционных систем является актуальным направлением современной аналитической химии. К таким экстрагентам в последнее время относят «дизайнерские» экстрагенты – глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Данные растворители хорошо себя зарекомендовали при проведении различных вариантов жидкостной микроэкстракции в качестве растворителей-экстрагентов. В рамках данной работы предлагается усовершенствование подходов жидкостной микроэкстракции при использовании компонентов пробы или эвтектического растворителя для проведения *in situ* реакций для улучшения экстракционных характеристик подобных систем.

В данной работе была изучена и обоснована возможность образования ГЭР непосредственно в процессе пробоподготовки из прекурсоров, входящих в состав матриц анализируемых проб с последующим применением их в качестве экстрагентов в жидкостной микроэкстракции и среды для дериватизации и одновременной экстракции целевых аналитов.

Был предложен новый способ жидкостной микроэкстракции, который основан на *in situ* генерировании ГЭР из компонентов пробы непосредственно в процессе пробоподготовки. В ходе работы было установлено, что жирные кислоты, образующиеся при щелочном гидролизе триглицеридов пищевых продуктов могут выступать в качестве предшественников для образования *in situ* ГЭР. При этом щелочной гидролиз триглицеридов способствовал удалению жиров, оказывающих мешающее влияние на извлечение неполярных аналитов из сложных матриц пищевых продуктов. Этот подход был применен для микроэкстракции полициклических ароматических углеводов из проб сухого молока и пестицидов из проб арахисовой пасты.

Была представлена возможность одновременной дериватизации и экстракции полярных водорастворимых аналитов из пищевых продуктов и биологических жидкостей за счет образования окрашенных оснований Шиффа в ГЭР на основе 4-(диметиламино)бензальдегида и ванилина в качестве акцепторов водородной связи и тимола в качестве донора. Было подтверждено, что ванилин и 4-(диметиламино)бензальдегид в качестве предшественника ГЭР способствуют извлечению полярных аналитов из водной фазы за счет образования гидрофобных оснований Шиффа. Разработанный способ микроэкстракционного выделения лег в основу схемы определения мочевины в пробах сухого молока и сульфаниламидов в пробах мочи.

Работа поддержана грантом РФФ 22-73-10039. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.

Влияние калий содержащих прекурсоров на формирование и свойства фаз Диона-Якобсона

Крутая М.Д., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
E-mail: krutaam083@gmail.com

Фазы Диона-Якобсона – перспективные объекты для создания современных материалов, обладающих, в зависимости от катионного состава, различными электрофизическими свойствами: от диэлектриков до ионных проводников [1]. Новым направлением является исследование оптоэлектронных свойств этих фаз, и их использование в эффективных преобразователях солнечной энергии [2, 3]. Слоистая перовскитоподобная структура фаз Диона-Якобсона имеет общую формулу $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где целое число n определяет количество слоев октаэдров в перовскитных блоках, разделённых слоями катионов щелочных металлов A' . Такая кристаллическая структура является достаточно толерантной к ионным замещениям, и в позиции A' могут находиться катионы ЩЗМ от Li^+ до Cs^+ [4].

Целью настоящего исследования было изучение формирования фазы Диона-Якобсона состава $KBi_2Ni_2NbO_{10}$ ($n = 3$) в условиях твёрдофазного синтеза из исходной шихты различного состава. Во всех исходных смесях были использованы стехиометрические количества оксидов висмута(III), титана(IV) и ниобия(V). В качестве калий содержащих прекурсоров использовали нитрат и карбонат калия. Были изучены фазовые взаимодействия в смесях, содержащих как стехиометрические количества солей калия, так и их 50 % избыток.

Согласно данным рентгенодифракционных и ИК-спектроскопических исследований, сверхстехиометрическое содержание солей калия в исходной шихте способствует формированию слоистой перовскитоподобной фазы $KBi_2Ni_2NbO_{10}$ со структурой Диона-Якобсона. В смесях со стехиометрическим содержанием солей калия формируется преимущественно фаза твёрдого раствора на основе $Bi_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлорного типа. Полученные результаты связаны с потерями калия в ходе высокотемпературного ($1000^\circ C$) обжига смесей, которые компенсируются введением избыточного количества калий содержащего компонента в исходную шихту.

Список литературы

- [1] Osada M., Sasaki T. // Dalton Transactions. 2018. V. 47. PP. 2841-2851.
- [2] Mohanty P.P., Ahuja R., Chakraborty S. // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 29. PP. 292501.
- [3] Malouangou M.D., Yang Y., Zhang Y.J., *et al.* // Energy Technology. 2022. V. 10. № 5. PP. 2101155.
- [4] Syrov E.V., Krasheninnikova O.V., Knyazev A.V., *et al.* // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. V. 156. PP. 110184.

Рентгенофлуоресцентное определение Br, I, Mo, W, Cr в водных растворах

Куанчу Нжеуджи Н.И., Абражеев Р.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: Kouantchounathy@gmail.com

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко применяется при определении широкого круга элементов в твердых порошкообразных образцах, реже в растворах. Важнейшей проблемой, с которой приходится сталкиваться при анализе методом РФА, является матричный эффект, сила и знак которого существенно зависят от примесного состава пробы.

В данной работе исследованы возможности определения брома, йода, молибдена, вольфрама и хрома в водных растворах методом РФА.

На первом этапе оценили чувствительность анализа и диапазоны определяемых содержаний с помощью стандартных растворов солей названных элементов. По экспериментальным данным построили градуировочные графики при доступных на приборе характеристических линиях и рассчитали их уравнения. В интервале концентраций 10^{-1} - 10^{-5} моль/л относительная случайная погрешность составила около 1% для молибдена, вольфрама и хрома, для йода – около 6%. Предел обнаружения оценивали по утроенному стандартному отклонению холостого опыта, наименьшее значение достигнуто для молибдена – $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, наибольшее получено для йода – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В целом, погрешность и пределы обнаружения находятся в обратной корреляции со значением молярной массы определяемого элемента.

На втором этапе выполнили детальное исследование взаимного мешающего влияния брома и йода, а также молибдена и вольфрама на результаты определения друг друга. С помощью простого теста Стьюдента показали, что бром мешает сильнее, чем йод, а молибден – сильнее, чем вольфрам. Установили, что чем ниже концентрация, тем при большем избытке мешающего иона начинает проявляться матричный эффект.

С учетом выявленного мешающего влияния, анализ реальных объектов выполняли способом добавок вместо способа градуировочного графика. Определили содержание молибдена в препарате «Дуовит» и содержание брома и йода в морской соли. Результаты анализа «Дуовита» совпали с данными в аннотации на препарат, а данные анализа морской соли не противоречат имеющейся в доступных источниках информации.

Состояние гексаураната рубидия и цезия в насыщенных водных растворах

Куземко М.В., Бахметьев М.О., Нипрук О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: bronepoezdpicard@yandex.ru

Развитие атомной энергетики приводит к накоплению значительных количеств радиоактивных отходов. Для прогнозирования миграции урана техногенного происхождения необходимо получение нового научного знания о поведении форм связывания урана в водных растворах различного состава. Одной из вероятных форм связывания урана служат полученные ранее в нашем научном коллективе гидратированные гексауранаты рубидия и цезия. Рубидий и цезий образуются в процессе распада ядер урана и могут образовывать минералоподобные соединения при контакте с оксидами урана (VI).

В данной работе было исследовано поведение полученных ранее уранатов в водных растворах в широком интервале кислотности. Состав насыщенного раствора был установлен при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии и спектрофотометрии, равновесная донная фаза охарактеризована при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Установлено, что кислотность среды значительно влияет на поведение уранатов в водном растворе, определяя их растворимость и формы существования равновесных донных фаз. Зависимость растворимости исследуемых уранатов от рН среды имеет характерный для соединений урана (VI) параболический вид с минимумом в слабо-щелочной среде. Природа щелочного элемента влияет на растворимость в меньшей степени. В широком интервале значений рН раствора уранаты растворяются конгруэнтно, щелочной элемент и уран переходят в насыщенный раствор согласно стехиометрии состава. За пределами установленных кислотно-основных интервалов существования исследуемые соединения переходят в более устойчивые и менее растворимые в соответствующих условиях оксидные формы урана (VI).

Полученные экспериментальные данные о растворимости были использованы для создания физико-химической модели, количественно описывающей гетерогенную систему « $M^1_2U_6O_{19} \cdot nH_2O_{(ТВ)}$ – водный раствор». Для достоверного описания исследуемых систем предлагаемая модель включает в себя не только гетерогенный процесс растворения, но и гомогенные равновесия между различными ионно-молекулярными формами существования урана (VI) в растворе. Предлагаемая модель была использована для расчёта величин произведения растворимости труднорастворимых уранатов и для прогнозирования процессов растворения в зависимости от свойств раствора.

Синтез силикофосфатов типа $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$ ($A = Na, K, Rb, Cs, Li$)

Лапин А.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: wwwpeople9@gmail.com*

В настоящее время разработаны перспективные материалы на основе твердых растворов $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) со структурой NASICON, в которых Na, Zr и/или Si заменены изовалентными элементами [1, 2]. Основное применение этого типа материалов – твердый электролит в натрий-ионной аккумуляторной батарее. Пленки твердого электролита NASICON используются для ионоселективных электродов или газовых сенсорных устройств. Интересны возможности использования подобных твердых растворов в качестве экологически безопасных матричных материалов с высоким содержанием радионуклидов, в частности ^{137}Cs , который в ряде жидких радиоактивных отходов определяет более 90% активности. Золь-гель метод позволяет получить NASICON с большей однородностью и меньшим размером зерна при более низких температурах.

Цель работы – синтез силикофосфатов $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) золь-гель методом; изучение фазообразования, зависящего от состава прекурсора и условий обработки материала.

Образцы $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$ ($A = Na, K, Rb, Cs, Li$) синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов применяли реактивы марки "х. ч": $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ТЭОС, C_2H_5OH , $NH_4H_2PO_4$, $LiCl \cdot H_2O$, Na_2CO_3 , KNO_3 , $RbCl$, $CsCl$. На первом этапе смешивали раствор Zr^{4+} с $NH_4H_2PO_4$ и соответствующей солью щелочного металла. Следующий шаг – стабилизация ТЭОС этиловым спиртом в соотношении ТЭОС: $C_2H_5OH = 2:1$. Затем растворы сливают и переводят в золь, а затем в гель. Процесс гелеобразования протекал при температуре 95 °С в течение 6–12 часов. Затем полученные гели подвергали термообработке при 400, 600, 800, 900, 1000 °С до завершения синтеза. После каждой термообработки образцы диспергировали.

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически (рентгеновский дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000, $CuK\alpha$ -излучение, $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$, шаг сканирования 0.02°). По данным РФА образцы кристаллизуются в структурных типах: $Li_2Zr_2SiP_2O_{12} - Sc_2(WO_4)_3$; $Na_2Zr_2SiP_2O_{12} - NASICON$, $K_2Zr_2SiP_2O_{12}$, $Rb_2Zr_2SiP_2O_{12}$ и $Cs_2Zr_2SiP_2O_{12} - \text{лангбейнит}$.

Список литературы

- [1] Pet'kov V.I. // Rus. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 7. P. 606.
[2] Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N. // Solid State Ionics. 2021. V. 366-377. P. 115671.

Спектрально-флуоресцентные свойства диаксиальных комплексов тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина Sn(IV) с ксантоновыми красителями различной природы

Лихонина А.Е., Мамардашвили Н.Ж.

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

E-mail: talanovaanastasiya@mail.ru

Поиск и исследование новых соединений, обеспечивающих флуоресцентную диагностику и фотодинамическую терапию с возможностью контроля её эффективности, является актуальной задачей современной науки. Целью настоящей работы являлось получение *дигидроксид*-Sn(IV)-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина $\{\text{Sn}(\text{OH})_2\text{P}\}$ и его диаксиальных комплексов с ксантоновыми красителями различного строения (L1-флуоресцеин, L2-эозин, L3-эритрозин, L4-бенгальский розовый) и исследование их спектрально-флуоресцентных свойств.

Установлено, что для $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{P}$ характерен трехполосный спектр флуоресценции с максимумами в области 559, 593, 646 нм. Введение ксантоновых красителей L1-L4 вместо аксиальных OH-групп приводит к изменению типа спектра и делает полученные комплексы зависимыми от длины волны возбуждения. В целом, возбуждение триад на длине волны Sn-порфирина ($\lambda_{\text{возб}}=420$ нм) или на длине волны лиганда ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм) приводит к формированию спектра, характерного для возбуждаемого фрагмента. Однако, при возбуждении порфиринового звена комплексов $\text{Sn}(\text{L1})_2\text{P}$ - $\text{Sn}(\text{L4})$ полоса испускания соответствующих фрагментов L1-L4 также фиксируется, но с гипсохромным смещением и отличной от индивидуальных лигандов интенсивностью. Причем, вклад красителя во флуоресценцию соединения $\text{Sn}(\text{L4})_2$ наибольший, по сравнению с триадами $\text{SnP3}(\text{L1})_2$ - $\text{SnP3}(\text{L3})_2$. При возбуждении триады на длине волны красителя ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм) зафиксированы только полосы характерные их испусканию, но со смещением и с другой интенсивностью, по сравнению с индивидуальными L1- L4. Квантовый выход флуоресценции (ϕ_f) $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{P}$ при $\lambda_{\text{возб}}=420$ нм составляет 0.01. Для производных $\text{Sn}(\text{L1})_2\text{P}$ - $\text{Sn}(\text{L3})_2\text{P}$ значения ϕ_f уменьшаются в ~ 1.5-4.0 раза. И только для $\text{Sn}(\text{L4})_2\text{P}$ наблюдается рост флуоресценции (в ~ 2.5 раза), по сравнению с *дигидроксид*-Sn(IV)-порфирином.

Выявлено, что при возбуждении $\text{Sn}(\text{L1})_2\text{P}$ - $\text{Sn}(\text{L4})_2\text{P}$ на длине волны $\lambda_{\text{возб}}=450$ нм квантовый выход флуоресценции комплексов снижается, по сравнению с соответствующими ксантоновыми красителями L1-L4. Причем, наименьшее тушение флуоресценции, по сравнению с соответствующим красителем, наблюдается у комплекса $\text{Sn}(\text{L4})_2\text{P}$. Кроме того, для $\text{Sn}(\text{L4})_2\text{P}$ наблюдается наибольший, среди исследованных триад, квантовый выход флуоресценции ($\phi_f = 0.053$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018) с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Выделение борной кислоты из смесей с винной кислотой

Логинова С.М., Смирнова Я.М., Трошин О.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: cv.log.1503@gmail.com

Химический элемент бор в природе состоит из двух стабильных изотопов ^{10}B и ^{11}B , содержание которых соотносится как 1:4. Изотоп бора-10 обладает уникальным значением сечения захвата тепловых, быстрых нейтронов ($\sim 3.8 \cdot 10^3$ барн) поэтому он востребован в атомной энергетике в виде различных материалов (аморфный бор, карбид бора, пентаборат натрия, борная кислота) для регулирования или прекращения течения ядерных реакций и защиты от нейтронного излучения. Вследствие расширения применения в отечественной ядерной энергетике реакторов на быстрых нейтронах, применения новых видов топлива (РЕМИКС, МОКС, СНУП и др.) потребность в материалах на основе изотопно обогащенного бора-10 существенно возрастает. В промышленных масштабах разделение изотопов бора можно осуществить методом химического изотопного обмена и ректификацией галогенидов бора (трифторид бора, трихлорид бора), однако эти методы предполагают использование сложного аппаратного, методического оформления длительных процессов с участием опасных и химически активных веществ.

Перспективным направлением в области разделения изотопов бора является использование экстракционных систем типа «жидкость – жидкость», в которых используются растворы борной кислоты в воде и органическом растворителе [1]. Для увеличения коэффициента распределения бора между водой и органическим веществом и повышения эффективности процесса изотопного разделения в водный раствор борной кислоты добавляют винную кислоту (рацемическую смесь D- и L-изомеров), которая образует с борной кислотой комплексное соединение [2]. После изотопного обогащения возникает задача выделения концентрата изотопа бор-10 в виде индивидуального химического вещества для дальнейшего использования. Сведений об эффективных методиках разделения смеси борной и винной кислот в литературе нами обнаружено не было.

Целью данной работы является изучение возможности выделения соединений бора из комплексного соединения борной и винной кислот, которая используется на стадии разделения изотопов бора. В работе рассматриваются перспективные методы выделения бора из указанной смеси; приводятся и обсуждаются результаты опытов по выделению соединений бора различными методами.

Список литературы

[1] Иванов П.И., Курбатова М.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 85-87.

[2] Иванов П.И., Хорошилов А.В. // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 2. С. 276-280.

Структурное исследование фаз Руддлсдена-Поппера $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Sm_2Ti_3O_{10}$

Ломакин М.С., Крашенинникова О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: lomakin-michael@mail.ru

Одним из перспективных направлений в энергетике является аккумуляция солнечной энергии в химических источниках, например, фотокаталитическое разложение воды для получения водорода. Данное направление является многообещающим по причине неисчерпаемости солнечного излучения и экологической чистоты водородного топлива. В настоящее время нерешённой задачей является получение полупроводникового материала – фотокатализатора, одновременно удовлетворяющего множеству требований. В их число входит и оптимальная ширина запрещенной зоны, и эффективность разделения зарядов на поверхности материала. Рекомбинация зарядов может быть существенно снижена в некоторых слоистых соединениях, где разрешено только плоскостное движение зарядов. Такими соединениями являются представители семейства Руддлсдена-Поппера. Общую формулу можно записать в виде $A_{m+1}B_mX_{3m+1}$ или $AX(A'VX_3)$, где A, A' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, B – катионы переходного металла.

С помощью высокотемпературных твердофазных реакций были получены фазы состава $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Sm_2Ti_3O_{10}$ ($m = 3$). Для всех полученных соединений выполнено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. Установлено, что данные соединения имеют тетрагональную сингонию и кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$. Параметры элементарной ячейки Eu-содержащего образца больше, чем у аналогичного Sm-содержащего соединения. Было обнаружено, что рентгенограмма слоистого трититаната дикалия диевроприя при взаимодействии с влагой воздуха в течение 7 суток отличается от первоначальной: сдвиг первых рефлексов в малоугловую область и расщепление пиков при 24 градусах, свидетельствуют об образовании гидратированной фазы. Согласно литературным данным, при длительном контакте изоструктурных соединений с влажной атмосферой возможен ионный обмен катионов калия на протоны. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии также была изучена термическая устойчивость и содержание кристаллизационной воды в образцах. На основании этих исследований можно сделать вывод, что при взаимодействии образца с воздухом образуется смесь двух фаз - гидратированной фазы исходного соединения $K_2Eu_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ и частично замещенной гидратированной протонированной формы $H_xK_{2-x}Eu_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Разработка электрохимической тест-системы для определения модельных иммуноглобулинов

Логунова Д.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия*

E-mail: dvl14@tpu.ru

Создание электрохимических (э/х) иммуносенсоров на основе металлических меток является одним из актуальных направлений в электрохимии. Так в работе авторов [1], регистрация э/х сигнала от меченных конъюгатов $Ab@НЧАg$ осложнялась необходимостью предварительного растворения серебра конъюгатов в лунках планшета и переносом содержимого в э/х ячейку. Таким образом разработка э/х ячеек на основе титровального планшета для определения модельных иммуноглобулинов меченых наночастицами золота является актуальной задачей, поскольку позволит уменьшить погрешность определения антиген/антитело, удешевить и сократить время анализа.

Тестирование ячеек: инверсионная вольтамперометрия с линейная разверткой потенциала от -0,1 до 0,8 В со скоростью 40 мВ/с. Вспомогательный электрод и электрод сравнения: Pt и Ag/AgCl. Регистрация сигнала: потенциал накопления -0,6 В, время накопления 60 с. Фоновый электролит 1:1 0,1 М HNO_3 и 0,1 М KCl. Наглядные вольтамперограммы представлены на рисунке 1.

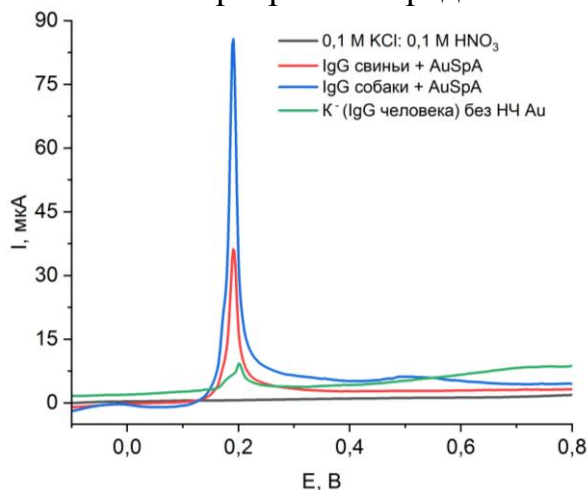


Рис. 1. Вольтамперограммы определения модельных иммуноглобулинов.

Анализируя полученные результаты, минимальный сигнал наблюдался от пробы не меченной НЧ Au. В дальнейшем после доработки такой планшет позволит одновременно определять несколько возбудителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ № 19-53-26001 и ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022

Список литературы

[1] Khristunova E., Varek J., Kratochvil B., *et al.* // Bioelectrochemistry. 2020. V. 135. P. 107576.

Синтез новых моноядерных комплексов платины(II) с лутидинами в качестве лигандов

Максимова А.Д., Нестеренко М.Ю., Макаревич Ю.Е., Якушев И.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: mr.albatroz@yandex.ru

Данная работа посвящена исследованию и синтезу ряда хорошо растворимых в воде и полярных растворителях монометаллических катионно-анионных комплексов платины (II), содержащих катион $[Pt(3,4-lut)_4]^{2+}$, а также в качестве противоионов: хлорид-анионы, анионы уксусной или трифторуксусной кислот.

На первом этапе синтеза образуются нерастворимые моноядерные комплексы *цис*-строения ($[Pt(3,4-lut)_2](Cl)_2$), дальнейшая обработка избытком лиганда позволяет получить хорошо растворимые хлоридные комплексы ($[Pt(3,4-lut)_4]Cl_2$), легко вступающие в реакции ионного обмена с ацетатом серебра и позволяющие с высоким выходом получать подобные ацетатные или трифторацетатные соединения.

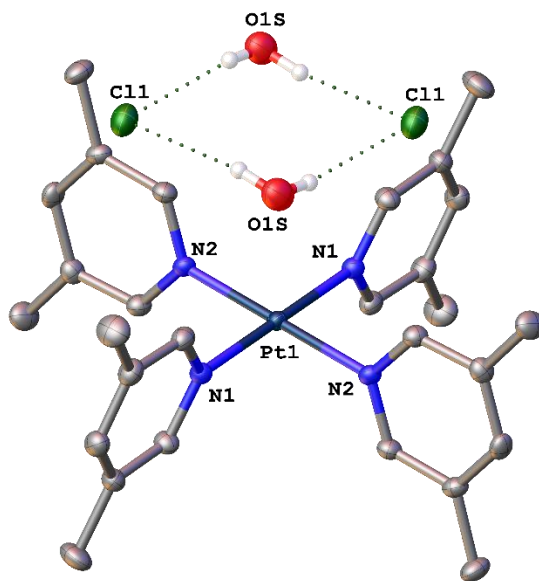


Рис. 1. Структура хлорида тетралутидинплатины

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

Список литературы

- [1] Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V., *et al.* // Mendeleev Communications. 2019. V. 29. N. 5. P. 489-491.
 [2] Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., P.V. Dorovatovskii P.V., *et al.* // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2022. V. 48. N. 12. P. 935–947 .

Хроматографическое определение акриламида в пищевых продуктах с предварительным выделением в глубокие эвтектические растворители

Маркова У.О., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ulya.markova.01@mail.ru*

Большая часть пищевых продуктов в ходе изготовления подвергается температурной обработке. При этом под воздействием повышенных температур (>120 °С) пищевые продукты приобретают характерный запах, цвет и вкус, что связано с образованием продуктов реакции Майяра, которая протекает между аминокислотами и карбонильными соединениями – редуцирующими сахарами (глюкозой, фруктозой и др.). Одним из веществ, образующихся в ходе данной реакции, является акриламид – соединение, оказывающее негативное воздействие на организм человека. Установлено, что акриламид обладает нейротоксическим и мутагенным свойствами, а также является потенциальным канцерогеном для человека. Это вызывает необходимость определения и контроля содержания акриламида в пищевых продуктах.

Для решения данной проблемы в настоящей работе предложено использование экологически безопасных глубоких эвтектических растворителей на основе терпеноидов (тимола и ментола) и карбоновых кислот в качестве экстрагентов для последующего определения акриламида в пищевых продуктах методом ВЭЖХ-УФ. В ходе работы изучены и оптимизированы различные параметры, такие как состав глубокого эвтектического растворителя, обеспечивающего наилучшее извлечение аналита, и условия выделения аналита (соотношение объемов водной и органической фаз, время экстракции, рН). Проанализированы реальные объекты, а правильность разработанного способа подтверждена референтным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда РФ (22-73-10039). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

Одновременное определение воды и металлов в биодизельном топливе с применением глубоких эвтектических растворителей

Мелесова М.А., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: melesovam@mail.ru*

Поиск экологически безопасных и возобновляемых источников энергии является активно развивающейся областью современной химии. Одним из таких источников энергии является биодизельное топливо – смесь моноалкиловых эфиров жирных кислот, полученная по реакции переэтерификации триглицеридов растительных или животных жиров с одноатомными спиртами. Биодизельное топливо подвергается практически полному биологическому распаду, а его применение уменьшает выбросы CO₂.

Вода часто используется для очистки конечного продукта реакции переэтерификации, однако ее нахождение в биодизельном топливе неприемлемо, так как способствует образованию эмульсий, коррозии элементов двигателей, а также уменьшению сроков хранения за счет повышения склонности к окислению. Тяжелые металлы (Zn, Ba, Pb, Mn, Fe, Cu и др.), попадая в биодизельное топливо из сырья, катализаторов реакции переэтерификации или в процессе хранения, способны снижать эксплуатационные свойства продукта, кроме того, их выделение в окружающую среду опасно для экологии. Все это приводит к необходимости контроля содержания воды и металлов в биодизельном топливе.

Для решения данной задачи в настоящей работе предложено использование трехкомпонентных глубоких эвтектических растворителей на основе холин хлорида, карбоновых кислот и хлоридов переходных металлов для одновременного определения воды и металлов в биодизельном топливе. Процедура основана на микроэкстракционном извлечении аналитов в фазу эвтектического растворителя с последующим его нанесением на полимерную мембрану. Для определения содержания металлов использовался рентгенофлуоресцентный анализ, а определение содержания воды было основано на сольватохромизме комплексов хлоридов переходных металлов и осуществлялось колориметрическим методом с помощью офисного сканера.

В ходе работы были изучены и оптимизированы следующие параметры: состав эвтектического растворителя, соотношение пробы и экстрагента, время экстракции. В оптимальных условиях разработанный способ позволяет определять содержание воды на уровне 480 ppm, а содержание металлов на уровне 10-20 ppm, что допускает использование разработанной процедуры для анализа реальных проб биодизеля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента России (проект № МК-806.2022.1.3). Научные исследования частично выполнены в Центре химического анализа и материаловедения Санкт-Петербургского государственного университета.

Влияние фракционирования наночастиц на основе лимонной кислоты и мочевины на их чувствительность к ртути(II)

Меснянкина Е.А., Заборова О.В., Карпушкин Е.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

E-mail: ivanov@mail.ru

В последние годы внимание исследователей привлекают углеродные наноточки – наночастицы размером до 20 нм, содержащие различные функциональные группы на поверхности углеродного ядра. Среди интересных свойств этих объектов – способность флуоресцировать под действием УФ излучения, причем по изменению интенсивности флуоресценции можно детектировать присутствие в растворе некоторых аналитов, в том числе ионов тяжелых металлов.

Особый интерес представляют углеродные наноточки на основе лимонной кислоты и мочевины, благодаря возможности возбуждения их не только УФ, но и видимым излучением. Ранее мы обнаружили, что флуоресценция продуктов термической обработки растворов лимонной кислоты и мочевины в диметилформамиде действительно может возбуждаться излучением с длиной волны от 340 до 560 нм, в зависимости от соотношения прекурсоров в смеси. Полученные образцы обладают чувствительностью к присутствию ионов ртути(II). Однако дополнительные эксперименты показали, что средний размер частиц в полученных образцах составляет 220–250 нм, а доля частиц с размером в диапазоне, характерном для углеродных наноточек не превышает 10%. Присутствие более крупных наночастиц, вероятно, снижает квантовый выход флуоресценции продуктов (не более 4% при длине волны возбуждения 365 нм). Предел обнаружения ионов ртути(II) по изменению интенсивности флуоресценции таких дисперсий составляет около 200 нмоль/л, что существенно превышает ПДК ртути в питьевой воде (2.5 нмоль/л).

В данной работе было проведено фракционирование углеродных наночастиц на основе лимонной кислоты и мочевины: более крупные частицы удаляли методами центрифугирования и дробного осаждения. Для полученных фракций определяли эффективность флуоресценции. Также были оценены предел и диапазон обнаружения ионов ртути(II) в присутствии фракций углеродных наночастиц различающихся средним размером. Было показано, что фракционирование позволяет существенно улучшить оптические и сенсорные свойства полученных углеродных наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20144).

**Способ микроэкстракционного выделения хлорорганических пестицидов
из пищевых продуктов**

Мещева Д.А., Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st087612@student.spbu.ru

Хлорорганические пестициды широко применяются в сельском хозяйстве для защиты растений от вредителей и подавления роста нежелательных сорняков. При этом пестициды могут попадать в пищевые продукты растительного происхождения и оказывать негативное влияние на здоровье человека. Поэтому их содержание в продуктах растительного происхождения строго нормируется. Основной проблемой определения хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах с высоким содержанием жиров является их гидрофобность, что способствует удерживанию неполярных аналитов в матрице пробы и требует применения сложных и длительных процедур пробоподготовки. В современной аналитической химии особое внимание уделяют разработке новых методов пробоподготовки, обеспечивающих возможность выполнения экспрессного и экологически безопасного химического анализа проб со сложным составом, к числу которых относят пищевые продукты. В этом направлении актуальной задачей является поиск и изучение новых растворителей и экстрагентов для выполнения эффективной пробоподготовки. К экстрагентам последнего поколения относят глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Такие растворители могут быть синтезированы в процессе пробоподготовки непосредственно в пробе из ее матричных компонентов. ГЭР находят широкое применение в качестве безопасных и доступных экстрагентов. В данной работе впервые предложен способ извлечения хлорорганических пестицидов из пищевых продуктов с высоким содержанием жиров в ГЭР. Прекурсорами ГЭР являются природные терпеноиды и жирные кислоты, образующиеся в результате гидролиза жиров, содержащихся в пробах. Образование ГЭР непосредственно в матрице пробы позволяет увеличить степень извлечения гидрофобных аналитов, обеспечить предконцентрирование и сократить время анализа. Новый способ был применен для определения хлорорганических пестицидов (α -гексахлорциклогексан, γ -гексахлорциклогексан) в арахисовой пасте методом газовой хроматографии.

Работа поддержана грантом РНФ 22-73-10039. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.

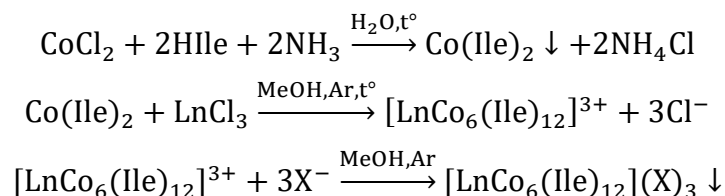
Синтез и исследование полиядерных комплексов лантана и церия с кобальтом и L-изолейцином

Милых А.С., Семешкина Д.Д., Долженко В.Д.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: semeshkina.d@gmail.com

Гетерометаллические комплексы лантанидов и переходных металлов привлекают интерес исследователей как гипотетические молекулярные магнетики. В частности, известны полиядерные комплексы кобальта с лантанидами, проявляющие такие свойства. В данной работе получены новые полиядерные 3d-4f гетерометаллические комплексы состава $[\text{LnCo}_6(\text{Ile})_{12}](\text{X})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{Hle} - \text{L-изолейцин}$; $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$). Синтез проводили по схеме:



Согласно данным электронной спектроскопии, растворы изолейцината кобальта и полиядерного гетерометаллического комплексного катиона окисляются даже при использовании аргонированного метанола. Показано, что изолейцинат кобальта в растворе восстанавливает воду (рис. 1).

Полученные кристаллические осадки охарактеризованы методами РФА и ИК. Для $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{PF}_6)_3$ синтезированы монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, ион La^{3+} окружён каркасом из шести связанных мостиковыми изолейцинат-ионами атомов никеля, которые образуют октаэдр вокруг иона РЗЭ (рис. 2). Согласно РФА, все полученные соединения однофазны и изоструктурны.

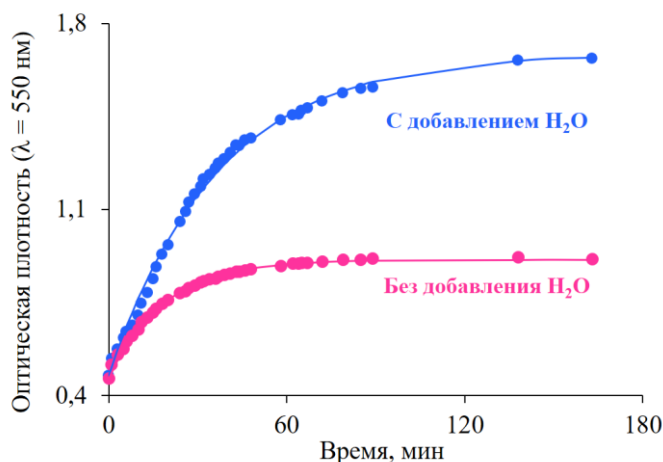


Рис. 1. Изменение оптической плотности A_{550} при окислении метанольного раствора $\text{Co}(\text{Ile})_2$

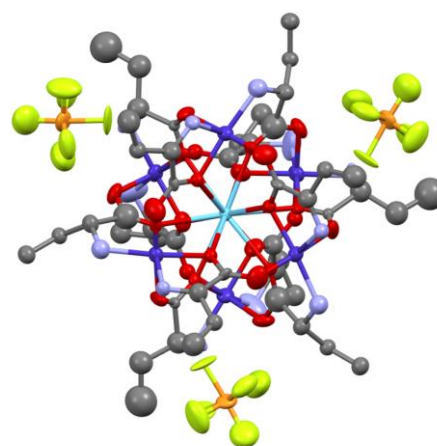


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{PF}_6)_3$

Модификация катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе LiFePO_4 путем введения в углеродное покрытие углеродных наноматериалов и фторидных заместителей.

Минакова П.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

Высшая школа экономики, Москва, Россия

E-mail: pvtinakova@edu.hse.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) уже около 30 лет присутствуют на рынке. Благодаря их преимуществам: компактности, высокой мощности и малому саморазряду, ЛИА стали распространены в портативной электронике. Переход к массовому использованию предъявляет высокие требования к безопасности, экологичности, стоимости и энергоемкости. Последняя, в основном, определяется катодными материалами, наиболее распространен LiCoO_2 . Однако дороговизна кобальта и экологические сложности его утилизации являются препятствием для его дальнейшего использования. Перспективным материалом является фосфат лития-железа LiFePO_4 (LFP), его преимущества: низкая стоимость, стабильность, экологическая безопасность, долговечность. При этом его электронная и ионная проводимость невысока, что ограничивает возможности применения.

В данной работе представлен метод модификации LFP путем наноразмерного синтеза композитов с углеродными нанотрубками или наночешуйками и углеродом (10 масс. %), получаемого пиролитическим способом из поливинилиндефторида. Образцы подвергались обработке в ступке или планетарной мельнице.

Содержание углерода во всех образцах: от 15,1 до 15,7%, размер частиц от 61 до 68 нм. По данным сканирующей микроскопии углеродные наноматериалы собираются в агломераты размером до 2 мкм. Чистота и состав композитов подтверждался методом рентгенофазовой дифракции.

Наиболее перспективным при первом циклировании видится образец, включающий углеродные нанотрубки, получаемый при перетирании в планетарной мельнице, его электрохимическая емкость близка к соответствующим значениям для LFP (170 мАч/г), однако он подвержен существенной деградации. Наиболее стабильным является образец, включающий углеродные нанотрубки, получаемый при перетирании в ступке.

Результаты работы позволяют рассматривать такой подход в качестве перспективного для композиционных катодных материалов ЛИА с высокой мощностью и скоростью заряда.

Автор выражает благодарность д.х.н., в.н.с. института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Стениной Ирине Александровне за научное руководство. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-08-00769).

Изучение радиационной стойкости неорганических сорбентов для извлечения Cs-137

Мухарова Т.Э., Семенищев В.С., Титова С.М., Петренко А.А., Сарычев М.Н.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: t.muharova@yandex.ru

Переработка радиоактивных отходов – одна из ключевых проблем, влияющих на развитие атомной энергетики в мире. Для переработки жидких радиоактивных отходов, как правило, используются сорбционные технологии. При этом в случае средне- и высокоактивных отходов одним из наиболее существенных параметров применяемых сорбентов является их радиационная стойкость. В работе была изучено влияние дозы облучения на сорбционные характеристики неорганических сорбентов по отношению к цезию. В качестве сорбентов были взяты природные цеолиты глауконит и клиноптилолит, гексацианоферраты железа (III) и никеля (II), а также глауконит и клиноптилолит, поверхностно-модифицированные гексацианоферратом никеля. Сорбенты облучали на линейном ускорителе электронов с энергией до 10 МэВ дозами 10 и 100 МГр. На облученных и необлученных образцах сорбентов определяли степень сорбции (50 мл раствора, 20 мг сорбента, начальная концентрация цезия – 25 мг/л) и коэффициенты распределения цезия. Концентрации цезия определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Optima. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбционные характеристики неорганических сорбентов к Cs

Сорбент	Необлученный		Облученный 10 МГр		Облученный 100 МГр	
	S	lgK _d	S	lgK _d	S	lgK _d
Природный глауконит	0,18	2,74	0,17	2,71	0,19	2,76
Модифицированный глауконит	0,25	2,92	0,27	2,89	0,24	2,90
Природный клиноптилолит	0,70	3,75	0,76	3,90	0,81	4,03
Модифицированный клиноптилолит	0,71	3,78	0,69	3,74	0,60	3,58
Гексацианоферрат никеля (II)	0,98	5,06	0,87	4,23	0,88	4,24
Гексацианоферрат железа (III)	0,71	3,78	0,73	3,83	0,53	3,45

Результаты показали, что гексацианоферраты и модифицированные алюмосиликаты заметно деградировали и хуже сорбировали цезий при дозе облучения 100 МГр. В случае природных алюмосиликатов при облучении коэффициенты распределения цезия даже возрастали, что можно объяснить увеличением их пористости при облучении. В целом, изученные сорбенты обладают достаточной радиационной стойкостью для переработки РАО.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2020-0060).

Получение нанопорошков фторапатита стронция (SFAP) легированных ионами эрбия

Назмутдинов М.Д.¹, Пермин Д.А.^{1,2}, Беляев А.В.^{1,2}, Кошкин В.А.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: nazmutdinov@chem.unn.ru

Развитие керамической технологии привело к существенному прогрессу в изготовлении твердотельных лазерных материалов с кубической кристаллической решёткой. Применение остальных типов структур приводит к оптическим потерям на рассеяние и двулучепреломление в следствии их анизотропности. Однако при формировании микроструктуры со средним размером зёрен меньше длины волны проходящего света, таких потерь можно избежать. С помощью такого подхода были получены лазерные керамики на основе гексагональных фторапатитов кальция (FAP) и стронция (SFAP), легированных редкоземельными ионами. Очевидно, спекание подобной керамики требует использования порошков соответствующего размера.

Для синтеза нанопорошков SFAP, легированных гольмием и эрбием, использовался метод осаждения из раствора. В качестве осадителя использовался раствор гидрофосфата и фторида аммония, в качестве растворимой соли – нитрат стронция с добавкой нитрата эрбия. Формирование кристаллической фазы фторапатита стронция устанавливалось методом рентгенофазового анализа. По уширению рефлексов на рентгенограммах по методу Шеррера рассчитан средний размер кристаллитов, который составил 42 ± 4 нм для Er:SFAP. С помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что выбранные условия синтеза обеспечивают дисперсность на уровне 80-150 нм при сохранении низкой степени агломерации. Проведено исследование люминесценции полученных нанопорошков при длине волны накачки 975 нм и определено время жизни люминесценции Er:SFAP, которое составило $\sim 3,5$ мкс. Полученные порошки являются перспективным материалом для изготовления лазерной керамики спектральной области 2-3 мкм.

Работа выполнена за счёт средств программы «Приоритет-2030».

Синтез и структура новых моноядерных карбоксилатов платины(II) с ароматическими N-донорными лигандами

Нестеренко М.Ю., Якушев И.А., Максимова А.Д.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

E-mail: alena.gavrent@gmail.com

Изучение соединений платины(II) – актуальная проблема современной синтетической химии в силу возможности их применения в каталитических и биомедицинских направлениях [1]. Установлено, что введение в структуру комплексов карбоксилатных групп повышает растворимость и снижает общую токсичность [2], что способствует применению их в качестве лекарственных препаратов.

Получение таких комплексов затруднено, поэтому в качестве обходного пути использован двухстадийный синтез из доступного $K_2[PtCl_4]$ ацетатного комплекса (рис. 1.1), прекурсора комплексов катионно-анионного строения.

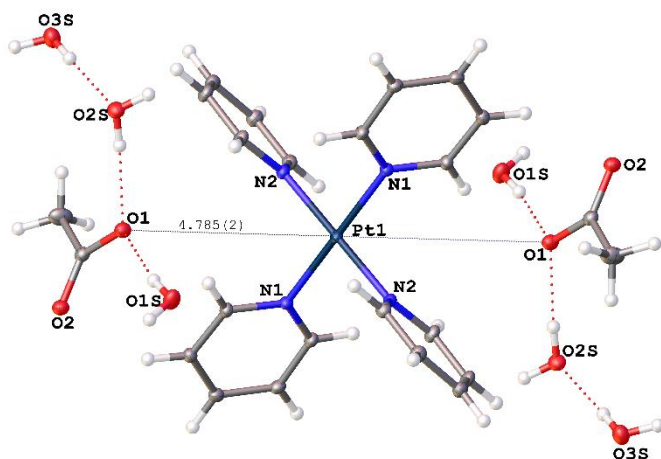


Рис. 1.1. $[PtPy_4](OOCCH_3)_2 \cdot 6H_2O$

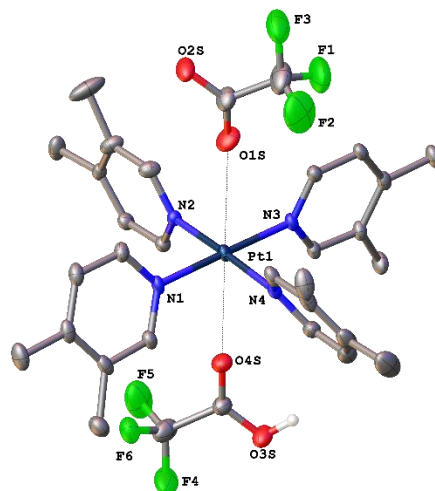


Рис. 1.2 $[Pt(3,4-lut)_4](OOCF_3)_2$

Такой подход может быть использован для комплексов, включающих другие монодентатные азотсодержащие лиганды помимо пиридина, например, диметилпиридины (рис. 1.2). Термолиз таких соединений приводит к образованию ковалентных молекулярных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-10206.

Список литературы

- [1] Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V., *et al.* // Mendeleev Communications, 2019. Vol. 29. N. 5. P. 489–491.
[2] Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., Dorovatovskii P.V., *et al.* // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2022. V. 48. N. 12. P. 935–947

Сверхкритические подходы к синтезу металлических катализаторов

Нестеров Н.С., Филиппов А.А., Мартьянов О.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: nesterov@catalysis.ru

Разработка методов синтеза активных металлических катализаторов является актуальной задачей для каталитической промышленности. Использование катализаторов позволяет контролировать состав продуктов, смягчать условия проведения реакции, повысить эффективность и экологичность процесса [1]. Однако традиционные методы синтеза гетерогенных катализаторов часто приводят к образованию большого количества отходов, таких как водные стоки и образование оксидов азота, возникающих при разложении солей ацетатов, которые используются как соединения предшественники активной фазы.

Одним из альтернативных методов преодоления вышеуказанных трудностей является использование подходов «зеленой химии» [2]. Хорошо известно, что сверхкритический CO₂ является экологически чистой средой для различных процессов благодаря своей доступности, нетоксичности, простоте переработки и низким критическим параметрам (T_c=303,9 К, P_c=7,38 МПа). Таким образом, осаждение в сверхкритическом CO₂ в качестве антирастворителя (Supercritical AntiSolvent - SAS) является перспективным подходом к синтезу катализатора [3-4]. Быстрая диффузия сверхкритического CO₂ приводит к высокому пересыщению и, как следствие, к осаждению хорошо перемешанных металлических систем, которые могут демонстрировать высокую каталитическую активность.

В данной работе мы предлагаем методы синтеза биметаллических гетерогенных катализаторов, основанные на совместном осаждении различных золь (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ и TiO₂) и предшественников активной фазы в сверхкритическом CO₂. Этот метод позволяет синтезировать системы, содержащие высокодисперсные частицы металлов, обладающих структурой твердых растворов замещения. Оксидная матрица предотвращает спекание частиц металла, увеличивает дисперсность и удельную площадь поверхности, а также доступность активной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-13-00065.

Список литературы

- [1] Zhang J., Wang H., Dalai A.K. // Appl. Catal. A Gen. 2008. № 339. P. 121.
- [2] Hutchings G.J. // Top. Catal. 2009. № 52. P. 982.
- [3] Nesterov N.S., Shalygin A.S., Pakharukova V.P., *et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. № 149, P. 110.
- [4] Nesterov N.S., Shalygin A.S., Glazneva T.S., *et al.* // Gold Bull. 2021. № 54, P. 69.

Определение меламина в молочных продуктах с использованием глубоких эвтектических растворителей

Низов Е.Р., Шишов А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nizov_egor@mail.ru

Меламин представляет собой органическое вещество с высоким содержанием азота и может использоваться некоторыми производителями для фальсификации содержания небелкового азота в молочных продуктах. При этом высокое содержание меламина в пищевых продуктах способно оказывать опасное воздействие на организм. Это приводит к необходимости определения данного вещества в пищевых продуктах, в первую очередь в молоке и молочных продуктах. Для его определения разработаны аналитические процедуры, большинство из которых требуют продолжительных процедур пробоподготовки и большого расхода токсичных органических растворителей или дорогостоящих сорбентов.

В рамках данной работы впервые было показано, что глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе терпеноидов и среднецепочечных жирных кислот обеспечивают эффективную жидкофазную микроэкстракцию меламина из образцов молочных продуктов (степень извлечения составила 95 %) с последующим его определением методом ВЭЖХ-УФ. По сравнению с методиками, предложенными в литературе, данная методика обеспечивает низкие расходы экстракционного растворителя и не уступает по таким параметрам, как время анализа и предел обнаружения. Процедура пробоподготовки занимает 7 минут и исключает использование токсичных органических растворителей. В ходе разработки процедуры были изучены и оптимизированы такие параметры, как состав эвтектического растворителя, время и температура экстракции, влияние рН. Для изучения механизма экстракции были получены ИК-спектры ГЭР до и после экстракции, а также показан вклад обоих компонентов ГЭР в процесс экстракции. Экологичность процедуры была оценена по критерию GAPI [1]. Разработанная процедура была успешно опробована на различных образцах сухого и коровьего молока для определения концентраций меламина на уровне ниже ПДК. В оптимальных условиях диапазон определяемых концентраций составляет 0,1-30 мг/л с пределом обнаружения 0,03 мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда РФФ (22-73-10039). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

Список литературы

[1] Płotka-Wasyłka J. // Talanta. 2018. V. 181. P. 204–209.

Получение нанопорошков на основе Y_2O_3 методом прямого осаждения

Николич Ф.¹, Новикова А.В.², Пермин Д.А.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: 7Trnjane@gmail.com*

Оксид иттрия является перспективным керамическим лазерным материалом. Возможность создания однородной структуры при компактировании и параметры спекания (температура, временной режим) определяются в первую очередь свойствами исходных порошков. Многочисленные данные указывают на то, что использование именно наноразмерных порошков позволяет получить компакт с равномерным распределением плотности по объёму и сформировать микроструктуру керамики, отвечающую требованиям, предъявляемым к оптическим материалам.

Из-за ряда достоинств, таких как высокая производительность и отсутствие сложного дорогостоящего оборудования, наиболее часто для синтеза нанопорошков оксида иттрия используют метод осаждения из растворов. Тем не менее, данных, которые авторы указывают в своих работах, недостаточно для воспроизводимого синтеза порошков Y_2O_3 , пригодных для спекания оптической керамики. В частности, не исследованным является вопрос влияния рН среды осаждения на их дисперсность.

В нашей работе в качестве осадителя использовался раствор гидрокарбоната и гидроксида аммония. Осадок промывали водой и изопропиловым спиртом, сушили в вакуумной печи при 60°C и остаточном давлении 0,5 бар, а затем прокачивали в муфельной печи при температуре 1100°C.

Полученные порошки были исследованы методами БЭТ, рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии, динамического светорассеяния. Кристаллическая структура продукта синтеза соответствует кубическому оксиду иттрия. Область когерентного рассеяния не зависит от условий синтеза и составляет ~ 30 нм. Средний размер частиц, согласно методу БЭТ, составляет 100-150 нм, а степень агломерации главным образом определяется рН среды осадителя.

Полученные порошки удовлетворяют требованиям к структуре и гранулометрическому составу и могут быть использованы для спекания оптической керамики на основе оксида иттрия.

**Область стеклообразования и оптические свойства
стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{WO}_3$**

Носов З.К., Замятин О.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: zaharnosov97@gmail.com

В настоящее время стекла на основе диоксида теллура являются перспективными материалами для создания передовых оптических устройств и высокотехнологичных изделий ввиду их привлекательных свойств и относительной простоты способа получения.

Среди бинарных теллуритных систем наиболее изученной является $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$. Введение в такую матрицу оксидов переходных элементов способствует модификации ее свойств и расширению области применения данных материалов. В представленной работе было исследовано поведение системы при добавлении триоксида вольфрама, способного изменить многие физико-химические свойства стекла и повлиять на его оптическую прозрачность.

Область стеклообразования исследовалась при различном мольном соотношении теллура к цинку и переменным содержаниям оксида вольфрама. В ходе работы применялось два способа закалки с разной скоростью охлаждения и было установлено, что стеклообразование при низкой скорости охлаждения расплава наблюдается до 30 %(мол.) триоксида вольфрама в широком диапазоне отношений теллура к цинку и до 40 %(мол.) при скоростной закалке.

Исследование фазовых превращений в процессе нагревания исходных оксидов до плавления показало, что до температуры 400 °С не происходит заметного взаимодействия между TeO_2 , ZnO и WO_3 , а при более высокой температуре происходит формирование кристаллических фаз ZnWO_4 , $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ и указанных бинарных оксидов.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии были найдены температуры стеклования, кристаллизации и рассчитана кристаллизационная устойчивость образцов. Наиболее устойчивым к кристаллизации является состав $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.10}$.

Спектры пропускания синтезированных стекол были зарегистрированы в диапазоне длин волн от 0.4 до 2.7 мкм и установлено, что с увеличением триоксида вольфрама в стекле наблюдается смещение коротковолновой границы пропускания в сторону больших длин волн, а в ИК области зарегистрированы интенсивные полосы поглощения при 3117 и 3148 см^{-1} , обусловленные наличием гидроксильных групп.

Хроматографическое определение глифосата, аминотилфосфоновой кислоты и глюфосината аммония в пищевых продуктах с их предварительным мицеллярно-опосредованным извлечением

Павлова К.В., Почивалов А.С., Булатов А.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st067859@student.spbu.ru*

Глифосат и глюфосинат аммония – одни из самых используемых в мире неселективных гербицидов, нацеленные на уничтожение сорных трав на огородных участках и полях. Являясь концерогенами, эти агрохимикаты могут накапливаться в тканях организма и вызывать изменения в клетках, провоцируя опухоли и отравления. Аминотилфосфоновая кислота является продуктом распада глифосата, также обладает гербицидным действием, а ее токсическое действие на человека в несколько раз сильнее, чем самого глифосата. В связи с этим установлены предельно допустимые концентрации этих веществ в продуктах питания растительного происхождения. Для снижения расхода реагентов, повышения экспрессности и снижения трудоемкости пробоподготовки была изучена возможность микроэкстракционного извлечения и концентрирования данных токсикантов из пищевых продуктов.

Предложенный способ включает предварительное мицеллярно-опосредованное экстрагирование глифосата, глюфосината аммония и аминотилфосфоновой кислоты из твердофазной пробы пищевого продукта в раствор биоразлагаемого неионогенного поверхностно-активного вещества (алкилполиглюкозида). С целью образования способных к флуоресценции производных исследуемых аналитов к полученному экстракту добавляют раствор 9-флуоренилметоксикарбонил хлорида и проводят дериватизацию в оптимальных условиях. Для мицеллярной микроэкстракции дериватов в изотропный раствор, содержащий супрамолекулярные агрегаты, вводят подходящий инициатор фазового разделения (жирная кислота или спирт) с последующим определением дериватов в фазе экстракта методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>

Изучение возможностей золотых пористых встречно-штыревых электродов в качестве сенсорной платформы для определения олигонуклеотидов – биомаркеров гриппа и коронавируса

Пантин А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andrewpantine@gmail.com

Сенсорные платформы на основе встречно-штыревых электродов (ВШЭ) с использованием электрохимических методов детектирования являются перспективным методом для количественного определения олигонуклеотидов. При этом обнаружение олигонуклеотидов является достаточно сложной задачей, вследствие их малой длины и низкой концентрации в биологических жидкостях.

Целью исследования является изучение возможности повышения чувствительности количественного определения олигонуклеотидов за счёт использования ВШЭ с пористой структурой. Специально для этого были изготовлены золотые пористые ВШЭ с размером зазоров и штырей – 5 мкм и размером пор – 60 нм (рис. 1) с помощью метода литографии в вакууме.

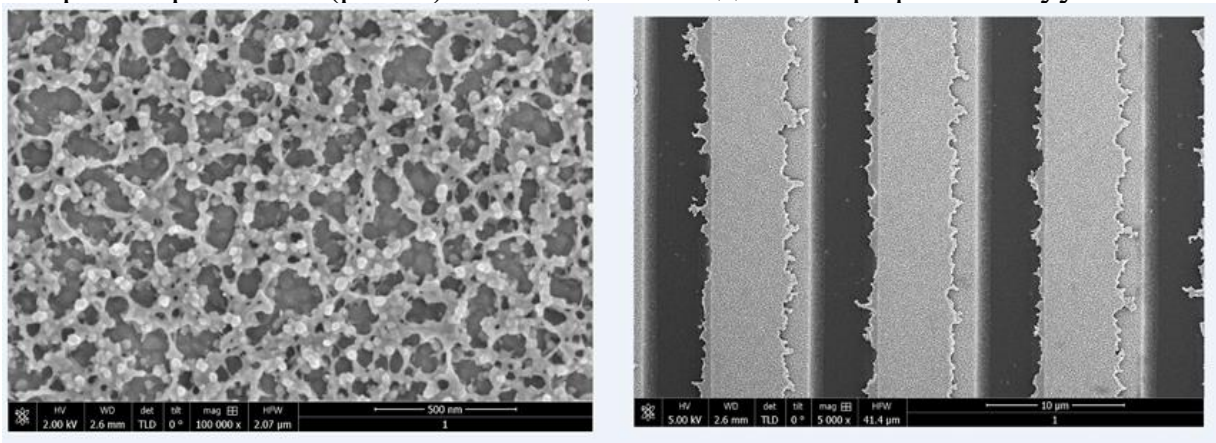


Рис. 1. Изображение пористой структуры и морфологии гребёнок встречно-штыревого пористого электрода, полученные при помощи сканирующего микроскопа.

Разработана методика подготовки поверхности ВШЭ к дальнейшей модификации с использованием окислительных агентов и сульфита натрия. Схема модификации ВШЭ включает в себя иммобилизацию олигонуклеотида-ловушки и модификацию самоорганизующимся слоем. Количественный анализ целевых олигонуклеотидов может проводиться как фарадеевскими методами – циклическая вольтамперометрия и квадратно-волновая вольтамперометрия, тогда для проведения анализа нужна предварительная модификация целевых олигонуклеотидов электрохимически-активной меткой, так и ёмкостными методами – спектроскопия электрохимического импеданса и фазочувствительная переменноточковая вольтамперометрия, при которых предварительная модификация аналитов не требуется.

Координационные равновесия в водно-этанольных растворах
криптана[2.2.2] и никеля(II)

Погодина Е.И.^{1,2}, Католикова А.С.^{1,2}, Исаева В.А.^{1,2}

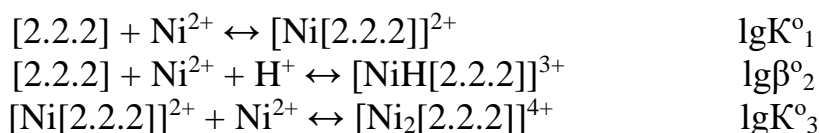
¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: katya.pogodina12345@gmail.com

В трехмерной объемной молекуле криптана[2.2.2] узловые атомы азота соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода: $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$. В работе потенциометрическим методом при $T = 298$ К и ионной силе $\mu \rightarrow 0$ определены константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водно-этанольных растворах с переменной концентрацией органического соразтворителя.

Размещаясь в полости криптана, катионы *d*-металлов способны образовывать моноядерные комплексы состава 1:1. При постановке потенциометрического эксперимента ставилась задача, обеспечить протекание равновесных процессов в растворах никеля(II) с криптаном[2.2.2] в условиях образования не только моноядерного, но также протонированного и биядерного криптантных комплексов:



Вероятность образования би-лигандного криптата никеля(II) нами не рассматривалась, в виду очевидных стерических препятствий для формирования данного вида.

Установлено, что в водно-этанольных растворах увеличение концентрации органического соразтворителя способствует повышению устойчивости комплексов криптантов никеля(II). Прирост констант устойчивости комплексов в диапазоне составов растворителя 0.0 ÷ 0.5 мол. долей этанола составил: $\Delta \lg K^{\circ}_1 = 1.2$, $\Delta \lg \beta^{\circ}_1 = 0.4$, $\Delta \lg K^{\circ}_3 = 0.5$.

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций образования криптантов никеля(II), показал, что изменение устойчивости моноядерного комплекса определяется в основном ослаблением сольватации в водно-органических смесях иона никеля(II). Рост устойчивости протонированного криптата никеля(II) зависит от изменения сольватного состояния иона-комплексобразователя и иона водорода. На изменение устойчивости биядерного криптата никеля(II) оказывает влияние пересольватация в водно-этанольном растворителе всех участников равновесного процесса.

Взаимосвязь «условия синтеза – морфологические и структурные параметры – фотокаталитические свойства» в сферических наночастицах диоксида олова

Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,
Осмоловская О.М.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anastasiia.podurets@gmail.com

Глобальная экологическая проблема загрязнения вод привела к активной разработке новых методов очистки, где фотокатализ относится к одним из самых экологичных способов. Несмотря на огромное число работ в данной области поиск основного фактора, управляющего фотокаталитической активностью, всё еще продолжается.

Для решения данного вопроса нами были синтезированы сферические наночастицы SnO₂ методом осаждения, размером менее 5 нм. Для регулирования структурных параметров синтез наночастиц SnO₂ проводился при трех разных температурах. Регулирование скорости формирования наночастиц, происходило с помощью изменения pH раствора от 3 до 7. Также использовались две процедуры добавления реагентов (SIM – одновременное и SEQ – последовательное). Данные рентгенофазового анализа показали только пики рутила SnO₂ (ICDD 00-041-1445). По данным просвечивающей электронной микроскопии и измерению удельной поверхности по методу БЭТ размер сферических наночастиц не превышает 5 нм. Значения ширины запрещенной зоны определяли по спектрам поглощения в УФ и видимой областях. Определение количества структурных дефектов и кислородных вакансий проводилось с использованием разработанного нами оригинального подхода к обработке данных КР-спектроскопии и РФЭС, соответственно.

Фотокаталитическое тестирование образцов проводилось путем разложения красителя метиленового голубого (МВ) под действием коммерчески доступной УФ-лампы, квантово-химическими методами изучено взаимодействие красителя с поверхностью наночастиц. Основным влияющим фактором является соотношение вакансий и дефектов. Для образца с оптимальными характеристиками изучено разложение антибиотиков таких как сульфацил, сульфадимезин, сульфаметоксазол. Показано, что более 90% достигается через 35 минут, скорость деградации зависит от выраженности взаимодействия антибиотик – поверхность фотокатализатора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00408, <https://rscf.ru/project/23-23-00408/>. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Вычислительный центр», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Синтез и исследование гидратированного диураната бария

Поздова Т.С., Бахметьев М.О., Здорова Д.М., Нипрук О.В.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: pozdova_tanya@mail.ru*

Представленная работа продолжает серию исследований взаимодействия гидратированного оксида урана (VI) с растворами, содержащими катионные формы бария. Установленные ранее условия образования индивидуальных соединений были использованы для синтеза диураната бария. Методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового, ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа были установлены состав, строение и термическая устойчивость полученного соединения.

Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для установления содержания урана и бария в исследуемом уранате после растворения навески образца в азотной кислоте. Содержание воды определялось гравиметрически прокаливанием образца при 600°C. Установлено, что полученное соединение является тригидратом диураната бария $BaU_2O_7 \cdot 3H_2O$.

Рентгенофазовый анализ подтвердил фазовую индивидуальность и высокую степень кристалличности полученного диураната бария. Наличие интенсивного максимума отражения при малых углах 2θ и системы пинакоидальных пиков указывает на слоистую структуру соединения.

В ИК-спектре диураната бария присутствуют полосы поглощения трёх типов. Молекулярной воде соответствуют полосы $\delta(H_2O)$ при 1623 см^{-1} и $\nu(H_2O)$ при 3388 см^{-1} . Смещение полосы деформационных колебаний от 1595 см^{-1} , характерных для воды в газовой фазе, и отсутствие разделения полос валентных колебаний указывает на образование сети Н-связей. Второй тип полос поглощения принадлежит фрагменту UOH и представлен полосами $\delta(U-OH)$ при 967 см^{-1} и $\nu(U-OH)$ при 1178 см^{-1} . Уранильный фрагмент $UO_2^{\delta+}$ представлен в ИК-спектре только полосой валентных ассиметричных колебаний $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$ при 851 см^{-1} . Отсутствие полосы валентных симметричных колебаний $\nu_s(UO_2^{\delta+})$ указывает на линейную и равноплечную конфигурацию уранильного фрагмента.

При нагревании полученный уранат бария дегидратируется в два этапа. При 78°C соединение теряет одну молекулу воды на формульную единицу, что не приводит к изменению структуры диураната. Это указывает на то, что уходящая вода не принимает участия в координационном окружении бария и удерживается в составе исследуемого соединения системой Н-связей. Дальнейшая дегидратация протекает при температуре 275°C и сопровождается аморфизацией соединения. При нагревании до 875°C образуется кристаллический моноуранат бария $BaUO_4$.

Определение остаточных количеств линкомицина в продукции животного происхождения методом иммуноферментного анализа

Прийма А.Д., Сафронова В.А., Бакай К.А., Нестеренко И.С.
*Всероссийский государственный центр качества и стандартизации
лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия
E-mail: a.priima@vgnki.ru*

Линкомицин – антибактериальный препарат, относящийся к классу линкозамидов. Линкомицин не обладает значительным токсическим действием, но присутствие его остаточных количеств в продукции животноводства может вызвать появление резистентных к нему штаммов, а также может вызвать аллергические реакции у человека. Присутствие остаточных количеств линкомицина не допускается в пищевой продукции животного происхождения такой как молоко и молочные продукты, меде, яйцах и жидких яичных продуктах. [1, 2]

На сегодняшний день в Российской Федерации не существует скрининговых методик по определению остаточных количеств линкомицина в продукции животноводства, а подтверждающие методики требуют сложной пробоподготовки и высоких концентраций аналита в объектах исследования.

Для разработки методики определения линкомицина был рассмотрен метод твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа (ИФА). В процессе работы синтезированы конъюгаты линкомицина с белками-носителями для иммунизации и пероксидазой хрена для проведения ферментативной реакции. При иммунизации кроликов были получены специфические поликлональные сыворотки, из которых были отобраны наиболее специфичные в отношении линкомицина. Была оптимизирована процедура проведения ИФА: подобраны концентрации реагентов, режимы инкубации и способы экстракции аналита из продукции животноводства. При оценке специфичности разработанной методики было установлено, что присутствует перекрестное реагирование с клиндамицином, которое составляет 64 %, для остальных рассмотренных антибиотиков коэффициент перекрестного реагирования составил менее 1%.

В результате исследований разработана методика измерения остаточного содержания линкомицина в молоке, яйцах и меде. Предел обнаружения метода составил 1 мкг/кг, а время проведения анализа ~ 2 часа с учетом пробоподготовки. Диапазон измерений остаточного содержания линкомицина составляет от 4 до 400 мкг/кг для молока и яиц и от 40 до 4000 мкг/кг для мёда.

Список литературы

- [1] Технический регламент Таможенного союза «О безопасности молока и молочной продукции» (ТР ТС 033/2013).
- [2] Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011).

Слоистый титанат ниобат рубидия висмута: синтез, свойства, ионный обмен

Пузиков И.С., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
E-mail: puzikov.mega@mail.ru

Фазы Диона-Якобсона представляют собой катион-упорядоченные слоистые перовскиты с общей формулой $A'_n[B_nO_{3n+1}]$, в которых катионы A' разделяют анионные блоки B_nO_{3n+1} , состоящие из n слоев октаэдров BO_6 [1]. Катионный состав этих фаз достаточно вариативен: в позициях A' могут находиться катионы Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , H^+ , Ag^+ , а перовскитная подрешётка может содержать ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ln^{3+} , Bi^{3+} в позиции A и катионы d -элементов в позиции B (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и др.). Поэтому фазы данного типа обладают широким спектром электрофизических свойств и находят применение в качестве катализаторов, ионных проводников, электродов в солнечных элементах и светоизлучающих диодах [2]. Фазы Диона-Якобсона участвуют в реакциях ионного обмена, в ходе которых происходит замещение слабосвязанных катионов A' без нарушения общего структурного мотива, что позволяет получать новые фазы этого типа с различными перспективными свойствами [3].

Объектом настоящего исследования был слоистый титанат ниобат рубидия висмута $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$, полученный по керамической технологии из стехиометрических количеств оксидов висмута(III), титана(IV) и ниобия(V) и нитрата рубидия. Дополнительно был проведён аналогичный синтез из исходной смеси, содержащей 50 % избыток нитрата рубидия.

Согласно данным физико-химических методов анализа (РФА, ДТА, РФСА, ИК-спектроскопии), в выбранных условиях синтеза, независимо от содержания нитрата рубидия, в обоих образцах при 900°C формируются фазы со слоистой структурой типа Диона-Якобсона. Увеличение температуры обжига до 1000°C сопровождается потерями рубидия. Составы полученных образцов $Rb_{0,6}Bi_2Ti_2NbO_{9,8}$ и $Rb_{0,8}Bi_2Ti_2NbO_{9,9}$ для стехиометрического и избыточного содержания нитрата рубидия в исходной смеси, соответственно.

Активность полученных фаз в ионообменных реакциях была исследована на примере реакции протонного обмена. Эксперимент проводили с 2М раствором HCl при 40°C в течение двух недель. Частичное замещение катионов Rb^+ ионами водорода не меняет структурный тип полученных $H_xRb_{1-x}Bi_2Ti_2NbO_{10}$, но приводит к уменьшению параметров их элементарной ячейки по сравнению с не протонированными образцами.

Список литературы

- [1] Zhang W., *et al.* // Nature communications. 2020. V. 11. №. 1. P. 1-8.
[2] Shi Z., Ni Z. // ACS Energy Letters. 2022. V. 7. №. 3. P. 984-987.
[3] Xu N., Takei T., Miura A., Kumad N. // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2015. V. 123. №. 8. P. 690-694.

Получение и термодинамическое исследование летучих β -дикетонатных комплексов Mg с производными Py для single-source MOCVD

Рихтер Э.А.^{1,2}, Кочелаков Д.В.¹, Макаренко А.М.¹, Викулова Е.С.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: e.rikhter@g.nsu.ru

Фторированные летучие комплексы магния востребованы как прекурсоры антиотражающих плёнок MgF_2 методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) без использования сторонних фторирующих агентов (single-source).

Известно, что гексафторацетилацетонат-ионы (hfac) образуют стабильные летучие комплексы, но для магния они имеют олигомерное строение, что понижает летучесть и создает трудности при контроле состава газовой фазы. Для образования мооядерных комплексов Mg применяли нейтральные бидентатные диамины. В данной работе впервые изучена возможность использования для этой цели монодентатных оснований – производных пиридина ($Q = Py, 4-MePy$).

Показано, что комплексы $[Mg(Q)_2(hfac)_2]$ стабильны при хранении, в отличие от нефторированных аналогов. С помощью РСА установлено, что лиганды 4-Me-Py координируются в *транс*-положение (рис. 1а), а Py – в *цис*. Комплекс с Py является более летучим (данные ТГА, He, 10°/мин). Термодинамические величины процессов плавления и парообразования получены с помощью ДСК (1°/мин) и тензиметрии (метод потока). Проведено моделирование равновесного состава конденсированных фаз [1], образующихся из полученных комплексов, при $p = 10$ Торр, $T = 500-1400K$, $n(\text{газ-реагент} = O_2 \text{ или } H_2)/n(\text{прекурсора}) = 0-400$. Определены температурные границы образования фаз $\{MgF_2+C\}$, MgF_2 , $\{MgF_2+MgO\}$, MgO (рис. 1б). Полученные «CVD-диаграммы» сопоставлены с другими фторированными разнолигандными прекурсорами.

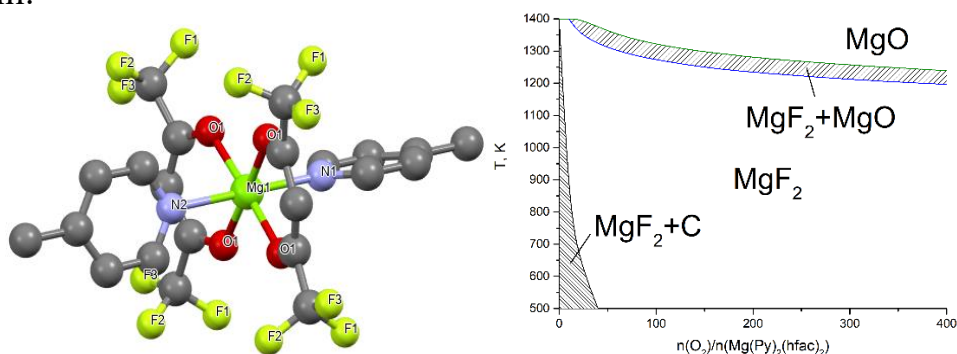


Рис. 1 (а) Строение молекулы $[Mg(4-MePy)_2(hfac)_2]$ (б) «CVD-диаграмма» $[Mg(4-MePy)_2(hfac)_2]$.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-00252).

Список литературы

[1] Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A., et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 293. P. 11.

**Влияние условий осаждения и природы РЗЭ
на состав $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$**

Семешкина Д.Д.¹, Быкова С.К.², Долженко В.Д.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: semeshkina.d@gmail.com

Комплексные полиядерные катионы редкоземельных элементов (РЗЭ) с никелем и L-аланином $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ образуются только для $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ из-за наличия структурно-жесткого каркаса $\{\text{Ni}_6(\text{Ala})_{12}\}$. Эти катионы осаждаются из этанольного раствора нитратами любых РЗЭ, при этом кристаллизуются соли с анионом $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$).

Синтезирована серия изоструктурных кристаллических осадков состава $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, ИК и ICP-MS.

Из-за разрушения комплексного катиона происходит замещение элемента в анионной позиции церием. Показано, что степень замещения зависит от разбавления исходного раствора и от природы РЗЭ-осадителя (рис. 1). Разрушение комплексного катиона в растворе изучено методом ЭСП. Предложена модель равновесий в растворе, согласующаяся с наблюдаемыми закономерностями.

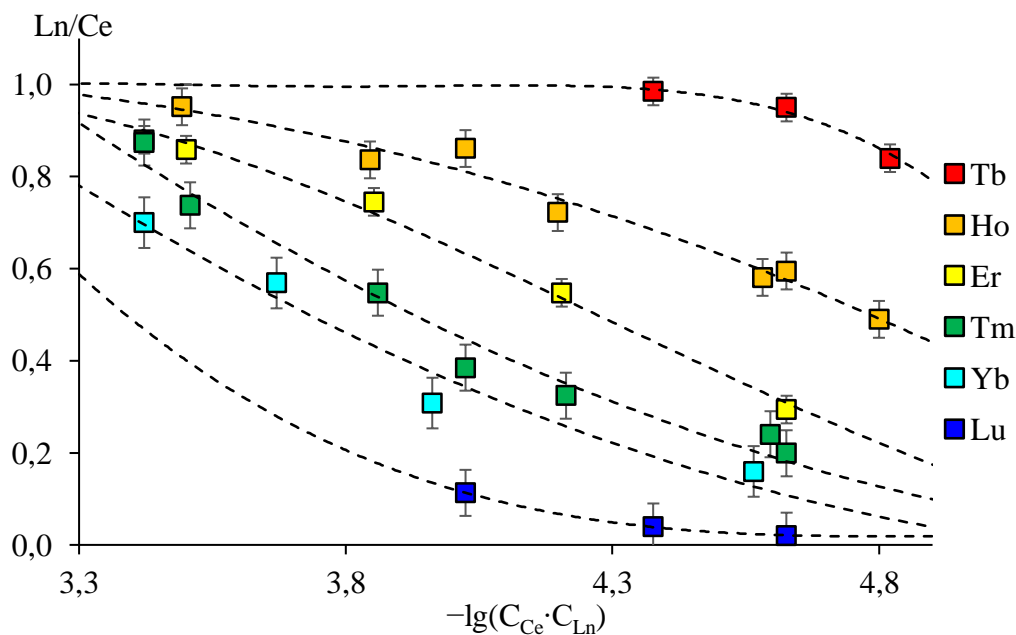


Рис. 1. Зависимость степени замещения от условий осаждения и природы Ln-осадителя

Список литературы

[1] Bezzubov S.I., et al. // Crystal Growth & Design. 2017. V. 17. №. 3. P. 1166-1172.

Ионохроматографическое определение тетрафторборат-ионов в сточных водах с ион-парным микроэкстракционным концентрированием

Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В., Боброва В.А., Маслова А.Е.,
Бразаускайте М.Р.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: roman_sirotkin94@mail.ru

Учитывая тенденции миниатюризации процессов аналитической химии (использование микроколичеств реагентов), а также активно развивающиеся концепции «зеленой химии», возникает вопрос селективного определения некоторых веществ в различных водных объектах. Одними из таких компонентов являются тетрафторборат-ионы (BF_4^-). Их соединения входят в состав ионных жидкостей, находят широкое применение в электрохимии и в сельском хозяйстве в качестве «зеленого фунгицида» и гербицида. Сложный состав проб затрудняет селективное определение BF_4^- .

Разработана методика ион-парного микроэкстракционного жидкофазного концентрирования тетрафторборат-ионов с последующим анализом экстракта на ионном хроматографе с кондуктометрическим детектором. Процесс экстракции осуществляли в центрифужной ампуле с сужением в донной части. Тетрафторборат извлекается в органическую фазу (1,2-дихлорэтан) в виде ионной пары с катионом тетрабутиламмония (TBA^+). Наиболее полное образование $\{(\text{TBA}^+)(\text{BF}_4^-)\}$ наблюдается при концентрации в пробе катионов тетрабутиламмония не менее 5 ммоль/л для содержаний BF_4^- до 1 мг/л. Для диспергирования экстрагента использовано ультразвуковое облучение. Достигнутый коэффициент концентрирования составил 29 ± 3 , степень извлечения $50 \pm 5\%$. Предел обнаружения тетрафторбората с использованием микроэкстракционного концентрирования составил $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Методика апробирована при анализе образцов сточной воды электрохимических производств. Установлено, что присутствие основных «матричных» анионов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-) не мешает концентрированию и последующему ионохроматографическому определению тетрафторбората. Максимально допустимое мольное отношение BF_4^- к мешающим ионам составляет $1:10^4$ для фторид-, хлорид-, бромид-, нитрат-ионов и $1:10^2$ для сульфат- и перхлорат-ионов.

К вопросу оценки асимметрии хроматографического пика

Скворцова С.В., Кармишин А.М.

*Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии, Москва, Россия*

E-mail: dir@gosniokht.ru

Основными задачами газовой хроматографии являются качественный и количественный анализ веществ в пробах. Поскольку для количественной оценки чаще всего используется расчет площади под пиком, хроматографисты стремятся к получению пиков симметричной формы, соответствующей гауссовому (нормальному) закону распределения.

Но, как показывает анализ реальных хроматограмм, пики чаще всего асимметричны, а это сказывается на точности количественного исследования пробы. Поэтому значительное внимание уделяется разработке способов описания асимметричных пиков, для чего в рассмотрение вводится фактор асимметрии. Для определения фактора асимметрии часто используется эмпирический подход, основанный на отношении двух составляющих ширины хроматографического пика, разделяемой перпендикуляром, опущенным из точки максимума на базовую линию. Измерение отрезков проводят на уровне 5-50% высоты пика [1, 2]. На практике используются и другие подходы для оценки фактора асимметрии, основанные, например, на нахождении псевдомоментов [1]. Фактор асимметрии используется как для оценки пригодности пика к дальнейшей обработке, так и для моделирования его формы по методу теоретических тарелок [2].

Однако можно использовать более строгие подходы к оценке асимметрии пиков. Из теории вероятностей известно, что асимметрию любого закона распределения можно оценить при помощи коэффициента асимметрии, рассчитываемого по формуле: $\alpha = \mu_3 / \sigma^3$, где μ_3 – третий центральный момент, σ – среднеквадратичное отклонение. Для вычисления коэффициента асимметрии хроматографического пика по экспериментальным данным необходимо получить закон распределения случайного времени прохождения вещества через точку детектирования, для чего каждое значение ординаты экспериментальной точки разделить на нормирующий множитель, который представляет собой площадь под кривой пика. Таким образом, полученная кривая будет соответствовать плотности распределения случайного времени прохождения вещества через точку детектирования, для которой и будет производиться расчет коэффициента асимметрии: при $\alpha > 0$ асимметрия будет наблюдаться справа, при $\alpha < 0$ – слева, а при $\alpha = 0$ – пик симметричный.

Список литературы

- [1] Зенкевич И.Г., Макаров А.А., Павловский А.А. // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 7. С. 603-611.
[2] Дейнека В.И. // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 1. С. 120-124.

Процесс миграции ионов свинца (II) в системе почва-растение

Алистер Д.А., Смирнова Е.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Иваново, Россия

E-mail: oxt@isuct.ru

Выделение тяжелых металлов из почв и уменьшение токсического их действия на растения является на настоящий момент актуальной проблемой.

Использование бензойной кислоты (ВА) в составе удобрений представляется, на наш взгляд, перспективным благодаря её обеззараживающим свойствам и способностью к образованию комплексов с ионами тяжелых металлов.

Целью настоящего исследования являлось установление взаимосвязи между произрастанием растений на загрязнённых тяжёлыми металлами почвах и влиянием бензойной кислоты на повышение их жизнестойкости.

Доставку бензойной кислоты непосредственно к корням растений можно осуществить с помощью наночастиц. Такой способ имеет много общего с системами доставки лекарственных препаратов. В качестве «наноконтейнера» в данной работе использован β -циклодекстрин (β -CD), характеризующийся наличием гидрофобной полости.

В емкости с одинаковой массой почвы и стандартизированной рассадой исследуемых растений (овёс посевной) вносили отдельно растворы нитратов свинца в таком количестве, чтобы содержание металлов в почве составляло 0, 1, 4 и 8 ПДК (ПДК_п (Pb²⁺) = 32 мг/кг). Также в почву вносились определенной концентрации бензойная кислота (0,0025 моль/л) и β -циклодекстрин (0,0176 моль/л). В конце эксперимента растения выкапывали, высушивали и взвешивали. Подготовка образцов на анализ осуществлялась по методике мокрого озоления. Концентрацию свинца в полученных растворах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица. Содержание свинца в растительных образцах.

Образец	8 ПДК свинца	8 ПДК свинца + ВА, I серия	8 ПДК свинца + ВА, II серия	8 ПДК свинца + ВА + β -CD, I серия	8 ПДК свинца + ВА + β -CD, II серия
X, мг/кг	409.03	260.97	285.26	286.43	167.07

Результаты исследования свидетельствуют о снижении количества свинца в растениях при добавлении в почву бензойной кислоты или её комплекса с β -циклодекстрином. Можно сделать вывод о том, что бензойная кислота образует комплексы со свинцом, препятствуя его миграции в растения.

Структурные особенности фаз Диона-Якобсона состава $A'LnNaNb_3O_{10}$
($A' = Cs, Rb, H, Li, Na, K; Ln = Nd, Pr$)

Смирнов С.М., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: sergejsmirnov1752@gmail.com

Фазы Диона-Якобсона, описываемые общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ (где A и A' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве B обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв) обладают рядом особенностей, среди которых отдельно следует выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность. Фазы состава $RbNdNaNb_3O_{10}$, $RbPrNaNb_3O_{10}$, $CsNdNaNb_3O_{10}$, $CsPrNaNb_3O_{10}$ были получены высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Для соединений указанного состава было проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. $RbNdNaNb_3O_{10}$ и $RbPrNaNb_3O_{10}$ кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$, в то время как фазы $CsNdNaNb_3O_{10}$ и $CsPrNaNb_3O_{10}$ имеют ромбическую сингонию с пространственной группой $Pnam$. Снижение симметрии в соединениях цезия вызвано большим радиусом иона Cs ($r(Cs_{VIII}) = 0.188$ нм, $r(Rb_{XII}) = 0.175$ нм). Ромбическая симметрия поддерживает сложные октаэдрические искажения: одновременный диагональный сдвиг Nb от экваториальной плоскости в терминальном октаэдре слоя и наклон октаэдров. В этих Cs -содержащих соединениях, как и в других фазах Диона – Якобсона, может происходить высокотемпературный фазовый переход второго порядка из искаженной ромбической фазы в высокосимметричную тетрагональную фазу, что требует дальнейшего высокотемпературного рентгеновского исследования. Правдоподобие полученных кристаллических структур было исследовано с помощью метода суммы валентных связей (BVS). Методом ионообменных реакций были получены соединения состава $A'LnNaNb_3O_{10}$, где $A' = Li, Na, K, H; Ln = Nd, Pr$. Для всех полученных соединений была изучена термическая устойчивость. На кривых ДТА для $HNdNaNb_3O_{10}$ и $HPrNaNb_3O_{10}$ обнаружено по два эндотермических эффекта. Установлено, что обнаруженные эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды. Можно сделать вывод, что процесс обезвоживания соединений протекает в одну стадию, при этом безводные фазы сохраняют общий мотив слоистой структуры. Для фаз, содержащих Li и Na в межслойном пространстве, на кривых ДТА наблюдаются экзо-эффекты, соответствующие разложению данных фаз при нагревании. Фазы Диона – Якобсона, полученные методом твердофазной реакции (содержащие Rb и Cs) стабильны во всем интервале температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Получение и исследование соединений урана (VI) с d-переходными элементами в водных растворах

Соколов Д.В., Нипрук О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: sokol110889@mail.ru

В представленной работе были получены триуранаты марганца, кобальта, никеля и цинка. Методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, дифференциального термического анализа и ИК-спектроскопии изучен химический и функциональный состав и строение исследуемых соединений. Методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгенографии установлено, что полученные соединения являются полными кристаллографическими и функциональными аналогами – гексагидратами триуранатов с общей формулой $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Zn). Наличие интенсивных максимумов отражения и системы пинакоидальных отражений 001 в области малых углов 2θ является свидетельством принадлежности кристаллических решеток полученных соединений к слоистому типу. В ИК-спектрах хорошо выражены четыре группы независимых колебаний: колебания уранильного фрагмента $UO_2^{\delta+}$, U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана, молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп. Наблюдение двух различных полос в диапазонах $895-921\text{ см}^{-1}$ и $798-805\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к асимметричным валентным колебаниям уранильного фрагмента $\nu_3(UO_2^{2+})$, свидетельствует о наличии двух типов координационных полиэдров урана. Симметричные валентные колебания уранильного фрагмента $\nu_1(UO_2^{2+})$, в диапазонах $816-840\text{ см}^{-1}$ и $727-733\text{ см}^{-1}$, свидетельствуют о нелинейности и/или неравноплечности конфигурации уранильного фрагмента (UO_2^{2+}). Полосы в диапазоне $454-608\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана. Молекулы воды и гидроксид ионы представлены в спектрах валентными колебаниями в диапазоне $3029-3658\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания $\delta(НОН)$, смещаются в коротковолновую область от 1595 см^{-1} , что является следствием некоторой деформации молекул H_2O из-за их участия в образовании Н-связей. Полосы между 1075 и 1165 см^{-1} могут быть связаны с деформационными колебаниями уран-гидроксидных групп $\delta(U-OH)$. Результаты ДТА позволяют сделать вывод о том, что одна молекула воды не сохраняет своей молекулярной индивидуальности и существует в виде эквивалентного количества гидроксогрупп. Пять молекул воды сохраняют свою молекулярную индивидуальность и удерживается в структуре соединений либо слабыми водородными связями, либо координированы на атомы металла. Химическую формулу полученных соединений с учетом функционального состава можно представить в виде $[M^{II}(H_2O)_4][(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Zn).

Термическая устойчивость фаз Диона-Якобсона $A\text{SmNb}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{H}$)

Сорокин И.С., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: talkingfriends15@gmail.com

Соединения с общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ известны как фазы Диона-Якобсона (где A и A' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве B обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв. Представители данного семейства обладают рядом особенностей, среди которых можно выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность, в связи с этим изучение данных соединений является актуальной задачей. Фаза состава $\text{RbSmNb}_2\text{O}_7$ была получена высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Однако, для получения фаз, содержащих катионы $\text{H}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ в межслойном пространстве, твердофазный метод оказался неприменим. Вероятно, данные соединения являются термодинамически неустойчивыми в условиях твердофазного синтеза. Замещение катионов в межслойном пространстве проводили методом ионного обмена.

Таблица 1 Продукты разложения веществ $A\text{SmNb}_2\text{O}_7$ при нагревании до 1273 К.

Соединение	Т, К	Продукты разложения
HSmNb_2O_7	636 К	$\text{HSmNb}_2\text{O}_7 \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{SmNb}_2\text{O}_{6.5}$
	1166 К	$2\text{SmNb}_2\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{SmNbO}_4 + \text{SmNb}_3\text{O}_9$
$\text{LiSmNb}_2\text{O}_7$	375 К	$\text{LiSmNb}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiSmNb}_2\text{O}_7 + 0.5\text{H}_2\text{O}$
	966 К	$\text{LiSmNb}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{LiNbO}_3 + \text{SmNbO}_4$
$\text{NaSmNb}_2\text{O}_7$	345 К, 462 К	$\text{NaSmNb}_2\text{O}_7 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaSmNb}_2\text{O}_7 + 0.6\text{H}_2\text{O}$
	1055 К	$\text{NaSmNb}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{NaNbO}_3 + \text{SmNbO}_4$
KSmNb_2O_7	$T > 1000$	$\text{KSmNb}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{KNbO}_3 + \text{SmNbO}_4$

Для всех полученных соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии была изучена термическая устойчивость. Соединения $\text{RbSmNb}_2\text{O}_7$ и KSmNb_2O_7 являются термически стабильными до 1273 К. Эндотермические эффекты свидетельствуют о наличии кристаллизационной воды в структуре соединения $\text{NaSmNb}_2\text{O}_7$. Для фаз, содержащих H, Li и Na в межслойном пространстве, на кривых ДТА наблюдаются экзо-эффекты. Следует отметить, что тетраэдрическая координация не характерна для лития и натрия в оксидных соединениях. Это дает основание полагать, что обнаруженные эффекты связаны с разложением данных фаз при нагревании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025)

Синтез и особенности взаимодействия биметаллических комплексов Pt(II) с бидентатными N-донорными лигандами

Сосунов Е.А.^{1,2}, Якушев И.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: boulderax159@gmail.com

Изучение химических свойств гетерометаллических карбоксилатных комплексов платины Pt(OAc)₄M является перспективным направлением в современной химии, позволяя управлять структурой и связанными с ней свойствами соединений. Ранее было обнаружено, что похожие комплексы палладия могут использоваться как катализаторы в гомогенных реакциях [1], а также в качестве предшественников нанесенных катализаторов [2].

Ранее были синтезированы комплексы платины вида Pt(OAc)₄M(OH₂), M = Cu, Co, Ni [3]. Показано, что при увеличении времени протекания реакции образуется гетерометаллический комплекс вида (Pt(OAc)₄Cu)₂ (рис. 1), в котором связь Pt–Cu составляет 2.427 Å, что существенно меньше суммы ковалентных радиусов. При реакции гетерометаллического комплекса (Pt(OAc)₄Cu)₂ с различными N-донорными лигандами как: L = 1,10-фенантролин и 2'2-бипиридин, образуется соединение структурной формулой вида (OAc)Pt(OAc)₃Cu(L) (рис. 2). В полученных соединениях лиганд координирован на атоме меди с отрывом одного карбоксилатного мостика, при этом сохраняется основной биметаллический мотив «китайского фонарика».

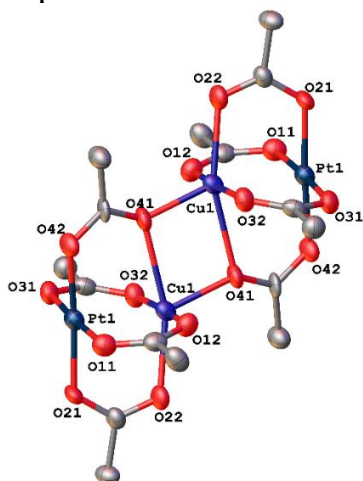


Рис. 1. Структура (Pt(OAc)₄Cu)₂

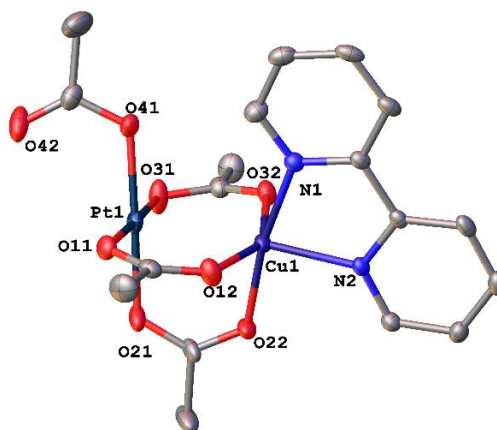


Рис. 2. Структура (OAc)Pt(OAc)₃Cu(bipy)

Список литературы

- [1] Stolarov I.P., *et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. Т. 57. №. 18. С. 11482-11491.
 [2] Markov P.V., *et al.* // *Mend. Comm.* 2016. Т. 26. №. 6. С. 494-496.
 [3] Yakushev I.A., *et al.* // *Inorg. Chimica Acta.* 2020. Т. 508. С.119631.

Разработка метода определения Cs-137 в природных водах

Суетина А.К., Воронина А.В.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: annasuetina@mail.ru

Для обеспечения радиационной безопасности человека и окружающей среды необходим контроль содержания радионуклидов в природных водах и санитарно-защитных зонах радиационно-опасных предприятий, к которым относятся предприятия ядерного топливного цикла и пункты долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов. Для этого необходима разработка простых и высокочувствительных методов определения радионуклидов. Особо актуальна проблема определения долгоживущих радионуклидов, обуславливающих долговременное загрязнение. К таким радионуклидам относится Cs-137. Требуемый предел обнаружения Cs-137 в природных водах составляет 0,01 Бк/л, а в водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов – 0,001 Бк/л. Используемые в настоящее время методы определения Cs-137 не удовлетворяют требованиям по пределу обнаружения радионуклида.

В работе разработан метод определения Cs-137 в природных водах с выходом цезия в концентрат $99,3 \pm 0,3\%$ и пределом обнаружения 0,01 Бк/л. Метод включает концентрирование Cs-137 из проб природных вод на неорганическом сорбенте НКФ-ГДТ с последующим измерением концентрата на гамма-спектрометре.

Проведена апробация разработанной методики определения Cs-137. Определено содержание радионуклида в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей, а также водах контрольно-наблюдательных скважин пункта долговременного хранения радиоактивных отходов. Показано, что в 13 пробах природных вод содержание Cs-137 не превышает уровень вмешательства для питьевой воды, который составляет 11 Бк/л. Самое высокое содержание Cs-137 было обнаружено в водах Нижне-Исетского пруда (г. Екатеринбург) в ноябре 2021 года и составило 0,61 Бк/л. Наименьшее содержание наблюдалось в реке Исеть в черте г. Каменск-Уральский $< 0,01$ Бк/л. Обнаруженное загрязнение Cs-137 вод Нижне-Исетского пруда не может быть связано с выносом радионуклида с Восточно-Уральского радиоактивного следа, а вероятнее всего обусловлено выносом радионуклида из почв и донных отложений, загрязнённых в результате аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 году.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).

Радионуклидный состав и активность твердых радиоактивных отходов приповерхностного хранилища конверсионного уранового производства

Титова С.М., Наливайко К.А., Скрипченко С.Ю., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: s.m.titova@urfu.ru

В настоящее время ожидают кондиционирования радиоактивные отходы (РАО), находящиеся в приповерхностном хранилище № 1 АО «ЧМЗ» (г. Глазов, Удмуртская Республика). За годы его эксплуатации было накоплено порядка 2 млн. т РАО. При этом в приповерхностное хранилище наряду с отходами уранового производства поступали отходы кальциевого и циркониевого производств. Поэтому при формировании твердой фазы отходов хранилища была неизбежна их неоднородность, в том числе по радионуклидному составу и удельной активности.

В ходе проведенных исследований установлены зоны нахождения в хранилище отходов уранового, кальциевого и циркониевого производств. В первом случае преобладающей фазой состава отходов является гипс. Основу отходов кальциевого производства составляет CaCO_3 , циркониевого – CaCO_3 и CaF_2 . Твердые РАО хранилища содержат до 0,51 масс. % урана, который по своему изотопному составу близок к природному.

В большинстве случаев активность отходов приповерхностного хранилища обусловлена присутствием Ra-226 и его короткоживущих дочерних продуктов распада. При этом активность Ra-226 в шламе, в зависимости от его локации и глубины залегания, составляет от 0,05 до 70 кБк/кг. Исключением являются отходы циркониевого и кальциевого производств. В первом случае радионуклидный состав шлама определяется U-238 в равновесии с дочерними Th-234 и Pa-234, во втором – Pb-210, вероятно, в равновесии с Bi-210 и Po-210. Оценочная удельная активность Pb-210 в отходах кальциевого производства составляет 71 кБк/кг, тогда как удельная активность Ra-226 в данном шламе составляет 470 Бк/кг. Бета-спектры проб данных отходов имеют явный двухкомпонентный вид, низкоэнергетическая часть соответствует Pb-210, а высокоэнергетическая – Bi-210. Двухкомпонентный вид имеют и бета-спектры проб отходов с преобладающим содержанием U-238, низкоэнергетическая компонента соответствует Th-234, высокоэнергетическая – Pa-234. В случае отходов с преобладающим содержанием Ra-226 бета-спектры соответствуют виду для многокомпонентных проб.

Дополнительные исследования показали наличие заметного содержания в отходах хранилища долгоживущего альфа-излучающего изотопа Th-230 из ряда распада U-238. Он не детектируется методом гамма-спектрометрии, что следует учитывать в случае переработки шламов, так как потребуются контроль содержания данного радионуклида.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846, <https://rscf.ru/project/22-29-00846/>

Синтез и свойства тетраakis-[бис(дицианофенокси)-
карбоксифенокси]фталоцианина

Тонкова С.С., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: tonkova2000@mail.ru

Фталоцианины (Pc) обладают ценными свойствами, вследствие чего представляют большой интерес и могут применяться во различных областях, таких как нелинейная оптика, солнечные элементы, молекулярная электроника, электрокатализаторы и т.д. Карбоновые кислоты металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклических соединений обладают растворимостью в водно-буферных средах [1].

Таким образом, в настоящей работе был синтезирован тетраakis-[бис(дицианофенокси)-карбоксифенокси]фталоцианинат цинка. Получали комплекс посредством темплатного сплавления 3,4,5-трис-(3,4-дицианофенокси)бензойной кислоты с безводной солью цинка в отсутствие растворителя с последующей очисткой при помощи колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюируя реакционную массу тетрагидрофураном (Рисунок 1). Строение и индивидуальность полученного металлофталоцианината подтверждали посредством современных методов анализа.

Для полученного комплекса были изучены спектральные характеристики в органических растворителях.

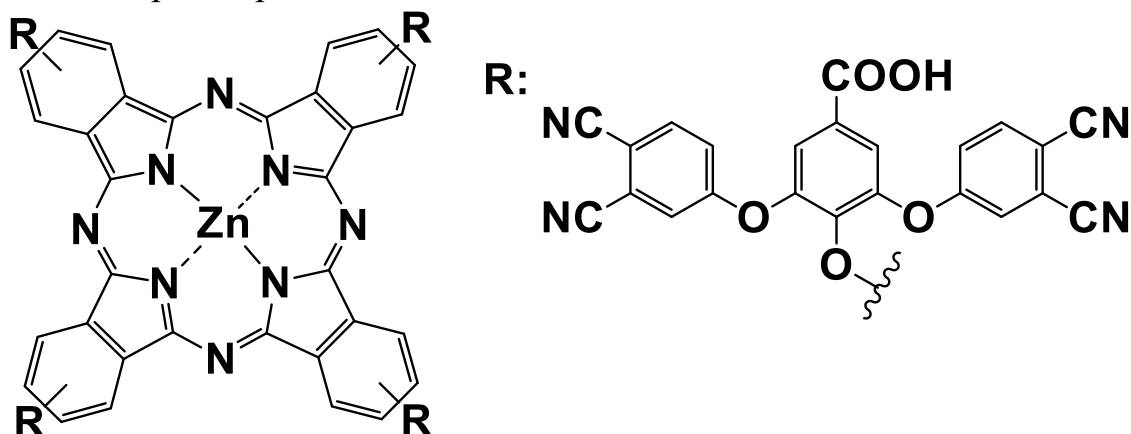


Рис. 1. Тетраakis-[бис(дицианофенокси)-карбоксифенокси]фталоцианинат цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 22-73-10158).

Список литературы

[1] Günsel A., Günsel E. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017. V. 348. P. 57–67.

Исследование возможностей предварительного концентрирования свинца в методе анализа Pb-210

Топоркова В.Д., Семенищев В.С., Титова С.М.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: vasilisa.toporkova@mail.ru

В соответствии с требованиями ОСПОРБ-99/2010 Pb-210 из-за крайне высокой радиотоксичности входит в перечень приоритетных радионуклидов, подлежащих определению в питьевых водах при превышении суммарной альфа-бета-активности. В ряде европейских стран контроль содержания Pb-210 в природных питьевых водах является обязательным. Трудность анализа Pb-210 в случае низких содержаний обусловлена его ядерно-физическими характеристиками: Pb-210 – низкоэнергетический бета-излучатель, имеющий гамма-линию с низкой энергией (47 кэВ, сильно поглощается материалом пробы и имеет низкую эффективность регистрации). Уровень вмешательства для него составляет всего лишь 0,2 Бк/л. Для достижения требуемой чувствительности анализа необходимо брать большой объем пробы (1 – 10 л), что приводит к необходимости предварительного концентрирования свинца из водной пробы.

В работе была изучена возможность сорбционного концентрирования свинца из пробы воды объемом 1 л в динамических условиях. Использовали натуральную родниковую воду с добавкой 125 мкг/л свинца, которую пропускали через колонку с сорбентами КУ-2 и Dowex Marathon со скоростью 1 л/ч. Отбирали порции выходного раствора по 200 мл и определяли концентрации свинца на масс-спектрометре. Результаты приведены на рис. 1.

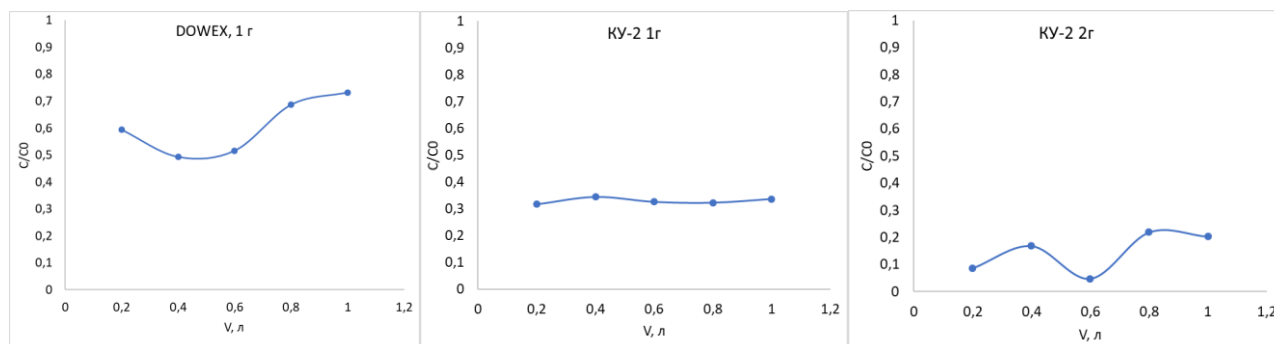


Рис. 1. Выходные кривые сорбции свинца на сорбентах КУ-2 и Dowex Marathon

Результаты показали, что сорбенты КУ-2 обеспечивает лучшие результаты, чем Dowex Marathon: степень сорбции свинца для 1 г сорбентов составила 71% и 35% соответственно. Увеличение массы КУ-2 до 2 г обеспечило извлечение 79,6% свинца. Таким образом, КУ-2 является перспективным для предварительного концентрирования Pb-210 из пресных вод.

Координационные полиэдры РС_n в структурах кристалловТрашаева П.И.¹, Карасев М.О.¹, Пушкин Д.В.¹, Карасева И.Н.²¹Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, Самара, Россия²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: maxkarasev@inbox.ru

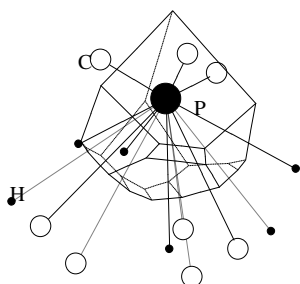


Рис. 1. ПВД атома фосфора в структуре триэтилфосфина. Пунктиром показаны не прямые соседи

Органические соединения фосфора играют исключительно важную роль в современной органической химии, поэтому выявление основных стереохимических особенностей фосфора в структурах, содержащих связи P–C, является актуальной задачей кристаллохимии. Кристаллохимический анализ 548 фосфорсодержащих соединений состава C_xH_yP_z (x, y, z – стехиометрические индексы), включающих 864 комплекса состава РС_n (n = 1–6), проводился с использованием метода

пересекающихся сфер и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД). В качестве примера на рис. 1 представлен ПВД атома Р в структуре триэтилфосфина P(C≡CH)₃ (RefCode TETYNP). Согласно полученным данным, атомы фосфора проявляют координационные числа (КЧ) от 1 до 6, при этом на долю двух-, трех- и тетракоординированных атомов фосфора приходится 10.2, 77.2 и 11.3% соответственно, в то время как комплексы РС_n, у которых n = 1, 5 или 6 представлены единичными примерами. Независимо от КЧ атома фосфора, формы и симметрии его ПВД, валентные и невалентные взаимодействия описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний: $\Omega(\text{P-C}) = 38.3(2) - 10.99(8) \cdot d(\text{P-C})$ (1) с коэффициентом корреляции -0.874 для 5343 контактов P–C. Значения объема ПВД атомов фосфора не зависят от координационного числа, и увеличивается с уменьшением степени окисления атомов фосфора. Так для комплексов P(V)C_n и P(III)C_n величина объема ПВД атомов фосфора равна 8.3(5) и 13(2) Å³ соответственно. Безразмерный параметр второго момента инерции ПВД атомов фосфора в изученной выборке лежит в диапазоне от 0.084 до 0.112 (в среднем составляет 0.095(4)), что указывает на явно выраженный ковалентный характер связей P–C. Для количественной оценки нецентросимметричности окружения атомов Р в структурах кристаллов использовали величину вектора смещения атома из центра тяжести его ПВД (D_A). Величина D_A в исследованной выборке меняется в диапазоне от 0 до 0.72 Å. Ненулевые значения вектора D_A обусловлены наличием у атома Р стереоактивной неподеленной электронной пары в случае реализации координационных полиэдров состава P(III)C_n (n = 1–3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

Синтез и исследование кристаллогидрата уранофосфата железа (III)

Тумаева О.Н., Гордеева Е.А., Лапутин И.В., Нипрук О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: tumaevaolya@yandex.ru

Железо является одним из самых распространенных металлов в земной коре и используется в атомной энергетике при получении конструкционных материалов и сплавов. Сопутствуя урану на различных стадиях ядерно-топливного цикла и в окружающей среде, железо способствует формированию новых индивидуальных урансодержащих фаз. К таким фазам относятся уранофосфаты – одна из важных групп минеральных и синтетических соединений, которые способны изолировать уран от среды обитания человека и ограничивать свободную миграцию радионуклидов в окружающей среде. Кристаллогидрат уранофосфата железа (III) был синтезирован взаимодействием уранофосфорной кислоты и водного раствора ацетата железа (III) в соотношении 1:2 при температуре +20°C и последующем понижении температуры до -5°C в течение часа. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с применением метода множественной линейной регрессии установлено, что полученное соединение – гидрат уранофосфата железа (III) с формулой $\text{Fe}(\text{PUO}_6)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Количество воды в формульной единице определяли гравиметрически. Фазовую индивидуальность и рентгенографические характеристики соединения устанавливали методом рентгенографии. В ИК-спектрах уранофосфатов железа (III) хорошо выражены три группы независимых колебаний: колебания уранильного фрагмента, ортофосфатного тетраэдра и молекулярной H_2O . Валентные колебания уранильного фрагмента разделены на составляющие $\nu_{\text{as}}=921 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}=827 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о нелинейной конфигурации уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$. Положение полос $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ в низкочастотной части спектра характерно для октаэдрической координации U (VI) в его уран-кислородном полиэдре. Присутствие валентных колебаний воды в области 3440-3199 см^{-1} и деформационных колебаний при 1649 см^{-1} является характерным признаком участия молекул H_2O в образовании Н-связей при сохранении ими молекулярной индивидуальности. Колебания ортофосфатного тетраэдра представлены в спектре в виде деформационных колебаний при 544 см^{-1} и валентных колебаний при 1112 см^{-1} и 991 см^{-1} . На основании проведенных рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований можно заключить, что полученные соединения обладают слоистым строением. Слои, образованные квадратными бипирамидами урана и тетраэдрами фосфора, несут на себе отрицательный заряд $[\text{PUO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$. Катионы Fe^{3+} и молекулы воды расположены между слоями, определяя их компоновку в структуре соединения. Молекулярная вода в составе соединения выполняет функцию компенсатора координационной емкости катионов железа, сохраняя свою индивидуальность.

Особенности фазообразования при кристаллизации стекол системы
 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x=0-15$)

Тюрина Е.А., Вельмузов А.П.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: liza355@mail.ru

Стекла системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ имеют ряд преимуществ по сравнению с другими неорганическими стеклообразными материалами. Они обладают широким окном пропускания от видимого до среднего инфракрасного диапазона (0.5 – 12 мкм); относительно высокими температурами стеклования (до 450°C); выраженной способностью растворять редкоземельные элементы для использования в качестве активных источников излучения; существенно меньшей токсичностью по сравнению со стеклами на основе оксидов теллура и халькогенидов мышьяка. Важнейшей характеристикой стекол, определяющей возможность их применения в волоконной оптике, является кристаллизационная устойчивость. Для изготовления оптической стеклокерамики, обладающей повышенной стойкостью к механическим нагрузкам, одним из определяющих факторов является природа образующихся при кристаллизации фаз. Указанные свойства для стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ обсуждаются в единичных работах и требуют более детального изучения.

Целью работы было исследовать фазообразование при кристаллизации стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-15$). Согласно полученным результатам, природа кристаллических фаз существенно зависит от химического состава стекла, условий температурного воздействия и имеет сложный характер. Этот процесс включает образование сульфида германия(II), сульфида германия(IV), сульфида галлия(III) и твердых растворов на их основе. Установлено, что закалка расплава на воздухе приводит к формированию фазы сульфида германия(IV). При отжиге образцов, изначально не содержащих кристаллических включений, кристаллизуется сульфид германия(II). Увеличение содержания галлия в стеклах с одной стороны приводит к снижению их кристаллизационной устойчивости при нагревании, с другой – уменьшает вероятность образования кристаллов при закалке расплава. Это свидетельствует о различных механизмах кристаллизации. Найденную закономерность необходимо учитывать при получении стекол для изготовления волоконных световодов, в ходе которого образец сначала подвергается закалке, а затем нагреванию до размягченного состояния.

Работа выполнена при поддержке национального проекта "Наука и университеты" (государственное задание № 075-03-2021-412).

Определение растворимости ураносиликатов щелочных элементов в водных растворах с использованием фотометрических методов анализа

Удалов И.Д., Ковалева Ю.Н., Нипрук О.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: ilja-udalv@mail.ru

Одной из наиболее вероятных форм связывания урана в окружающей среде являются его соединения с кремнием - ураносиликаты состава $M^k(HSiUO_6)_k \cdot nH_2O$, где M^k – различные одно-, двух- и трехвалентные элементы. Многие представители этого ряда соединений являются синтетическими аналогами природных минералов. Изучение растворимости этих соединений, позволяет судить об их гидролитической и химической устойчивости, что особенно важно в связи с необходимостью удержания урана от свободной миграции в окружающей среде при комплексной переработке уранового минерального сырья и радиоактивных отходов. Важное место при определении микроколичеств различных элементов занимают фотометрические методы. Они сочетают в себе высокую точность, чувствительность и по этой причине были выбраны для анализа исследуемых объектов. В данной работе предложены методики определения урана и кремния в насыщенных водных растворах ураносиликатов. Часть из них сформулирована впервые на основании тщательных исследований условий комплексообразования определяемого элемента с соответствующим реагентом, другие - заимствованы из литературы и адаптированы к рассматриваемым объектам. Наибольшее распространение для определения урана получил краситель арсеназо III. Установлено, что кремний и щелочные металлы даже при 10-кратном молярном избытке не влияют на определение урана(VI). Спектрофотометрическое определение кремния в большинстве случаев проводят либо по поглощению желтой формы кремниймолибденовой гетерополикислоты (КМК), либо по поглощению ее восстановленной синей формы. Большой чувствительности и селективности можно достичь при проведении анализа вторым способом. Именно этот вариант, основанный на образовании «молибденовой сини», и был выбран для анализа насыщенных водных растворов ураносиликатов на содержание кремния. Несмотря на достаточную распространенность метода нет четко сформулированной методики определения малых количеств кремния в водных растворах. Известно, что образование КМК и ее восстановление происходит в различных условиях, в связи с этим, для достижения большей чувствительности первоначально были установлены оптимальные условия образования желтой формы КМК, а затем исследовали влияние различных факторов на процесс её восстановления по методу «молибденовой сини».

Способ определения охратоксина А в крупах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием, включающий его выделение в мицеллярную фазу

Фёдорова А.В., Почивалов А.С.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st087911@student.spbu.ru

Охратоксин А – один из наиболее распространённых микотоксинов, термическая стабильность, тератогенность и мутагенность которого обуславливают необходимость определения его следовых концентраций в контаминируемых им пищевых продуктах. Существующие на данный момент способы пробоподготовки зачастую не только малоэкологичны, вследствие применения больших объёмов органических растворителей, но и требуют использования дорогостоящего оборудования.

Мицеллярная микроэкстракция предполагает применение микролитровых объёмов супрамолекулярных растворителей, образующихся из изотропных растворов амфифилов в пробе при внешнем воздействии на систему. Относительно новым классом амфифилов являются первичные n-алкиламины, в водных растворах которых образуются двухфазные системы при введении хаотропных солей, полярных растворителей и терпеноидов.

В данной работе впервые обнаружен феномен образования мицеллярной фазы в экстракционных системах на основе первичных аминов в присутствии четвертичных аммониевых солей и их смесей с многоосновными органическими кислотами, а также выявлен синергетический эффект смеси тетрабутиламмония бромида и лимонной кислоты при извлечении охратоксина А из водных сред.

Предложенный способ пробоподготовки включает предварительное экстрагирование аналита из твёрдофазной пробы в раствор аммиака с последующим образованием изотропного раствора путём добавления амфифила в нейтрализованный экстракт. При введении в полученную систему раствора агента коацервации происходит образование фазы супрамолекулярного растворителя и мицеллярная микроэкстракция аналита.

Собственная флуоресценция охратоксина А обусловила применение чувствительного и селективного определения следовых концентраций микотоксина методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Разработанный подход был успешно апробирован путём анализа проб различных круп.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00020, <https://rscf.ru/project/21-13-00020/>

Новые тетрахлоуроанилатные комплексы с органическими катионами

Фомина В.А.¹, Пушкин Д.В.¹, Карасев М.О.¹, Вологжанина А.В.²

¹Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: vlad.slava.f@yandex.ru

Синтезированы монокристаллы двух новых тетрахлоуроанилатсодержащих комплексов $(\text{HY})_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ (I) и $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ (II), (где Y – 4-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)бензойная кислота), кристаллизующихся в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$.

Кристаллохимический анализ кристаллических структур, полученных комплексов, проводился в рамках стереоатомной модели кристаллов. Определение координационных чисел всех атомов осуществлялось методом пересекающихся сфер [1]. В структурах I и II атомы урана занимают centrosymmetric позиции. Межатомные расстояния $d(\text{U}=\text{O})$ в катионах уранила равны 1.775 (структура I), 1.778 (атом U(1) в структуре II) и 1.768 Å (атом U(2) в структуре II). Координационными полиэдрами атомов урана в комплексах I и II являются тетрагональные бипирамиды состава UO_2Cl_4 , аксиальные позиции которых заняты атомами кислорода катионов уранила. Полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана имеют форму незначительно искаженных тетрагональных призм с объемами 12.53–12.63 Å³.

Урансодержащие одноядерные группировки $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ относятся к кристаллохимической группе AM^1_4 ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$) [2] и соединены в каркас за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами.

Анализ подрешеток структуры кристаллов I и II, содержащих только атомы урана, показал, что в структуре I ПВД атома урана имеет 14 граней (по шесть четырехугольных и восемь шестиугольных) и относится к комбинаторно-топологическому типу (КТТ) 4^66^8 , в то время как в структуре II ПВД каждого атома урана имеет 8 граней и характеризуется КТТ 4^66^2 . В рассмотренных подрешетках соседние атомы урана располагаются по отношению друг к другу на расстоянии 6.30–15.17 Å, а значения V_{UU} , характеризующие объем одной формульной единицы состава $\text{R}[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$, равны 652.54 и 801.20 Å³.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

Список литературы

- [1] Сержкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42. С. 2036.
[2] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. // Acta Crystallorg. 2009. V. B65. P. 45.

Разработка методики импульсной хемосорбции для исследования свойств гетерогенных катализаторов

Френкель Е.Д.¹, Мартыненко Е.А.¹, Коклюхин А.С.²

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия

E-mail: frenkelliza@yandex.ru

Большинство гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии состоят из активного компонента и носителя. В качестве носителя используются пористые материалы, такие как оксиды алюминия и кремния, алюмосиликаты и цеолиты. Роль активной фазы могут выполнять как благородные металлы (Pt, Pd, Re, Rh), так сульфиды и оксиды переходных металлов, таких как Mo и W, промотированные атомами Co и/или Ni. Состав активной фазы зависит от процесса, в котором будет применяться та или иная каталитическая система.

Наиболее важным параметром нанесенных гетерогенных катализаторов является дисперсность активной фазы [1], которая выражается, как отношение общего числа активных центров на поверхности носителя, доступных для данного вида адсорбата, к общему количеству активной фазы в образце. Одним из методов определения дисперсности является метод импульсной хемосорбции. Суть метода заключается в введении в реактор с исследуемым образцом импульсами смеси газа NO(CO)/He при определенной температуре. Разработка качественной методики позволит быстро и с высокой точностью получить данные о дисперсности активной фазы, размере частиц и количестве поглощенного газа, что может косвенно говорить об активности катализатора.

В настоящей работе были разработаны методики проведения импульсной хемосорбции для катализаторов на основе благородных металлов и сульфидных катализаторов на приборе TPDR01100. В качестве газа-адсорбата использовалась смесь газов CO/He (10%). Для апробации методики была синтезирована серия катализаторов платины (0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 %мас.) и палладия (0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 %мас.) на оксиде алюминия. Результаты импульсной хемосорбции согласуются с результатами каталитических испытаний в модельной реакции гидрирования бифенила и дегидрирования бициклогексила. Была подобрана методика сульфидных катализаторов на промышленном образце на основе оксида молибдена и никеля, предварительно отсульфидированного в потоке H₂S/H₂ при 410 °С 2 часа. Сорбция проводилась при температуре -40 °С.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А12-1111100072-9

Список литературы

[1] Усачев Н.Я. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. №. 2. С. 107-117.

Синтез и исследование полиядерных комплексов
 $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{PF}_6)_3$ и $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{ClO}_4)_3$

Хацеватская В.И., Семешкина Д.Д., Долженко В.Д.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
 Москва, Россия

E-mail: semeshkina.d@gmail.com

3d-4f гетерометаллические комплексы представляют большой интерес как потенциальные молекулярные магнетики и люминесцентные материалы. Существует большое число таких комплексов, самоорганизующихся из простых «строительных блоков» – катионов лантанидов и солей d-металлов с аминокислотами, однако по сравнению с медью и никелем известно мало подобных соединений с кобальтом [1, 2].

В данной работе синтезированы новые полиядерные 3d-4f гетерометаллические комплексы $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{X})_3$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$). На первой стадии получили лейцинат кобальта(II) $\text{Co}(\text{Leu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соединение охарактеризовано методами РФА, комплексонометрического титрования и термогравиметрии.

Катион $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}]^{3+}$ синтезировали путём нагревания суспензии лейцината кобальта(II) $\text{Co}(\text{Leu})_2$ в метаноле с добавлением хлорида лантана, при этом происходит растворение осадка и розово-оранжевое окрашивание раствора. Полосы поглощения в ЭСП соответствуют d-d переходам кобальта(II). Полученный комплексный катион осаждали из раствора гексафторфосфатом аммония и перхлоратом лития. В синтезе использовали аргонированный метанол для предотвращения окисления кобальта(II). Целевые продукты представляют собой мелкокристаллические порошки персикового цвета.

Синтезированные соединения исследованы методами РФА и ИК. Согласно данным рентгенофазового анализа, данные вещества изоструктурны описанным ранее аналогичным комплексам никеля (рис. 1). Полученные соединения кристаллизуются в пространственной группе R3.

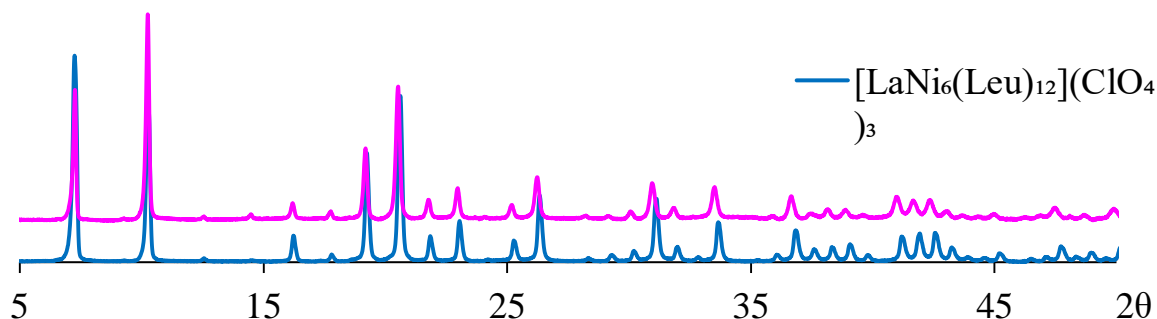


Рис. 1. Рентгенограммы $[\text{LaNi}_6(\text{Leu})_{12}](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{PF}_6)_3$

Список литературы

- [1] Komiyama T., *et al.* // Chemistry letters. 2005. V. 34. №. 3. P. 300-301.
 [2] Zhang J., *et al.* // Journal of molecular structure. 2005. V. 748. №. 1-3. P. 129-136.

Влияние лантаноидсодержащих прекурсоров на фазообразование и свойства слоистых перовскитоподобных ниобатов калия лантана и калия неодима

Хуан Ч., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: 1032185176@rudn.ru

Фазы Диона-Якобсона относятся к слоистым перовскитоподобным соединениям и имеют общую формулу $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$, где A' – ион щелочного металла, A – ион щелочноземельного или редкоземельного элемента, B – ион переходного металла. Соединения данного типа имеют широкую область применения, поэтому представляют особый интерес для изучения их свойств. Фазы Диона-Якобсона обладают высокой фотокаталитической активностью, проявляют сегнетоэлектрические свойства, также способны к реакциям ионного обмена, что позволяет получить широкий спектр новых соединений для практического применения.

В данном исследовании твердофазный синтез двойных ниобатов состава $KLaNb_2O_7$ и $KNdNb_2O_7$, относящихся к семейству фаз Диона-Якобсона, проводили в три стадии при повышении температуры обжига в муфельной печи: $T_1=800^\circ\text{C}$, $T_2=900^\circ\text{C}$, $T_3=1000^\circ\text{C}$. В качестве лантаноид содержащего компонента в исходных смесях (1 - 4) использовали нитрат или оксид РЗЭ, а также вводили во все 25 % избыток соли калия, для компенсации его потерь при высокотемпературном обжиге: 1) KNO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 ; 2) KNO_3 , $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Nb_2O_5 ; 3) KNO_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 ; 4) KNO_3 , $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Nb_2O_5 .

Для изучения процесса фазообразования $KLnNb_2O_7$ и свойств образующихся фаз использовали данные дифракционных, спектроскопических, термических и микроскопических методов анализа.

В фазовом составе лантан содержащих смесей (1) и (2) после первых двух стадий обжига установлено присутствие фаз твёрдых растворов на основе ниобатов $LaNbO_4$, $KNbO_3$ и $KLaNb_2O_7$. Формирование чистой фазы $KLaNb_2O_7$ со структурой Диона-Якобсона происходит в смеси состава (1) после обжига при $T_3=1000^\circ\text{C}$. Кристаллическая структура полученного твёрдого раствора $KLaNb_2O_7$ характеризуется ромбическим типом искажения элементарной ячейки с параметрами: $a = 3.894 \text{ \AA}$, $b = 21.494 \text{ \AA}$, $c = 3.875 \text{ \AA}$. В смеси состава (2) сохраняется многофазность даже на последней стадии термообработки.

В неодим содержащих смесях (3) и (4) фазовый состав на разных стадиях обжига не зависит от типа прекурсоров и не изменяется при повышении температуры обжига. Выявлено формирование фаз ниобатов калия и неодима(III) различного состава. Однако фаза двойного ниобата калия неодима в данных условиях синтеза не образуется.

Анализ реакций, протекающих при дериватизации стероидных гормонов с применением ВЭЖХ–МС

Черномыз М.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: chernomiz.1999@gmail.com

Известно, что стероидные гормоны обеспечивают множество жизненно важных функций в организме человека и широко используются в клиническом анализе для диагностики различных заболеваний.

Так, например, ведущая роль в развитии рака молочной железы принадлежит эстрогенам. Они воздействуют на вторичные женские признаки. Стоит заметить, что концентрация эстрогенов в биологических пробах довольно низкая. Для определения их количества используют такой чувствительный и точный метод анализа, как высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрией (ВЭЖХ–МС).

Однако основным лимитирующим фактором применения ВЭЖХ–МС анализа для определения стероидных гормонов является низкая степень их ионизации. Для решения этой проблемы приоритетным направлением является дериватизация стероидных гормонов, которая позволяет увеличить их ионизацию за счет включения в структуру гормона легко ионизируемого фрагмента.

В ходе настоящей работы было выяснено, что дериватизация стероидных гормонов в основном легче проходит по кетонной, чем по гидроксильной группе. Актуальность проведения реакций по кетонной и гидроксильной группе обусловлена тем, что данные фрагменты присутствуют в большинстве стероидных гормонов.

Таким образом, были проведены реакции дериватизации с тестостероном, в структуре которого присутствует и кетонный, и гидроксильный фрагмент. Отмечено, что реакции по кетонной группе проходят в мягких условиях и с хорошим выходом продукта. После стояла задача, подобрать методику уже для проведения дериватизации по гидроксильной группе. В результате было выяснено какой дериватирующий реагент и какие условия наиболее благоприятны для проведения реакций по гидроксильной группе в составе стероидных гормонов.

Установлено, что подобранный метод с применением ВЭЖХ–МС можно использовать в исследовании нескольких групп стероидных гормонов. Оптимизированы условия дериватизации, которые позволяют проводить реакции как по кетонному, так и по гидроксильному фрагменту в составе стероидных гормонов. В дальнейшем результаты исследований будут использованы в анализе биологических проб.

Механоактивационное получение порошковых образцов системы Al-Cu-Fe в квазикристаллическом состоянии

Чугунов Д.Б., Осипов А.К., Ковалева Ю.Н., Долганов А.В.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

E-mail: iman081@gmail.com

Квазикристаллы (КК) представляют собой металлические фазы, обладающие совершенным дальним порядком и отсутствием трансляционной симметрии с осями поворотной симметрии 5-го, 8-го, 10-го или 12-го порядков, запрещенными в кристаллических структурах. Ряд физических свойств квазикристаллов (высокая твердость, хрупкость, необычные трибологические свойства) до сих пор не получили корректного теоретического описания. Кроме этого, не найдено быстрого и простого способа получения квазикристаллов из-за их неперiodической структуры и сложной природы химических связей.

Получение литых квазикристаллических материалов является трудной экспериментальной задачей из-за ограниченной области существования КК фазы (порядка 2-3 ат. %). Однако с помощью механоактивации можно получать образцы со строго определенным составом, который не изменяется в процессе помола при небольших временах обработки (до 15 часов).

Целью работы является получение икосаэдрической квазикристаллической фазы в механоактивированных образцах тройной системы Al-Cu-Fe.

Получить материал в квазикристаллическом состоянии при помощи механоактивации образца $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$ не получилось, поэтому для перевода из аморфного состояния (рисунок 1), образованного уже после 7 часов помола в практически однофазный квазикристаллический образец (по данным рентгенофазового анализа) потребовался изотермический отжиг (рисунок 2).

Показано, что после 7 часов помола и изотермического отжига при $600^{\circ}C$ в течение 30 минут получается практически однофазный квазикристаллический образец (рисунок 2).

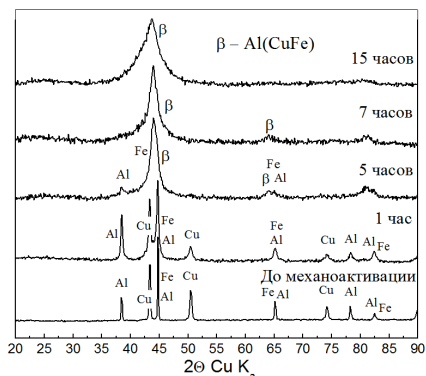


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ образца состава $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$ после 1, 5, 7, 15 часов механоактивации.

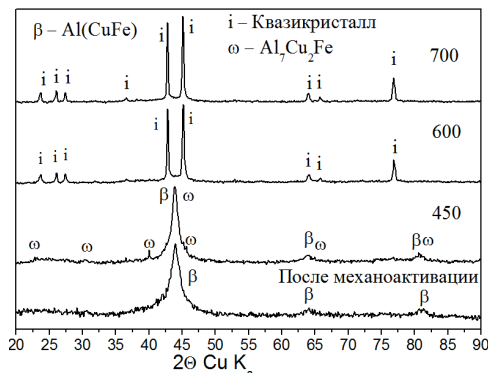


Рисунок 2. Рентгенофазовый анализ образца $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$, время механоактивации 7 часов, время отжига 30 мин (температуры отжига ($^{\circ}C$) указаны около кривых).

Оптические свойства аморфного диоксида кремния различного изотопного состава в ИК диапазоне

Шумовская К.Ф.¹, Комшина М.Е.^{1,2}, Суханов М.В.¹, Плехович С.Д.²,
Трошин О.Ю.^{1,2}, Буланов А.Д.^{1,2}

¹*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: k.shumovskaya@yandex.ru

Актуальной задачей неорганической химии и материаловедения является получение и исследование свойств соединений с высокой изотопной и химической чистотой. Получение и изучение свойств материалов на основе изотопно модифицированного кварцевого стекла является перспективным для различных областей науки и техники [1, 2].

В рамках данной работы были получены образцы аморфного SiO₂ из простых веществ ^{nat}Si, ²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si и ²⁸⁺³⁰Si растворением кремния в смеси азотной и плавиковой кислот с последующим осаждением диоксида кремния аммиаком, которые прокаливали при 700 °С. Согласно данным МС-ИСП, на стадиях синтеза диоксида кремния наблюдается незначительное изотопное разбавление. Следует отметить, что полученные образцы являются аморфными, что подтверждается данными порошковой рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Спектры поглощения аморфных образцов диоксида кремния с изотопным обогащением по ^{nat}Si, ²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si, ²⁸⁺³⁰Si записаны на спектрометре IFS-113 (“Bruker”) в области 330–7000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Для изотопов кремния 29, 30 и природного изотопного состава в диоксиде кремния наблюдается смещение полос поглощения на величину 0,12–20,79 см⁻¹ в низкочастотную область по отношению к кремнию-28. Величина смещения сильно отличается от теоретического значения, рассчитанного из соотношения приведенных масс. Расчеты проводили с учетом данных о изотопном составе.

Для подтверждения полученных данных провели теоретические расчеты методом DFT, в ходе которых были оптимизированы структурные единицы стекла состава SiO₂, а также фрагмент, состоящий из более 100 атомов, геометрия, которого наиболее приближена к полученному на практике диоксиду кремния. Рассчитаны ИК спектры, благодаря которым удалось получить значения пиков полос поглощения для моделей диоксида кремния различного изотопного состава. Теоретические данные хорошо соотносятся с данными полученными в ходе эксперимента.

Список литературы

- [1] Плеханов В.Г. // Успех физических наук. 2000. Т. 170. №11. С. 1245-1252.
[2] Allan D.C., Brown J.T. Patent USA № 0022562. 03.02.2005.

Бесконтактное сенсорное устройство для химического анализа на основе высокочастотной катушки индуктивности

Юськина Е.А.¹, Макаров Н.А.¹, Хайдукова М.М.², Панчук В.В.^{1,3},
Кирсанов Д.О.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия

²Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия

³Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lazyvelikaya@yandex.ru

В работе предложен новый принцип создания сенсорных устройств, позволяющих проводить химический анализ без прямого контакта образца с анализируемой средой в режиме реального времени. Подобные устройства широко востребованы в химическом контроле технологических процессов, в экологическом мониторинге, в медицинской химии. Разработанный детектор основан на предложенном в середине XX века методе высокочастотной бесконтактной кондуктометрии. В то время метод не нашел широкого применения, поскольку аналитический сигнал является сложной функцией и зависит от множества факторов (проводимости раствора, ёмкостных характеристик, диэлектрической проницаемости, магнитных свойств), что трудно поддавалось математической обработке. Современная компонентная база электроники позволяет конструировать похожие измерительные устройства, делать их очень дешевыми и доступными, а также регистрировать сигнал в целом диапазоне частот переменного электрического тока, что дает возможность, используя методы хемометрической обработки данных, извлекать из полученных сигналов важную аналитическую информацию об образце [1].

Сенсор был протестирован на целом ряде модельных и реальных аналитических объектов. Была показана возможность количественного определения неорганических солей в водных растворах в диапазоне концентраций 10^{-3} - 10^{-1} М. Установлено, что детектор позволяет проводить оценку полярности органических растворителей. В образцах молока и сливок детектор продемонстрировал возможность определения жирности продуктов. Также, детектор способен распознавать среды, содержащие культуры различных бактерий и культуры раковых клеток. Подробная информация об этих исследованиях будет представлена в презентации наряду с обсуждением возможных перспектив применения устройства.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ №23-23-00114.

Список литературы

[1] Yuskina E., Makarov N., Khaydukova M., *et al.* // Analytical Chemistry. 2022. V. 94 (35). P. 11978-11982.

СЕКЦИЯ 4

Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Resonant inelastic X-ray scattering spectroscopy of water and methanol in gas and liquid phases

Ignatova N.¹, Kimberg V.², Polyutov S.P.¹, Odelius M.³, Vas da Cruz V.⁴,
Gel'mukhanov F.^{1,2}

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia,

²Royal Institute of Technology, Sweden,

³Stockholm University, Sweden,

⁴Universität Potsdam, Germany

E-mail: nyignatova@sfu-kras.ru

Hydrogen bonds (HB) in water and many other liquids are weaker than the covalent bonds, yet dramatically affect the structure and properties of liquids. Resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) is advantageous for studies of complex systems, thanks to element and sight specificity mapping the electron structure near an atomic center in a complex molecular environment. We present our recent investigations of the RIXS spectra of water and methanol in gas and liquid phases under core-excitation to the dissociative states $O1s^{-1}4a_1$ and $O1s^{-1}8a'$, respectively (see Fig. 1), with vibrational resolution. We show the dynamical origin of the splitting of the $1b_1^{-1}4a_1$ (H_2O) and $2a''^{-1}8a'$ (CH_3OH) RIXS resonances. The extended vibrational progression of the quasielastic RIXS band allowed us to solve the inverse problem of extraction of the potential energy curves from the experimental data. We show the complete breakdown of the one-electron picture for the RIXS transitions from deep valence molecular orbitals. Our numerical simulations are based on the time-dependent wave-packet formalism combined with quantum-chemistry simulations which provide insight into the dynamical properties of RIXS.

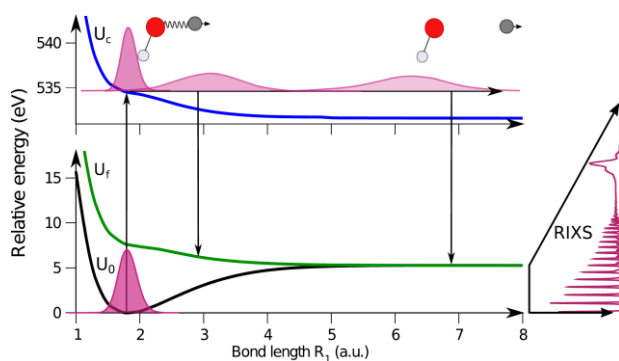


Fig.1. Ultrafast-dissociation in H_2O under core-excitation [3].

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21-12-00193).

Machine learning driven method for simulating of mechanical properties of single- and polycrystalline systems

Jalolov F.N., Kvashnin A.G.

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

E-mail: faridun.jalolov@skoltech.ru

Calculations of elastic and mechanical characteristics of complex non-crystalline solids are challenging due to high computation cost of *ab initio* methods or low accuracy of empirical potentials. Here we propose new computational technique toward efficient calculations of mechanical properties of single crystal and polycrystalline solids from atomistic point of view with high accuracy and reasonable computational cost by using machine learning interatomic potentials (MLIPs) based on moment tensor potentials (MTPs).

MLIPs were trained on a number of local atomic configurations for which forces, stresses and energies were calculated by using *ab initio* calculations. Developed automated approach allows one to perform calculations of elastic tensor, bulk and shear moduli of polycrystalline diamond with different grain sizes by using active learning of MLIPs on local atomic environments in automatic. Test calculations of mechanical properties of more complex single crystals, namely SiC, WC, CrB₄ were carried out to show the possibility of using this scheme to study materials with a mixed chemical bonding. This technique allows one to perform large scale calculations of mechanical properties of complex solids with high accuracy.

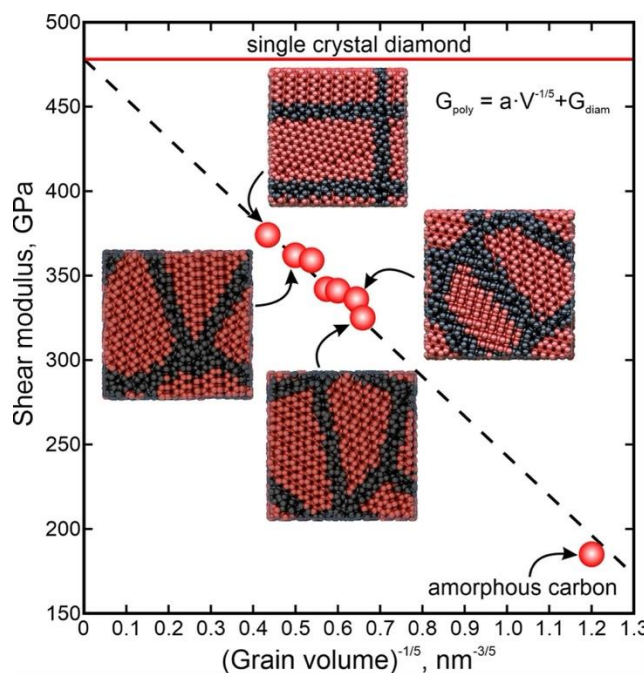


Fig. 1. The elastic modulus (shear G moduli) dependence of polycrystalline diamond as a function of a grain volume $f(V)$.

The catalytic role of the solvent in the ammonization of glyoxal and acetaldehyde

Tuguldurova V.P.¹, Kotov A.V.¹, Fateev A.V.^{1,2}

¹Tomsk State University, Tomsk, Russia

²Tomsk State Pedagogical University, Tomsk, Russia

E-mail: tuguldurova91@mail.ru

The ammonization reactions of carbonyl compounds occurring in solutions are the key reactions for the formation of valuable N-containing heterocycles and also lead to the formation of secondary organic aerosols (SOA) [1]. Recent studies [2] have shown that modeling of these processes without the participation of water molecules leads to high energy barriers, and also revealed that the solvent plays a key role in decreasing the energy barrier for hydrogen transfer processes.

In present work, the catalytic role of the solvent nature was established taking into account the number of centers in the transition states of the most preferable reaction route for the formation of 2-methylimidazole during the simultaneous condensation of acetaldehyde and glyoxal with ammonia [3]. The effect of molecules of water, methanol and ethanol, formic and acetic acids on the energy barriers of all reaction stages was considered.

The energies in terms of Gibbs free energy of the optimized structures in the solution were used to construct the potential energy surface (PES). The Gibbs free energy calculations for each structure in an solution consisted in the optimization of the geometry and calculation of the frequencies of this structure at the B3LYP/6-311(d,p) level of theory taking into account the PCM solvation, using the Gaussian'09 program package installed at the SKIF "Cyberia" supercomputer of Tomsk State University and recalculating the obtained thermochemical data using the low-frequency corrections and correction from the gas with the pressure of 1 atm to solution with the concentration of $1 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$ by using the freely available GoodVibes script developed by Paton and Funes-Ardoiz [4]. The vibrational frequencies were calculated (1) to confirm the absence of imaginary vibrational frequencies for stable structures, and (2) to ensure the presence of a single imaginary frequency in the structures of the transitional states (TS). The search for TSs was carried out by the Quadratic Synchronous Transit method (QST2).

This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority2030).

References

- [1] Ji Y., Shi Q., Ma X., *et al.* //Atmospheric Chemistry and Physics. 2022. V. 22. P. 7259-7271.
- [2] Wei Y., Zhang Q., Wang W., Wang Q. //Atmospheric Environment. 2023. V. 294. 119462.
- [3] Tuguldurova V.P., Vodyankina O.V., Fateev A.V. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. V. 24. P. 9394-9402.
- [4] Funes-Ardoiz I., Paton R., GoodVibes version 3.2; <https://github.com/bobbypaton/GoodVibes>

Корреляция между локальной структурой и вязкостью ионных жидкостей

Алешонкова А.А.^{1,2}, Idrissi A.³, Киселев М.Г.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

³Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

E-mail: a-aleshonkova@list.ru

Обычно под термином «ионные жидкости» понимают расплавленные соли с температурой плавления ниже 100 °С, или при комнатной температуре, состоящие полностью из катионов и анионов [1].

Благодаря такому важному свойству как вязкость, ионные жидкости могут участвовать в следующих процессах: смешение, разделение, массо- и теплоперенос жидкостей [2]. Следовательно, наличие высокого индекса вязкости у данных соединений нежелательно. Согласно литературным данным, такие факторы, как форма, размер, и энергия взаимодействия пар катион - анион, оказывают влияние на вязкость ионных жидкостей. Поэтому поиск зависимости между структурными характеристиками и вязкостью ионных жидкостей является важной задачей для получения маловязких соединений.

Цель настоящего исследования - установление зависимости между вязкостью и молекулярной структурой ионных жидкостей.

Молекулярно - динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета GROMACS 2020.6. Кубические ячейки, содержащие 864 пары ионов, были построены в соответствии с экспериментальными плотностями ионных жидкостей. Функции радиального распределения (RDF), радиального распределения ближайших соседей (nRDF), а также углового распределения были рассчитаны с использованием программы TRAVIS.

Моделирование методом молекулярной динамики катиона Bmim^+ в сочетании с 18-ю различными анионами было проведено с целью охарактеризовать локальную структуру данных систем. Для выполнения поставленной цели в работе использовались два дескриптора расстояния. Сравнение этих расстояний для исследованных ионных жидкостей показывает, что ориентация катиона относительно оси $\text{C}^2\text{-H}^2$ представляет собой конус с углом раскрытия от 15° до 30°. Кроме того, анализ ориентации между анионами показывает, что они локализованы параллельно, за исключением анионов большого размера, для которых наблюдается почти случайная ориентация.

Список литературы

- [1] Walden P. // Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg). 1914. V. 1800.
[2] Marsh K.N., Voxall J.A. & Lichtenthaler R. // Fluid Phase Equilib. 2004. V. 219, P. 93–98.

Влияние химических модификаций и конформационной подвижности на сечение двухфотонного поглощения флуоресцентного белка EGFP

Аслоповский В.Р., Боченкова А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: aslopovskiyvladislav@gmail.com

Флуоресцентные белки используются в биологических исследованиях в качестве маркеров для изучения живых клеток и тканей. В настоящее время активно развивается и применяется двухфотонная флуоресцентная микроскопия, которая имеет ряд преимуществ перед традиционной конфокальной. Яркость флуоресценции в этом случае зависит от сечения двухфотонного поглощения, поэтому поиск флуоресцентных белков с большим сечением двухфотонного поглощения является важной задачей. Целью работы является анализ влияния окружения хромофора на сечение двухфотонного поглощения в белке EGFP.

В данной работе построены полноатомные модели EGFP и его модификации T203I; получена молекулярно-динамическая (MD) траектория EGFP T203I в NPT-ансамбле при 298 К. После релаксации сольватной оболочки вдоль MD-траектории для оптимизации были выбраны 15 геометрий белка с шагом 0.1 нс. Оптимизация геометрии проводилась методом QM/MM в варианте PBE0/(aug)-сс-pVDZ//CHARMM. Квантовая часть включает в себя хромофор и его ближайшее окружение. Энергии вертикальных электронных переходов рассчитаны методом ХМСQDPT2 в базисе (aug)-сс-pVDZ с векторами нулевого приближения, полученными методом SA(7)-CASSCF(14,13). Расчет момента перехода и разности средних дипольных моментов проведен в нулевом порядке этой теории. Электростатическое поле остального белкового окружения учитывалось методом EFP. Сечения двухфотонного поглощения для первых трех переходов в белке EGFP и EGFP T203I рассчитаны путем прямого суммирования по состояниям с учетом 7 состояний.

Показано, что увеличение сечения двухфотонного поглощения EGFP может быть достигнуто путем модификации белкового окружения хромофора при введении точечных мутаций, влияющих на электростатическое поле белка вблизи хромофора. Также показано, что мутация T203I приводит к частичному разрушению сетки водородных связей хромофора и возникновению существенной конформационной подвижности активного центра; при этом сечение двухфотонного поглощения белка сильно зависит от конформации и варьируется в широких пределах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №21-73-00145 с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Исследование механизма и динамики внутренней конверсии химически модифицированного хромофора зеленого флуоресцентного белка

Белецан О.Б., Боченкова А.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: ol.beletsan2015@yandex.ru

Зеленый флуоресцентный белок имеет большое значение для практической биологии, в частности, для непрерывного мониторинга экспрессии генов и изменений в живых клетках. Вне белкового окружения квантовый выход флуоресценции хромофора этого белка (pHBDI⁻) резко уменьшается вследствие существования сверхбыстрого в газовой фазе и растворе канала внутренней конверсии, связанного с внутримолекулярным вращением. Однако сложная кинетика распада возбужденного состояния, связанная с наличием двух доступных для вращения связей, является причиной существования двух значений времени жизни для pHBDI⁻ – 1,3 пс и 11,5 пс. Введение пятичленного кольца в структуру хромофора приводит к блокировке вращения вокруг одной из мостиковых связей в конформационно локированном хромофоре spHBDI⁻, потенциально приводя к увеличению скорости внутренней конверсии. Целью данной работы является изучение механизма внутренней конверсии и определение времени жизни хромофора spHBDI⁻ в первом электронно-возбужденном синглетном состоянии.

В данной работе построено сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного (S_0) и первого возбужденного (S_1) электронных состояний вдоль координаты вращения, найдено коническое пересечение S_1/S_0 и переходное состояние в S_1 на пути к нему, а также проведен анализ двумерного сечения ППЭ вблизи точки конического пересечения с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2. Показано, что после прохождения барьера, связанного с вращением вокруг двойной связи, существенным становится вклад второй координаты, связанной с пирамидализацией системы. Таким образом, модификация хромофора оказывает существенное влияние на механизм внутренней конверсии. Полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии химической модификации на скорость внутренней конверсии из первого возбужденного электронного состояния в газовой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Исследование стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$ для стеклокерамики

Бирюкова Т.Ю.¹, Флигинских Д.Е.¹, Плехович С.Д.¹, Плехович А.Д.²
¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
 Нижний Новгород, Россия
 Email: tanusha_tanusha_2001@mail.ru

Стекла на основе висмута являются потенциально полезными материалами в области стеклокерамики и нелинейной оптики. Интерес к системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ связан с разработкой новых пассивных и активных фундаментальных стекол и стеклокерамики. Исследуемые стекла имеют потенциальное применение в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах, таких как батареи, химические датчики и "умные окна".

Научной группой ИХВВ РАН синтезированы стекла с составом $0,2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{V}_2\text{O}_5 - (0,8 - x)\text{BaO}$ (где $x = 5, 10, 15, 20$) и авторами рассчитана геометрия исследуемых составов (Рис.), выполнено моделирование ИК-спектра (Рис.), рассчитаны энергетические уровни основных и возбужденных состояний с помощью программы Gaussian 03 методом DFT/B3W91/Lanl2dZ.

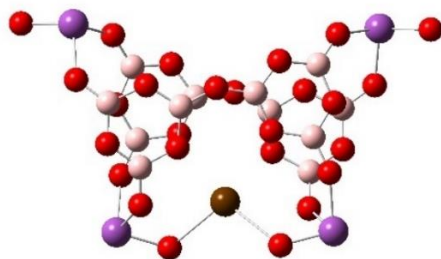


Рис. 1. Строение молекулы стекла с составом $0,2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{V}_2\text{O}_5 - (0,8 - x)\text{BaO}$ ($x = 10$)

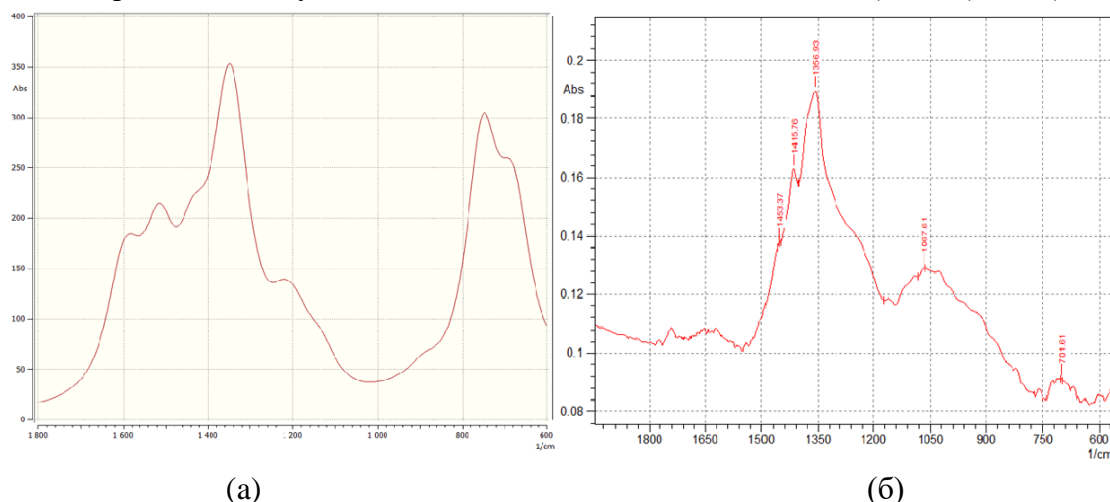


Рис. 2. ИК-спектры стекла, полученного теоретическим расчетом (а) и полученного экспериментально (б)

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант номер 20 – 73 – 10110)

Структура и свойства субнаноразмерных кластеров платины. Квантово-химическое исследование методом GFN-xTB2

Бурова С.А., Лившиц Г.Д., Игнатов С.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: nurvogel@gmail.com

Наночастицы и субнаноразмерные кластеры платины являются высокоактивными гетерогенными катализаторами многих промышленно-важных процессов, в т.ч. реакций гидрирования органических соединений. Изучение адсорбции и реакций на них органических лигандов теоретическими методами позволяет установить важные особенности протекающих процессов. К сожалению, квантово-химические расчеты металлических кластеров методами *ab initio* или DFT сильно затруднены многодетерминантным характером решений, наличием близких по энергии электронных состояний и плохой сходимостью. С этой точки зрения метод DFTB является перспективным альтернативным подходом, обеспечивающим высокую скорость расчета и улучшенную сходимость. В настоящей работе мы применяем современный вариант метода DFTB – GFN-xTB2 – для изучения возможностей и точности этого метода при расчетах субнаноразмерных кластеров платины Pt_n ($n = 2-8, 12-15, 19, 23, 24, 38, 44, 54, 55, 85$). Для оценки точности мы сравниваем рассчитанные структуры с результатами расчетов другими методами, а также с доступными экспериментальными данными.

Расчеты показывают, что метод GFN-xTB2 обеспечивает значительно более быструю сходимость и скорость расчета по сравнению с DFT. Оптимизированные структуры кластеров Pt₅₅ и Pt₈₅ показаны на Рис. Зависимость энергии связывания кластеров от величины $n^{-1/3}$, которая является линейной на уровне DFT, при расчетах методом GFN-xTB2 имеет заметные отклонения от линейности в области больших n . Особенности получаемых решений, их сравнение с DFT, полуэмпирическими методами PM6/PM7 и методами атомистических потенциалов обсуждаются в докладе.

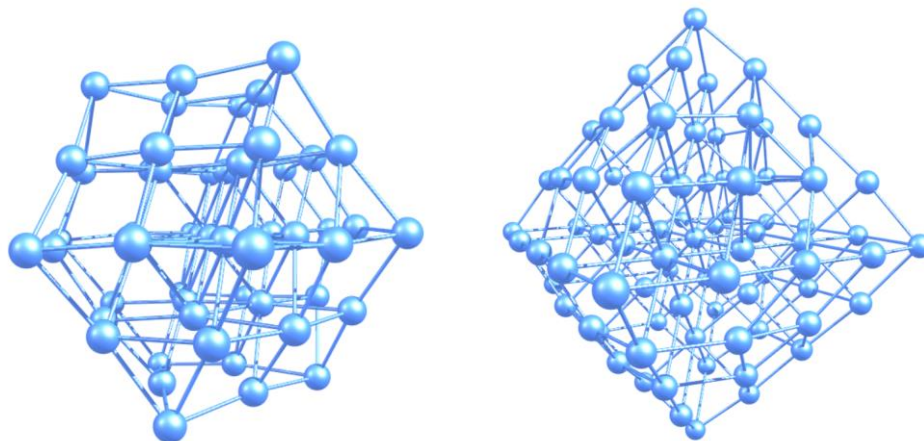


Рис.1. Оптимизированные структуры кластеров Pt₅₅ и Pt₈₅

DFT-исследование начальной стадии радикально-координационной полимеризации винилхлорида в присутствии ферроцена

Валиахметов Э.А.¹, Смирнов А.В.², Диниахметова Д.Р.², Колесов С.В.²

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: vali.ea@mail.ru

Радикально-координационная полимеризация представляет значительный интерес поскольку позволяет получать продукты, структура и молекулярно-массовые характеристики которых находятся за пределами возможностей традиционной радикальной полимеризации.

В данной работе было проведено квантово-химическое исследование взаимодействий ферроцена (Fc) с молекулами мономера (М) и радикалами роста (R[•]) винилхлорида (ВХ) с помощью DFT-метода PBE/3z в программе “Priroda 9”.

Из представленной схемы (Рис. 1) видно, что наиболее вероятным является следующий маршрут взаимодействий. Происходит ряд последовательных присоединений R[•]: к цикlopentadiенильному кольцу Fc (3), далее по атому Fe (6), и еще одного R[•] по железу (7). Затем по атому металла интермедиата 7 координируется М с элиминированием лиганда CpR, что приводит к образованию потенциального активного центра (АЦ) радикально-координационной полимеризации (8).

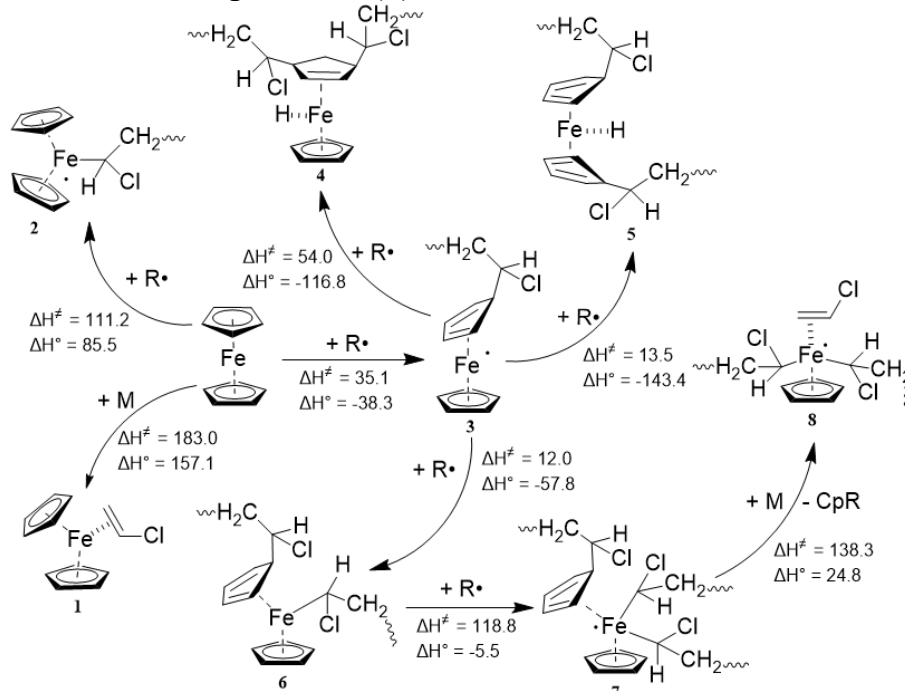


Рис. 1. Схема участия Fc в начальной стадии радикальной полимеризации ВХ
 Величины ΔH^\ddagger и ΔH° выражены в кДж/моль.

Таким образом, на основе проведенного квантово-химического моделирования можно предположить структуру как минимум АЦ, рост цепи в котором проходит в координационной сфере железа, и схему его образования.

**Квантово-химическое исследование ароматичности и спектроскопии
металлоцено-тиапорфиринов с Fe, Co⁺, Ru, Rh⁺**

Валиулина Л.И., Валиев Р.Р.

Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: valiulina-lenara@mail.ru

В работе проведено квантово-химическое исследование ароматичности, энергетических и спектроскопических характеристик комплексов металлоцено-тиапорфиринов с переходными металлами VIII группы (Fe, Ru) [1, 2] и изоэлектронными ионами IX (Co⁺, Rh⁺) группы. Равновесные структуры и тензора ядерного магнитного экранирования были получены на уровне теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора Карслуэ def2-TZVP.

Ароматичность соединений оценивалась на основе магнитного критерия с использованием метода калибровочно инвариантных магнитно-индуцированных плотностей тока (GIMIC).

Расчеты плотностей кольцевых токов указывают на перенос π -сопряжения порфириноида через металлоценовый фрагмент посредством d-электронов металла, что в результате приводит к формированию единого трехмерного π -d-сопряженного контура и металломакроциклической ароматичности [3]. Перенос сопряжения приводит к увеличению числа электронов, участвующих в сопряжении, что отражается на двухфотонном поглощении.

Анализ нижнего синглетного вертикального электронного перехода ($S_0 \rightarrow S_1$) и энергетической щели между граничными молекулярными орбиталями ($E_{\text{HOMO-LUMO}}$) показал, что данные величины зависят от характера ароматичности молекул и силы магнитно-индуцированных кольцевых токов. Последняя величина отражает степень электронной делокализации, что позволяет использовать данную зависимость в качестве спектроскопического критерия ароматичности.

Рассмотренные комплексы благодаря особой сопряженной системе и ароматичности, а также большим сечениям двухфотонного поглощения являются перспективными объектами для приложений двухфотонной спектроскопии.

Список литературы

- [1] Simkowa I., Latos-Graz'yn'ski L., Stępień M. // *Angew Chem Int Ed Engl.* 2010. V. 49. P. 7665.
- [2] Simkowa I., Latos-Graz'yn'ski L., Stępień M. // *Angew Chem Int Ed Engl.* 2013. V. 52. P. 1044.
- [3] Valiev R.R., Theo K., Valiulina L.I., *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 1666-1674.

Теоретическое исследование окислительного присоединения на наночастицах палладия методом молекулярной и метадинамики

Власова Ю.С.^{1,2}, Полинский М.В.², Анаников В.П.^{1,2}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
E-mail: iuliia.vlasova@chemistry.msu.ru*

Многочисленными исследованиями было показано одновременное наличие разных типов потенциально активных центров гомогенной и гетерогенной природы (т.н. «каталитический коктейль») при каталитических условиях реакций кросс-сочетания и функционализации [1]. Целью данной работы является квантово-химическое определение механизмов реакций окислительного присоединения к наночастицам палладия и меди, нахождение предпочтительных конформационных и конфигурационных изомеров продукта окислительного присоединения бромбензола к металлической наночастице. Важно отметить, что до настоящего времени прямого квантово-химического и экспериментального сравнения активности каталитических центров Pd(0) гетерогенной и гомогенной природы не проводилось. Экспериментальное затруднение связано с тем, что не удастся на практике разделить «каталитический коктейль», а теоретическое сравнение сопряжено с тем, что моделирование кросс-сочетания с наночастицами весьма затратно.

В ходе работы было проведено моделирование окислительного присоединения бромбензола к наночастице палладия Pd₇₉, кроме того, были проведена симуляция метадинамики этой системы в программном пакете DFTB+ [2]. Симуляция проводилась с полуэмпирическим гамильтонианом GFN1-xTB с учетом эффектов растворителя (модель GBSA, вода и ДМСО). Был исследован механизм перемещения продуктов окислительного присоединения по поверхности наночастицы. Рассчитаны относительные свободные энергии интермедиатов и свободные энергии активации.

Список литературы

- [1] Eremin D.B., Ananikov V. P. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 346. P. 2-19.
[2] Hourahine B., *et al.* // *The Journal of chemical physics*. 2020. V. 152. №. 12. P. 124101.

Развитие методов расчета оптических спектров конформационно нежестких внутриклеточных индикаторов кальция в различном окружении

Волдаева О.Н., Боченкова А.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: voldaeva.on16@physics.msu.ru

Fura-2 – один из флуоресцентных красителей, используемый для визуализации свободных ионов Ca^{2+} внутри клетки. Краситель способен образовывать хелатный комплекс с ионом Ca^{2+} за счет входящих в его состав карбоксильных групп. Исходя из литературных данных, на способность данного красителя к комплексообразованию и на его спектральные характеристики влияет рН, а также наличие других ионов в растворе. Исследование фотофизических свойств флуоресцентных индикаторов с помощью методов квантовой химии позволяет получить информацию об основных факторах, влияющих на форму и положение их спектров в различном окружении. Однако неоднородное уширение спектров поглощения усложняет их моделирование за счет как окружения, так и конформационной подвижности самого красителя.

Цель данной работы – разработка методики моделирования структуры и фотофизических свойств полианионных комплексообразующих красителей на примере флуоресцентного индикатора Fura-2 в растворе и создание автоматизированного алгоритма для моделирования формы спектральных полос с учетом однородного и неоднородного уширения.

Предложенная методика включает в себя следующие этапы: 1) молекулярно-динамическое моделирование с целью выбора конфигураций для последующих этапов моделирования и усреднения; 2) оптимизация геометрий выбранных структур с помощью метода КМ/ММ; 3) расчёт энергий вертикального возбуждения и вероятностей переходов с учетом влияния окружения; 4) моделирование вибронной структуры спектра при гомогенном уширении; 5) расчёт интегрального электронно-колебательного спектра путем усреднения вдоль молекулярно-динамической траектории.

С использованием разработанной методики установлены основные факторы, влияющие на форму и положение полос в спектрах поглощения кальциевого индикатора Fura-2, объяснена природа сдвига максимума поглощения при связывании ионов кальция и проведен анализ спектров при различном рН.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана Российским научным фондом (грант №22-13-00126).

Моделирование деструкции фульвово́й кислоты

Герасимова Э.В.¹, Ананичева С.А.^{1,2}, Зеленцов С.В.¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

²Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: teatolamb@gmail.com

В связи с новыми экологическими тенденциями идет поиск новых объектов для получения углеродистого сырья для производства биотоплив, низкомолекулярных веществ и высокоуглеродистых соединений. Фульвовые кислоты являются неотъемлемым компонентом органических природных объектов (торф, почва, гумус и т.д.), поэтому есть необходимость в изучении возможных механизмов их деструкции. Целью работы являлось исследование характеристик реакций термической деструкции фульвово́й кислоты при помощи методов квантовой химии.

В работе исследована структура фульвово́й кислоты и рассчитана геометрическая структура (рис. 1) методом DFT (B2LYP). Полученные результаты согласовываются с литературой [1]. При поиске более вероятного механизма деструкции был использован метод возмущения второго порядка (OO-MP2). Данные получены с использованием программы Gaussian 6.0.16.

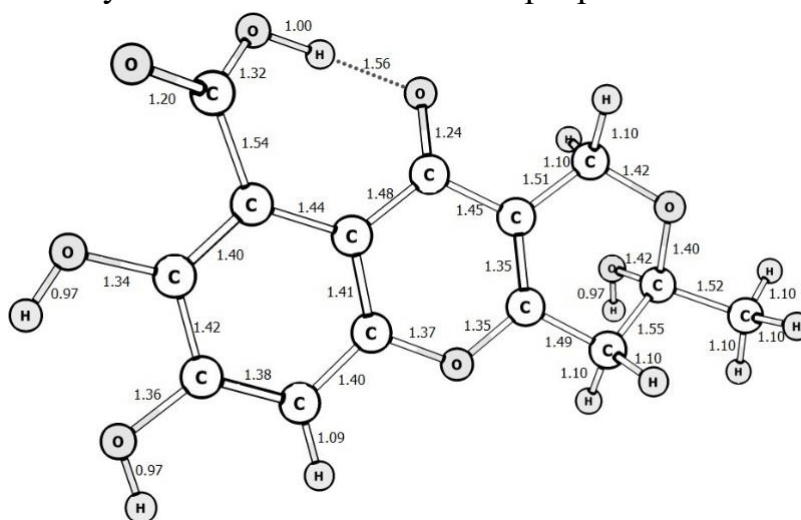


Рис. 1. Структура фульвово́й кислоты с отображением длин связей

Было показано, что в структуре фульвово́й кислоты наблюдаются внутримолекулярные водородные связи между карбоксильной и гидроксильными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» по договору 17173ГУ/2021 от 17.12.2021 г.

Список литературы

[1] Fizer M., Sidey V. // Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2021.

Квантовохимическое исследование механизма стереоселективной сборки R,R-гексагидроазуленона из 2-метилциклогексанона и фенилацетилена в суперосновной среде KOH/DMSO

Гнатовский Г.Р., Абсалямов Д.З., Орел В.Б.

¹Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: gnat140299@yandex.ru

Экспериментально установлено, что взаимодействие 2-метил-циклогексанона и фенилацетилена в среде KOH/DMSO при 100°C приводит к селективному образованию (3aR,8aR)-8a-метил-6,7-дифенил-1,2,3,3a,8,8a-гексагидроазулен-4(5H)-она (R,R-ГГА) с выходом 37 %.

В этой работе методом B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с учетом сольватационных эффектов растворителя (DMSO) на уровне континуальной модели IEF PCM исследован механизм селективной сборки R,R-ГГА.

Иницирует сборку R,R-ГГА винилирование фенилацетиленом **1** 2-метилциклогексанона **2** по 2-ому положению цикла ($\Delta G^\ddagger = 17,4$ ккал/моль) с образованием Z-изомера β,γ -ненасыщенного кетона **3** ($\Delta G = -13,1$ ккал/моль), наблюдаемого экспериментально [1]. Изамеризация **3** в более термодинамически выгодный E-изомер β,γ -ненасыщенного кетона **4** ($\Delta \Delta G = -7,1$ ккал/моль) через образование E- и Z-карбанионов осуществляется с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 25,9$ ккал/моль. Далее кетон **4** этинилируется фенилацетиленом **1** по C=O связи ($\Delta G^\ddagger = 16,8$ ккал/моль) с образованием менее устойчивого на 1,0 ккал/моль O-аниона **5**. Разрыв C₁-C₂ связи цикла в **5** происходит с повышением энергии системы на 13,3 ккал/моль. Однако дальнейшее внутримолекулярное C-винилирование возникающего в 10-ом положении карбаниона ($\Delta G^\ddagger = 12,0$ ккал/моль) приводит к 10-членному циклу **6** со значительным понижением энергии системы на -16,8 ккал/моль. В цикле **6** осуществляется миграция двойной C=C связи из 2,3-положения в 3,4-положение ($\Delta G^\ddagger = 11,5$ ккал/моль) с образованием более устойчивого (2E)-6-метил-3,4-дифенилциклодека-3,5-диен-1-она **7** ($\Delta \Delta G = -6,2$ ккал/моль).

Завершает сборку R,R-ГГА циклизация **7**, в которой последовательно осуществляется депротонирование CH₂-группы в 10-ом положении цикла ($\Delta G^\ddagger = 5,2$ ккал/моль) и присоединение образующегося карбаниона по двойной C=C связи в 6-ое положение цикла ($\Delta G^\ddagger = 13,0$ ккал/моль). Отметим, что для образования именно R,R-стереоизомера ГГА необходимо чтобы в **7** связи C₉-C₁₀ и C₁=O находились в SC-конформации относительно друг друга. Суммарное понижение энергии, достигаемое при образовании R,R-ГГА составляет $\Delta G = -46,6$ ккал/моль.

Образование другого стереоизомера S,R-ГГА, связанного с AC-конформацией связей C₉-C₁₀ и C₁=O в **7**, происходит с более высоким на $\Delta \Delta G^\ddagger = 5,2$ ккал/моль активационным барьером, что объясняет стереоселективность данной реакции.

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025

Стереохимическое исследование бисиндольных монотерпеновых алкалоидов методами квантовой химии

Григорьев Д.А., Семенов В.А., Кривдин Л.Б.

Иркутский Институт Химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: grigorievda86@mail.ru

В настоящее время при выделении новых природных соединений из растительных субстратов актуальной является задача их точной стереохимической идентификации. При отнесении спектральных параметров известно множество случаев ошибочного установления абсолютной конфигурации сложных структур, не имеющих данных РСА. Как следствие, недостаточное представление о строении подобных соединений может стать серьезным затруднением при исследовании их биологической активности.

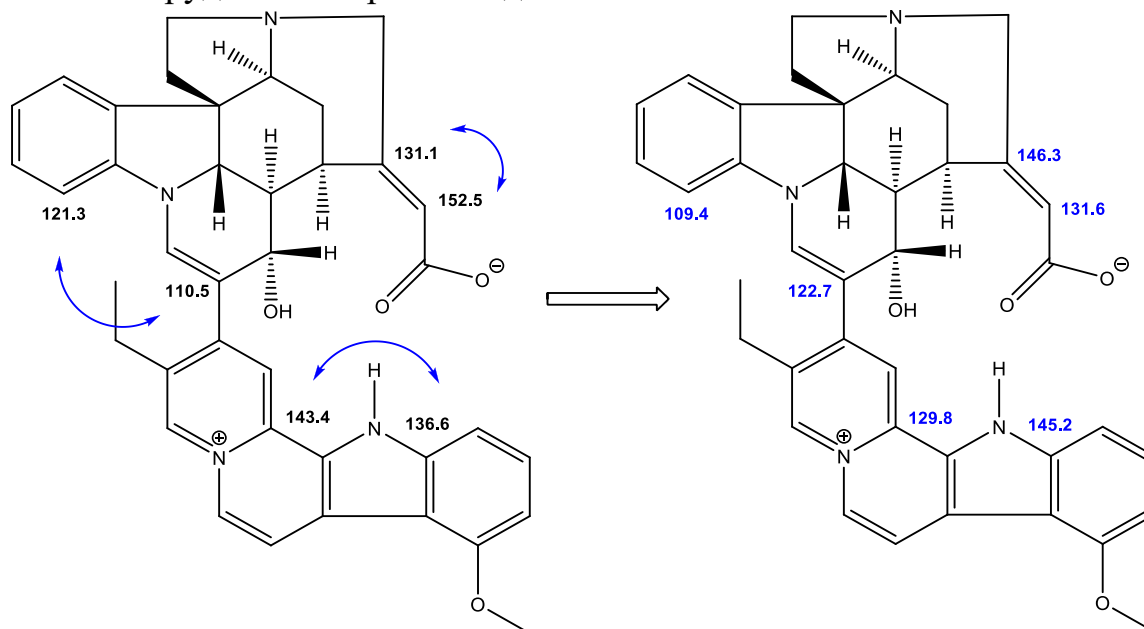


Схема 1. Предлагаемое переотнесение спектральных данных ЯМР ^{13}C Гуанесина: слева – экспериментальные данные, справа – отнесение, основанное на теоретическом расчете.

В рамках настоящего исследования была продолжена работа по разработке методологии точного стереохимического исследования ассиметрически-насыщенных структур. На уровне PVE0/pcS-2//augpcS-2 были проведены квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C ряда стереоизомеров бисиндольных монотерпеновых алкалоидов, проявляющих противораковые и противопротозойные свойства. В результате проведенного исследования было предложено несколько уточнений и переотнесений спектральных сигналов ЯМР, а в некоторых случаях были дополнены недостающие данные. При этом средняя абсолютная ошибка расчета составила 0,23 и 2,1 м.д. для химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C , соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00267).

Влияние растворителя на реакцию взаимодействия нитросоединений с олефинами

Гримова И.Т., Плехович С.Д., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: marhusa96@gmail.com

Методом uwB97xD/6-311g++(d,p) проведено моделирование реакции олефинов на примере реакций взаимодействия пропена, этена и циклопентена с нитрометаном в триплетном состоянии с учётом растворителя. Для проведения расчетов использован программный комплекс Gaussian03. Получены переходные состояния реакции исследуемого вещества. Установлено, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии образование комплекса нитросоединения с олефином, на второй - дальнейшая его деструкция до нитрозосоединения и окиси олефина. Рассчитаны энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также в проведении процедуры восстановления координаты реакции методом IRC.

Рассмотрено влияние растворителей на механизм реакции. Выяснено, что с увеличением диэлектрической проницаемости энергия активации реакций уменьшается.

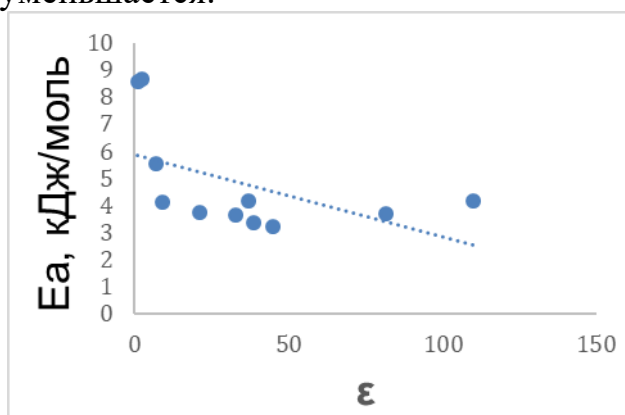


Рис. 1. Зависимость энергии активации от диэлектрической проницаемости растворителя на примере реакции пропена с нитрометаном для первой стадии.

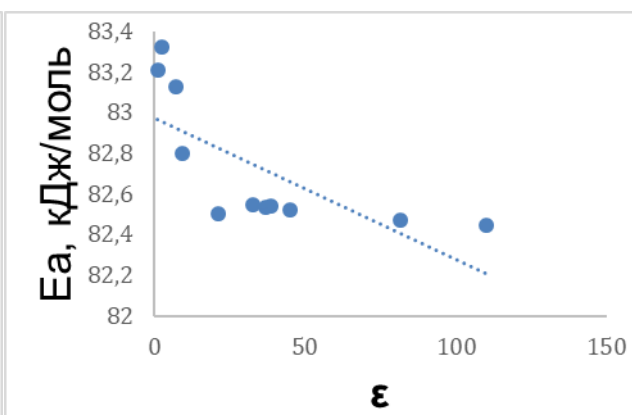


Рис. 2. Зависимость энергии активации от диэлектрической проницаемости растворителя на примере реакции пропена с нитрометаном для второй стадии.

**Молекулярная структура и энергетические характеристики
металлокомплексов пиразинопорфиразинов и
тетрабензопорфиринов**

Жабанов Ю.А., Ерошин А.В., Рыжов И.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: zhabanov@gmail.com

Появление новых областей практического применения макрогетероциклических соединений, например, таких, как нелинейная оптика, полупроводниковые и жидкокристаллические материалы, сенсорные устройства, онкология и др., требует не только расширения спектра их молекулярной архитектуры и способов ее конструирования, но и расширения исследований взаимосвязи геометрического и электронного строения молекул и реакционной способности.

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое изучение геометрического и электронного строения молекул металлокомплексов пергалогензамещенных тетрапиразинопорфиразинов, замещенных пергалогенированными заместителями порфиразинов и комплексов тетрабензопорфиринов с целью установления и теоретического объяснения общих закономерностей в их структуре. Для изучения строения и энергетики макрогетероциклических соединений использован комплекс теоретических и экспериментальных методов.

Исследования процессов сублимации макрогетероциклических соединений проведены с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1201, модифицированного для термодинамических исследований с использованием эффузионной ячейки Кнудсена, что позволило определить термическую устойчивость и возможность конгруэнтного испарения данных веществ с целью установления перспективы их использования в MO CVD технологиях. Твердые образцы испаряли из молибденовой эффузионной ячейки. Масс-спектры регистрировали в вакууме 10^{-7} Торр при энергии ионизации 50 эВ и ускоряющем напряжении 5 кВ.

Важной составляющей проведенных исследований является теоретическое определение геометрического и электронного строения макрогетероциклических соединений с помощью квантово-химических расчетов, что позволило определить влияние заместителей на строение и спектральные свойства данных соединений. Расчеты осуществлялись с использованием DFT функционала PBE0 с учетом дисперсионной поправки Grimme (D3) в сочетании с базисным набором def2-TZVP.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10126.)

Получение фотолюминесцентных полимеров на основе лантанидов(III) с производными изотиазола

Иванова Е.А.¹, Смирнова К.С.¹, Поздняков И.П.², Лидер Е.В.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: ivanovaee@niic.nsc.ru

Синтез новых фотолюминесцентных координационных соединений редкоземельных металлов является перспективным направлением в химии, а полученные комплексы лантанидов(III) находят применение в качестве люминесцентных красителей клеток и органелл для биовизуализации, а также компонентов излучающего слоя для OLED-материалов.

В данной работе синтезированы координационные соединения редкоземельных металлов с 3,4-дихлоро-изотиазол-5-карбоновой кислотой (HL). Все комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, по данным элементного анализа получены соединения с общей формулой $[LnL_2(OAc)]$, где $Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}$. Рентгенофазовый анализ показал изоструктурность комплексов, а с помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в ходе синтеза молекулы лиганда депротонируются, при этом один лиганд координируется бидентатно-циклическим способом, а второй – монодентатно (рис. 1). Также в координационную сферу входит ацетат-ион, проявляющий как хелатный способ координации, так и бидентатно-мостиковый, тем самым соединяя два иона металла в полимерную цепочку. Координационное число центрального атома равно 7. Для каждого соединения детально исследованы фотолюминесцентные свойства лиганда и комплексов: получены данные о спектрах возбуждения люминесценции и эмиссии, временах жизни возбужденных состояний, а также квантовых выходах.

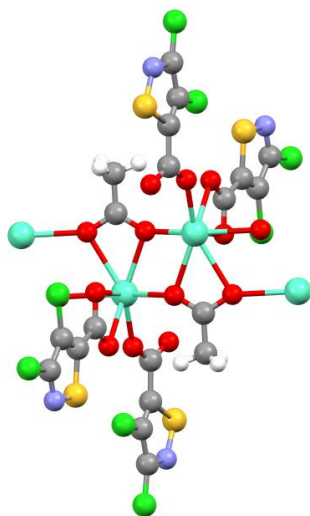


Рис. 1. Строение полимерной цепочки комплекса $[EuL_2(OAc)]_n$.

Квантовохимическое исследование люминесценции в сополимерах флуорена

Игнатова И.И., Порсев В.В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Санкт-Петербург, Россия

Email: north.irina@yandex.ru

Полифлуорены, относящиеся к полимерным светодиодам, вызывают интерес из-за перспектив их применения в качестве источников света и гибких цветных дисплеев с низким энергопотреблением.

В Институте Высокмолекулярных Соединений РАН синтезированы сополимеры флуорена двух типов. Первый тип содержит группы трифениламина (ТФА) с жестким присоединением к полифлуореновой цепи, в полимерах второго типа ТФА присоединены через гибкий спейсер $-(\text{CH}_2)_6\text{O}-$ (мономер М5) (рис. 1 (а)). Так же в полимеры введены мономерные звенья, содержащие сложноэфирные группы фосфоновой кислоты $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ (мономер РЕ). В спектрах полимеров первого типа наблюдается картина, характерная для флуоресценции полифлуоренового каркаса с главным пиком 420 нм. Однако, в спектре полимера Р234 второго типа появляется широкая бесструктурная полоса с максимумом 480 нм (рис. 1 (б)).

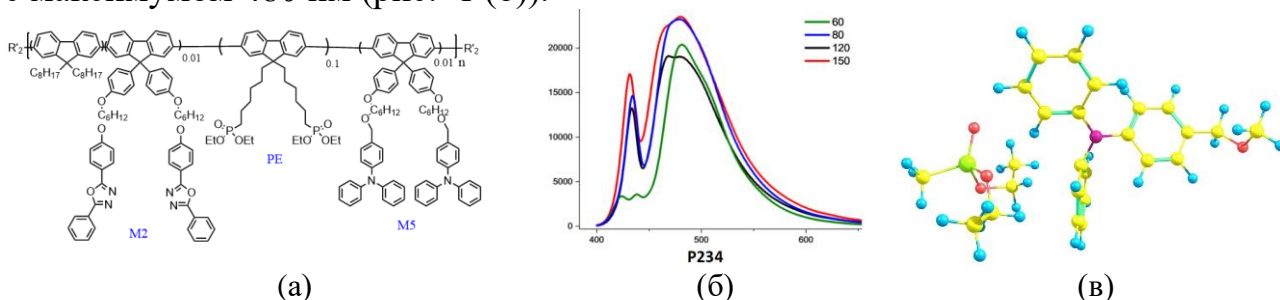


Рис 1. (а) - структура полимера Р234; (б) - экспериментальный спектр фотолюминесценции полимера Р234 для разных температур; (в) - структура эксиплекса (без полимерных цепей)

В данной работе теоретически было доказано образование эксиплекса в возбужденном состоянии полимера Р234 благодаря подстраиванию групп ТФА к фосфоновым группам РЕ с помощью гибкого спейсера. Продемонстрировано, что в основном состоянии эти группы не взаимодействуют, что исключило комплекс с переносом заряда. Квантовохимически был смоделирован процесс флуоресценции, найдена структура эксиплекса (рис. 1 (в)). Обнаружено, что образование аналогичного комплекса между ТФА, жестко присоединенным к полифлуореновой цепи, и РЕ невозможно по стерическим причинам, что объясняет спектр полимера первого типа. Теоретически полученные фотофизические характеристики в виде длин волн флуоресценции соответствуют экспериментальным значениям.

Разработка фотохимического способа синтеза гептасульфида рения

Исаева Е.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: evisaeva89@gmail.com

В системе рений-сульфид известно два устойчивых сульфида рения – ReS_2 и Re_2S_7 . Оба соединения могут использоваться в качестве катализатора для синтеза органических соединений. Кроме этого наночастицы гептасульфида рения (Re_2S_7) применяются для приготовления радиофармпрепаратов. Наночастицы Re_2S_7 , меченные гамма-излучающими радионуклидами ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{188}Re , ^{186}Re) успешно применяются для непрямо́й лимфосцинтиграфии и в технике интраоперационной хирургии.

Мы впервые предлагаем использовать для синтеза Re_2S_7 фотохимический способ, который осуществляется при УФ-облучении водных растворов, содержащих перренат- и тиосульфат натрия. После облучения в растворе сначала образуются водорастворимые тиоперенаты, а со временем и твердофазный продукт, который можно выделить из раствора центрифугированием.

Целью работы являлось с использованием физико-химических методов анализа (рентгеноэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы, ИК-спектроскопия и спектрофотометрия) и элементного анализа качественно и количественно определить состав твердофазного продукта, образующегося при УФ-облучении.

В результате проведенного анализа показано, что твердофазный продукт является смесью элементной серы и Re_2S_7 . Определено, что содержание элементной серы можно практически исключить если проводить фотолиз водных растворов, содержащих перренат- и тиосульфат натрия, при pH выше 6,0. Максимальный выход продуктов фотолиза наблюдается в интервале pH от 6,8 до 7,1 при облучении водных растворов, содержащих 0,096 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,008 М NaReO_4 эксимерной лампой KrCl (222 нм). pH поддерживали в растворе с использованием фосфатных буферных растворов. Результаты количественного анализа показывают, что стехиометрическое соотношение между рением и серой в полученном осадке после удаления элементной серы, не регистрируемой рентгеноэлектронной спектроскопией, составляет 1:3,69 ($\text{Re}_2\text{S}_{7,38}$).

Состав Re_2S_7 , полученного фотохимическим способом, был сопоставлен с составом образцов Re_2S_7 , полученных известными из литературы способами его синтеза (тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным). Определено, что по составу они практически не отличаются и содержат воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и гидросульфат-ионы, а также тиоперренат-ионы, не полностью прореагировавшие с сульфидирующими реагентами.

Таким образом, предложен новый способ синтеза Re_2S_7 , который абсолютно отличается от ранее известных, является одностадийным, осуществляется без использования токсичных реагентов и в нейтральной среде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

Аксиальные комплексы Sn(IV)-тетра (4-сульфофенил)порфирина с азорубином в водных средах: флуоресцентные зонды локальной вязкости и рН-индикаторы

Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М.

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

E-mail: key@isc-ras.ru

Большое разнообразие создаваемых органических флуоресцентных сенсоров обусловлено широким спектром задач и условий их применения. Например, чувствительность флуоресценции к физическим свойствам микроокружения, в котором находятся молекулы флуорофоров, позволяет использовать некоторые из них в качестве датчиков различных параметров внутриклеточной среды. По изменениям вязкости и рН крови, плазмы или лимфатических жидкостей можно судить о наличии различных заболеваний.

Целью нашей работы являлось получение и изучение фотофизических свойств триады $(SnP(Az)_2)$, в которой Sn(IV)-порфириновый макроцикл связан с молекулами азорубина через аксиальную координацию на катионе металла тетрапиррольного макроцикла. Присутствие азогруппы потенциально придает азорубину свойства молекулярного ротора и, как следствие, чувствительность окружающей среды к этому виду красителя.

Были изучены спектрально-люминесцентные свойства триады в водно-глицериновых средах разного состава и водных средах с разным рН. Ослабление флуоресцентных свойств у азорубина в составе триады и появление сенсibilизированной эмиссии порфирина при селективном возбуждении звена красителя свидетельствует о возможном переносе энергии от азорубина-донора к порфирилату-акцептору. Результатом фотоиндуцированного является частичная передача флуоресцентных свойств аксиальных лигандов и характерных для них зависимостей на флуоресцентные свойства порфирилатного фрагмента, позволяющая получать соединения с большей чувствительностью и по отношению к рН среды, и к локальной вязкости.

Синтезированная триада $SnP(Az)_2$ может выступать и в роли флуоресцентных молекулярных роторов (особенно в области вязкости от 1 до 6, и в роли рН-индикаторов в интервале от 5 до 6, а также сохраняет фотосенсibilизационные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №22-23-00018)

**Реакционноспособный краситель на основе aza-BODIPY:
синтез, спектральные свойства, применение**

Кернер А.А.¹, Ксенофонтова К.В.¹, Крестова А.Н.¹, Меркушев Д.А.¹,
Румянцев Е.В.^{1,2}, Марфин Ю.С.^{1,3}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

³Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

E-mail: arenrek@gmail.com

Разработка флуоресцентных маркеров для биомолекул, биологически активных веществ и лекарственных средств – перспективное направление современной химии. В этой связи особый интерес представляют производные борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY), которые обладают рядом практически ценных свойств, выгодно выделяющих их на фоне других органических флуорофоров.

На первом этапе работы был синтезирован флуоресцентный краситель на основе aza-BODIPY, содержащий в своем составе реакционноспособные по отношению к аминам изотиоцианатные группы (рис. 1).

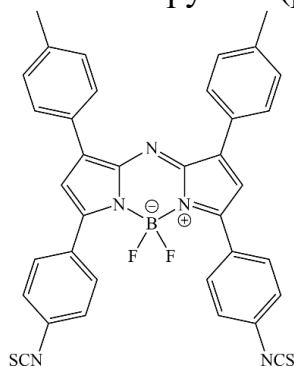


Рис. 1. Структура aza-BODIPY.

На следующем этапе работы были исследованы спектральные и фотофизические свойства aza-BODIPY в ряду различных по своей природе растворителей, что позволило установить наличие у исследуемого соединения выраженного сольватохромного эффекта наряду со способностью поглощать и испускать свет в ближней инфракрасной области спектра.

На заключительном этапе работы была проведена маркировка транспортного белка плазмы крови бычьего сывороточного альбумина синтезированным флуоресцентным красителем aza-BODIPY. Для маркированного белка была определена степень маркировки, а также исследованы спектральные и фотофизические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00337) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Изучение спектральных характеристик π -комплексов этилена при сорбции ИЖ, содержащими ионы серебра, методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопией НПВО под высоким давлением

Ковалев Е.П., Приходько С.А., Шалыгин А.С., Мартьянов О.Н.

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

Новосибирск, Россия

E-mail: kovalev-e@catalysis.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – перспективный функциональный растворитель [1], применение которого может лежать в основе создания технологии селективного разделение смеси этана и этилена. Один из возможных способов увеличения селективности процесса является использование комплексобразования на основе солей Ag (I) [2].

В результате применения метода НПВО-ИК спектроскопии были получены НПВО-ИК спектры серии ИЖ под давлением этилена. Сравнение спектров исходных и модифицированных ИЖ показало наличие сильного влияния катионов серебра на положение и форму полос внеплоскостных деформационных колебаний сорбированного этилена (рис. 1).

Таким образом, можно говорить об изменении механизма сорбции и соответственно о положительном влиянии модификаций на сорбционную способность ИЖ.

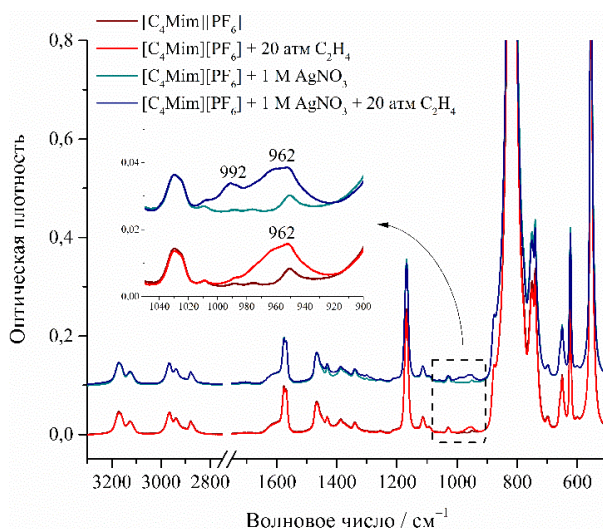


Рис. 1. НПВО-ИК спектры $[C_4Mim][PF_6]$ ИЖ при атмосферном давлении и давлении этилена 20 атм, в том числе с добавкой $AgNO_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-21011390053-4).

Список литературы

- [1] Singh S. K., Savoy A. W. // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V.297. P. 112038.
- [2] Safarik D. J., Eldridge R. B. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998. № 7 (37). P. 2571–2581.

Фотохимия цис-диамминбис-(2,2'-дипиридил) рутения (II), перспективного для использования в фотохимиотерапии

Кокоренко А.А.^{1,2}, Васильченко Д.Б.³, Центалович Ю.П.⁴, Глебов Е.М.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: a.kokorenko@g.nsu.ru

За последние 50 лет в области фотофизики и фотохимии координационных соединений переходных металлов, в том числе платиновых, были проведены многочисленные исследования. Одним из наиболее изученных за все время комплексов является $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - типичный пример низкоспинового d^6 -комплекса [1]. При изучении дипиридилных и других комплексов рутения (II) появились перспективы их использования, например, в фотокатализе, а также в фотохимиотерапии [2]. В отличие от координационных соединений платины (II) и (IV) комплексы рутения (II) не снижают свою активность в присутствии кислорода и достаточно эффективно связываются с ДНК при малых концентрациях [3], что может сделать комплексы рутения заменой комплексам платины при лечении опухолей в будущем.

В докладе будут представлены результаты исследования кинетических параметров и возможного механизма фотохимического превращения $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ в $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, полученные методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза исходного соединения. Проведена оценка квантового выхода фотопревращения. В эксперименте по лазерному импульсному фотолизу зарегистрировано промежуточное поглощение с характерным временем гибели 300 нс. По аналогии с фотофизикой похожих комплексов рутения [2] мы предположили, что это поглощение принадлежит нижнему триплетно-возбужденному состоянию комплекса ³ПЗМЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00708).

Список литературы

- [1] Juris A., Balzani V., Barigelletti F., *et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 84. P. 85–277.
[2] Balzani V., Campagna S. // *Topics in Current Chemistry.* 2007. V. 280. P. 117–214.
[3] Pauly M., Kayser I., Schmitz M., *et al.* // *Chem. Comm.* 2002. V. 10. P. 1086–1087.

Квантово-химическое исследование новой двумерной нанопористой структуры на основе молекул F4-TCNQКоровина А.В.^{1,2}, Квашин Д.Г.²¹Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия²Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,
Москва, Россия

E-mail: korovina.av@phystech.edu

В последние десятилетия активно развивается область микропористых материалов, служащих для разделения и хранения газов, гетерогенного катализа и др. Такое развитие привело к появлению новых классов материалов, таких как металлоорганические каркасы, полимерные сетки, каркасы на основе триазина. Последние имеют такие преимущества, как возможность настройки размера пор и однородность их распределения в материале. Благодаря разнообразию молекул, имеющих от двух и более циановых групп, возможно получение огромного количества трехмерных и двумерных материалов [1]. Однако модифицированная фторами молекула F4-TCNQ еще не была рассмотрена в качестве основы для двумерного слоя.

В данной работе с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) исследованы возможные пути получения мономолекулярного (двумерного) слоя, состоящего из молекул F4-TCNQ. С помощью DFT и метода молекулярной динамики была оценена температурная стабильность полученных слоев, рассчитаны электронные и механические свойства. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования молекул F4-TCNQ для получения новых стабильных двумерных материалов, пригодных для использования в элементах гибкой опто- и наноэлектроники.

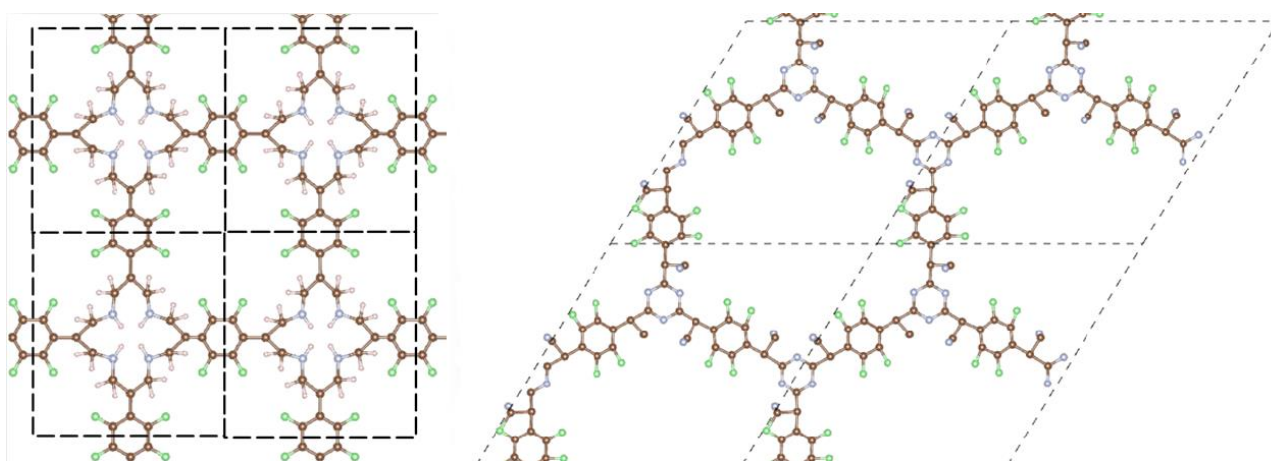


Рис.1. Два предсказанных стабильных мономолекулярных слоя

Список литературы[1] Krishnaraj C. *et al.* // Green Chemistry. 2020. V. 22. №. 4. P. 1038-1071

Многомасштабное моделирование ионного транспорта через поры в вертикальной борофен-графеновой гетероструктуре

Кочаев А.И.^{1,2}, Катин К.П.^{1,3}, Маслов М.М.^{1,3}

¹Научно–исследовательский институт Проблем развития научно–образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

²Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

E-mail: a.kochaev@gmail.com

Появление новых наноразмерных структур и материалов, а также наметившийся прогресс в развитии технологий их производства придают второе дыхание наукам, связанным с изучением течения жидкостей. Существенные отступления от классической гидродинамики, при переходе в наноскопический масштаб, открывают широкие возможности для генерации возобновляемой электрической энергии. Недавние исследования показали, что использование наноразмерных тубулярных (BN нанотрубки) или пористых планарных материалов (MoS₂ двумерные материалы) для извлечения свободной энергии из смещения пресной и соленой воды может привести к высоким значениям плотности вырабатываемой энергии [1]. Они на несколько порядков превышают соответствующие значения для известных, изготавливаемых лабораторным и/или промышленным способами, полупроницаемых мембран. На данный момент уже понятно, что тонкость и нескомпенсированность поверхностного заряда мембран являются причиной столь высоких значений.

В настоящей работе с помощью многомасштабного подхода были сначала построены модели синтезированных борофен-графеновых материалов [2], а затем исследован перенос ионов через поры в его структуре. Первый этап многомасштабного моделирования (в рамках расчетов квантовой химии) позволил провести подробное атомистическое моделирование структуры, электронных и зарядовых состояний борофен-графеновой мембраны. Второй этап был посвящен динамической симуляции (в рамках молекулярной динамики) ионного транспорта через поры в борофен-графене с получением оценок конкретных количественных характеристик вырабатываемой мощности.

Выбор в пользу борофен-графенового материала обусловлен рядом его преимуществ. Он достаточно тонок, потому что состоит из вертикально-соединенных борофена с графеном и в то же время обладает исключительно высоким модулем Юнга.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21–73–00009).

Список литературы

[1] Feng J., et al. // Nature. 2016. V. 536. P. 197–200.

[2] Kochaev A., et al.// J Phys Chem Lett. 2020. V. 11. P. 5668–5673.

Реакционная способность анион-радикала нитросоединения при фотохимическом окислении

Левин В.В., Овсянников Д.В.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: cool.v-levin@yandex.ru

В качестве метода исследования выбрано моделирование реакций при помощи квантовой химии. Все расчеты проводились на уровне теории TD-VP86/def2-SVP. Она позволяет получать надежные результаты в разумное время. Выбор время-зависимой теории функционала плотности обусловлен тем, что целевой объект является анион-радикалом, а не стабильной молекулой.

В качестве модельных объектов выбраны: нитробензол и метил-4-нитробензоат, образующие комплексы с диметилсульфидом, диметиламином и триметиламином. Предполагается, что в ходе реакции происходит отрыв атома водорода от метильной группы и его перенос к атому кислорода нитрогруппы.

В результате получили следующие данные, представленные в таблицах 1 и 2. O` обозначает атом, присоединяющий атом водорода. Расстояние между атомами O и H говорит о том, что связь является водородной. Угол между атомами нитрогруппы имеет постоянное значение, следовательно, нитросоединение вступает в реакцию в одном и том же состоянии. Это подтверждается таблицей 2, в которой приведены заряды и спиновые плотности атомов. На атомах кислорода и азота наблюдается увеличение спиновой плотности. Следовательно, анион-радикалом является именно нитросоединение.

Таблица 1. Структурные параметры исследуемых систем. В - длина связи (Å), А — угол (град.), D — двугранный угол (град.)

Система	B(NO)	B(NO')	B(CH)	B(OH)	A(NO O')	D(ONO`H)
PhNO ₂ + S(Me) ₂	1.264	1.258	1.188	2.656	123.5	14.1
M4NB + S(Me) ₂	1.239	1.239	1.093	1.923	124.5	-4
M4NB + NH(Me) ₂	1.251	1.260	1.036*	2.025	123	-0.6
M4NB + N(Me) ₃	1.254	1.255	1.110	2.340	123	-2.2

* - здесь подразумевается связь между атомами H и N

Таблица 2. Заряды (а.е.) и спиновые плотности атомов исследуемых систем

M4NB + S(Me) ₂	Заряд по Малликену	Спиновая плотность
O`	-0.32400	0.03861
H	0.08690	-0.00013
N	0.14690	0.10240
O	-0.33700	0.03972

Структура и энергия адсорбции хиральных лигандов на кластерах платины

Лившиц Г.Д., Бурова С.А., Игнатов С.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: grigory.livshits@chem.unn.ru

Для проведения разработки региоселективных и стереоспецифичных катализаторов восстановления непредельных полифункциональных соединений требуется полная картина поведения соединений на поверхности катализатора. В качестве моделей катализатора выступали кластеры Pt₁₃, Pt₂₄, Pt₃₆, Pt₆₄, Pt₁₀₀. В качестве хирального лиганда был рассмотрен аланин. Структура адсорбционных комплексов была оптимизирована различными методами DFT: B3LYP, B3PW91, PBE0, а также полуэмпирическими методами PM6, PM7, GFN-xTB1, GFN-xTB2. Была изучена адсорбция аминокислотной группой, карбоксильной группой и коадсорбция данных двух групп. Установлено, что в среднем адсорбция D-пролина выгоднее на 4 ккал/моль, при этом, по возможности, D-пролин координируется аминокислотной группой, а L-пролин карбоксильной группой. В настоящей работе для разработки стереоселективных катализаторов предлагается использование мономолекулярного ориентирующего покрытия поверхности платины и выполняется теоретическая проверка их стереоспецифического действия. В качестве ориентирующих лигандов (ОЛ) рассмотрены 7 конденсированных производных пиридина (см. Рис.).

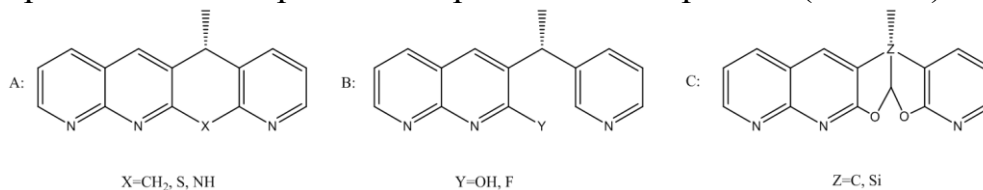


Рис.1. Варианты ориентирующих лигандов

Поверхность (100) монокристалла платины моделировалась тетрагональными двухслойными фрагментами 6x6, 8x8 и 10x10 атомов с фиксированными атомами нижней и боковых граней. На поверхность платины помещались два ОЛ, после чего полученная модель подвергалась оптимизации. Для этого слоя проведено моделирование коадсорбции молекул хиральных реагентов, в качестве которых рассмотрены пролин, аланин, пантолактон и метилгексенон C₇H₁₂O. В качестве моделей адсорбированных на немодифицированной поверхности платины хиральных реагентов рассмотрены восемь соединений. Для них рассчитаны структуры адсорбционных комплексов и энергии адсорбции при различных ориентациях молекул на поверхности. Методом сравнения энергетических и структурных характеристик изучены различные методы теории функционала плотности и полуэмпирические методы. Из рассмотренных полуэмпирических методов лучшим по соотношению точности и вычислительных затрат является GFN-xTB2.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Проект N-473-99)

Применение методов машинного обучения для предсказания молярных коэффициентов экстинкции различных красителей

Луканов М.М., Ксенофонов А.А.

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

E-mail: lukanov-9b@yandex.ru

В настоящее время существует два принципиально разных подхода в теоретической химии для предсказания различных фотофизических характеристик молекул: аппарат квантовой химии и алгоритмы на основе машинного обучения (ML). Применение первого метода зачастую ограничивается наличием имеющихся компьютерных ресурсов. Использование же полуэмпирических методов, а также теории функционала плотности часто не всегда позволяют достичь требуемой точности расчётов. Использование ML устраняет эти недостатки.

В данной работе представлен разработанный на основе ML инструмент для прогнозирования значений молярных коэффициентов экстинкции (ϵ) различных по природе красителей. Новая модель основана на методе случайного леса, которая позволяет предсказывать ϵ с точностью до 0,26 логарифмических единиц [1].

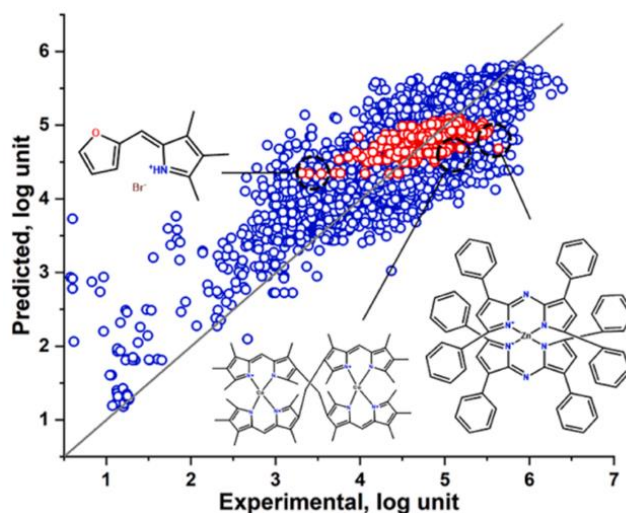


Рис. 1. Зависимость экспериментальных значений ϵ от предсказанных моделью

Относительно высокая точность предсказания была достигнута за счет того, что модель была обучена на данных для более чем 20 000 уникальных молекул красителей. Модель доступна на <https://ochem.eu/article/145413>. Мы надеемся, что новая модель позволит исследователям предсказывать красители с практически значимыми спектральными характеристиками.

Список литературы

[1] Ksenofontov A.A., Lukanov M.M., Bocharov P.S. // Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2022. V. 279. P.121442.

Оценка точности термодинамических расчетов методами квантовой химии

Мальцева В.Е.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: varyamalceva@mail.ru

Расчет энтальпии образования и других свойств, которые определяются из энергии атомизации, требует учета значительной доли энергии корреляции. Из-за невозможности использовать прямые неэмпирические расчеты высокого уровня для расчета энтальпии образования больших молекул, используются композитные методы, основанные на аддитивности энергии молекулы. При этом расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня теории, выполняемых с меньшими затратами вычислительных мощностей. Для некоторых классов соединений, а также для больших молекул эти методы приводят к значительной ошибке, хотя для малых молекул позволяет добиться точности в 3,3 кДж/моль [1]. Недостатком этих методов является наличие в них двух эмпирических поправок, которые были рассчитаны с целью минимизации среднеквадратичного отклонения между экспериментальными данными и расчетными значениями для тестовых наборов, однако обе они численные и не зависят от геометрического строения соединения. Целью данной работы было изучение зависимости величины ошибки расчёта термодинамических параметров веществ от строения молекулы вещества. Исследовались преимущественно вещества, не входящие в список используемых молекул метода G4. В качестве параметров, отражающих строение молекулы, рассматриваются: количество атомов каждого из присутствующих в молекуле химических элементов (в том числе различных типов гибридизации), различные виды параметра степени разветвленности и т.п.

Энтальпии образования газовой фазы (298,15 К, 101,325 Па) аминов (первичных, вторичных, третичных, циклоалкиламинов и циклических), спиртов (первичных, вторичных, третичных одноатомных и многоатомных) и альдегидов были рассчитаны методами G4, G4MP2, CBS-QB3 с использованием метода атомизации. Также были получены значения констант кислотности и основности на основе аналогичных расчетов с учетом влияния растворителя – воды – по модели континуума в двух версиях модели поляризационного континуума. Для большинства выбранных соединений были доступны экспериментальные значения энтальпии образования газовой фазы и константы кислотности или основности для водных растворов. Проанализированы отклонения экспериментальных значений от значений, полученных теоретическими методами.

Список литературы

[1] Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // The Journal of chemical physics. 2007. N 126.

Сборка фурана из халкона и ацетилен в суперосновных средах NaOH/DMSO и NaO^tBu/DMSO: квантово-химическое исследование

Манжуева А.А., Парахина П.Б., Орел В.Б.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: manana@cc.isu.ru

В рамках метода B2PLYP(D2)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* исследован механизм сборки 2-метил-3,5-дифенилфурана из халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) и ацетилен в суперосновной среде NaO^tBu/DMSO [1].

Сборка фурана начинается с взаимодействия ацетилен с комплексом супероснования NaO^tBu·4DMSO и дальнейшего его безбарьерного депротонирования с образованием комплекса NaCCH·4DMSO·HO^tBu ($\Delta G = -1,8$ ккал/моль). Присоединение комплекса этинид-иона по C _{β} -атому двойной C=C связи молекулы халкона связано с энергией активации $\Delta G^\ddagger = 11,1$ ккал/моль и приводит к комплексу β -ацетиленового енолят-иона ($\Delta G = -23,6$ ккал/моль). В полученном комплексе происходит внутримолекулярное O-винилирование с энергией активации $\Delta G^\ddagger = 25,6$ ккал/моль с образованием 2-винилкарбаниона дигидрофурана ($\Delta G = 25,2$ ккал/моль). Осуществляемое далее без активационного барьера протонирование анионна молекулой третбутанола приводит к образованию комплекса 2-метилен-3,5-дифенил-2,3-дигидрофурана с понижением энергии системы на 21,7 ккал/моль. На заключительной стадии комплекс дигидрофурана претерпевает 1,3-прототропную перегруппировку, которая приводит к 2-метил-3,5-дифенилфурану с понижением энергии еще на 21,4 ккал/моль. Суммарное понижение энергии относительно исходных ацетилен, халкона и суперосновного комплекса составляет 43,3 ккал/моль.

Таким образом, на примере сборки 2-метил-3,5-дифенилфурана из 1,3-дифенил-2-пропен-1-она и ацетилен в явном присутствии комплекса NaO^tBu·4DMSO нами показано, что стадия образования дигидрофуранового цикла является скорость-определяющей. Энергия активации этой стадии ($\Delta G^\ddagger = 25,6$ ккал/моль) преодолима в условиях эксперимента 70°C и 15 минут. В то же время энергия активации стадии образования дигидрофуранового цикла в присутствии комплекса NaOH·4DMSO по нашим оценкам оказывается выше и составляет $\Delta G^\ddagger = 28,4$ ккал/моль. Эти различия хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемой большей активностью системы NaO^tBu/DMSO по сравнению с NaOH/DMSO – выходы фурана составляют 42% и 15% соответственно, причем в случае NaOH/DMSO условия жестче (90°, 1 ч).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZZE-2020-0025.

Список литературы

[1] Trofimov V.A., *et al.* // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. №. 6. P. 707-711.

Теоретическое исследование термодинамических и механических свойств высокоэнтропийных материалов на основе нитридов переходных металлов

Мацокин Н.А.^{1,2,3}, Квашнин А.Г.¹

¹*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

²*ООО «Кинтех Лаборатория», Москва, Россия*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: nikita@matsokin.ru

Высокоэнтропийные материалы, обладающие уникальными механическими свойствами, привлекают все больше внимание исследователей сверхтвердых материалов. Эти материалы обладают повышенной инертностью, твердостью, трещиностойкостью и высокотемпературной стабильностью относительно бинарных соединений того же состава [1].

Отдельно можно выделить класс нитридов переходных металлов, которые уже зарекомендовали себя в качестве режущих и износостойких материалов, применяемых в промышленности [1]. Поэтому можно ожидать, что высокоэнтропийные нитриды переходных металлов будут обладать улучшенными физико-химическими свойствами по отношению к обычным нитридам переходных металлов, так как им характерна повышенная энтропия смешивания из-за содержания разных переходных металлов в своем составе.

Целью этого исследования является теоретическое изучение влияния высокоэнтропийного фактора на механические и термодинамические свойства потенциальных материалов на основе нитридов переходных металлов.

В ходе исследования были применены такие теоретические методы как: расчет электронной структуры соединения методом теории функционала плотности при помощи программы *VASP* [2], изучение механических свойств отдельных соединений при помощи библиотеки *elastool* [3], а также использование высокоэнтропийного дескриптора, который оценивает экспериментальную синтезируемость исследуемого материала [4].

Ожидается, что такое исследование может помочь экспериментальным группам в выборе наиболее подходящих высокоэнтропийных составов будущих материалов на основе нитридов переходных металлов, а также оценить какими характеристиками они будут обладать с точки зрения термодинамики и механики. Также это исследование покажет с точки зрения термодинамики, какие структурные фазы будут устойчивыми и синтезируемыми.

Список литературы

- [1] Moskovskikh D., *et al.* // *Sci. rep.* 2020. V.10 (1). P. 1-8.
- [2] Kresse G., *et al.* // *Phys. rev.* 1999. V. 59 (3). P. 1758.
- [3] Liu Z-L., *et al.* // *Comp. Phys. Com.* 2022. V. 270. P. 108180.
- [4] Sarker P., *et al.* // *Nature communications.* 2018. V. 9 (1). P. 1-10.

Термическая стабильность гетероциклических нитропроизводных триазола и имидазола по данным высокоточных квантовохимических расчетов и термического анализа

Мельников И.Н.¹, Муравьев Н.В.¹, Киселев В.Г.^{1,2,3}, Пивкина А.Н.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр*

химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

² *Институт химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*

³ *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

E-mail: igor.n.melnikov@yandex.ru

Понимание природы термической стабильности энергетических материалов (ЭМ) имеет большое значение для их безопасного использования и установления взаимосвязи между структурой и реакционной способностью соединений. В данной работе исследованы кинетика и механизм термического разложения двух серий гетероциклических соединений. Первая группа – бициклические нитропроизводные имидазола: ВСНМХ (1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-имидазол), DINGU (1,4-динитрогликольурил), TNGU (1,3,4,6-тетранитрогликольурил). Вторая серия включает в себя гибридных гетероциклических производных триазола: DTP (6,8-динитротриаолопиридин), DBT (5,7-динитробезотриазол). Экспериментально термическое разложение соединений в конденсированной фазе изучалось в неизотермических условиях при скоростях нагрева 0.13-20 К/мин методами синхронного термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при атмосферном и повышенном давлении 2.0 МПа. Термокинетический анализ выполнялся с помощью изоконверсионного и формально-кинетического подходов. Для получения более полной механистической картины распада ЭМ, экспериментальные данные были дополнены квантовохимическими расчетами первичного механизма разложения методом связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. В механизме разложения производных имидазола доминирующая роль принадлежит радикальному разрыву связи N-NO₂ с активационными барьерами 169 кДж/моль (ВСНМХ), 186 кДж/моль (DINGU) и 167 кДж/моль (TNGU), а ближайшей реакцией является отщепление HONO с барьером превышающим радикальный более чем на 20 кДж/моль. Отметим, что активационный барьер ВСНМХ совпадает с экспериментальным значением, полученным при его термолитизе в растворе дибутилфталата, что позволяет предположить доминирующую роль радикального разрыва N-NO₂ в растворе. В тоже время, в первичном механизме DTP и DBT конкурируют нитро-нитритная изомеризация и радикальный разрыв связи C-NO₂. Энергетически предпочтительным процессом начала разложения DTP и DBT является нитро-нитритная изомеризация. Однако, при температуре свыше 500 К молекулярный механизм сменяется на радикальный разрыв связи C-NO₂ с активационными барьерами 278 и 299 кДж/моль для DTP и DBT, соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-20217).

Конъюгаты BODIPY с красителями цианинового ряда: синтез, спектральные и антибактериальные свойства

Милошевская О.В.^{1,2}, Луканов М.М.¹, Ксенофонтов А.А.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: miloshevskayaolga@gmail.com

Красители, обладающие способностью поглощать и/или испускать свет одновременно в нескольких областях спектра, вызывают огромный интерес. Это связано с тем, что данные красители способны предоставить более подробную и полную информацию о биологических системах и процессах, которая может быть полезна в широком спектре приложений начиная с мультиплексирования (одновременное обнаружение нескольких аналитов в одном образце) и заканчивая областью открытия новых лекарств (мониторинг нескольких биомолекулярных взаимодействий или путей в режиме реального времени).

В докладе представлены результаты синтеза, идентификации, исследования спектральных и антибактериальных свойств конъюгатов BODIPY с красителями цианинового ряда, характеризующихся одновременным поглощением и флуоресценцией в зеленой и красной областях спектра (рис. 1).

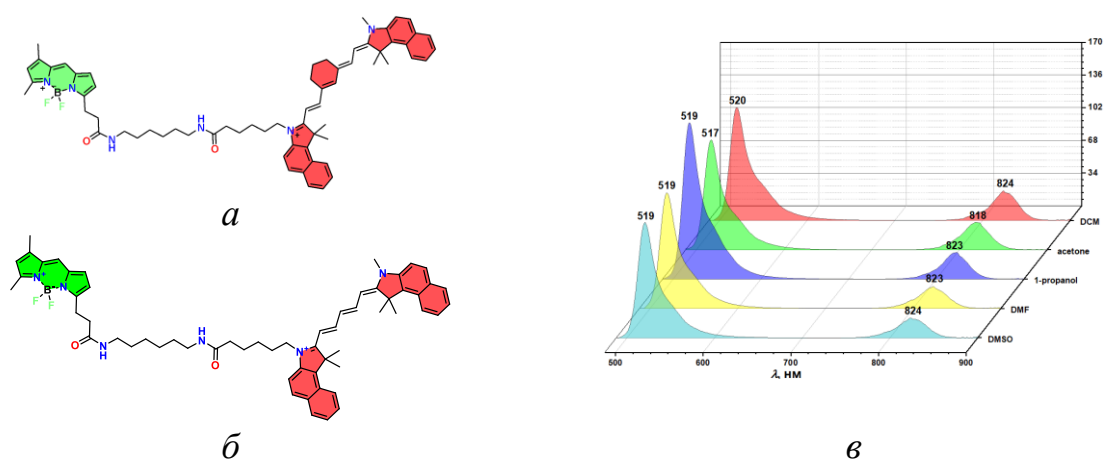


Рис. 1. Структуры синтезированных конъюгатов BODIPY с красителями Суанине7.5 (а) и Суанине5.5 (б), спектры испускания конъюгата на BODIPY-Суанине7.5 в различных растворителях (в)

Наличие цианинового фрагмента обуславливает присутствие длинноволновой полосы в спектрах испускания конъюгатов, а также антибактериальную активность соединения на основе Суанине5.5. Полученные структуры характеризуются высокой гидрофобностью (logP), что делает потенциально возможным применение конъюгатов в протеомике.

Синтез и исследование фотокаталитических свойств
g-C₃N₄ структур диспергированных неололом-9-12

Музипов З.М., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: reedish@mail.ru

В последнее время значительно возрос интерес к фотокатализаторам на основе нитрида углерода с графитоподобной структурой (g-C₃N₄). Данные фотокатализаторы способны расщепить воду на водород и кислород, а также разлагать органические загрязнители под действием видимого (солнечного) света. Для увеличения фотокаталитической активности проводят модификацию структуры и поверхности этих материалов, например путем создания гетероструктур, допирования различных ионов, созданием пористых структур и диспергированием конечного продукта (расщеплением на малые слои).

В рамках данного исследования, нами были получены структуры типа g-C₃N₄ методом термического разложения меламина при 550°C. Фотокаталитические свойства данного материала исследованы спектрофотометрическим методом на примере разложения родамина С при облучении светом с длиной волны 450 нм при температуре 25°C (рис. 1а). Показано, что в присутствии катализатора скорость разложения красителя значительно возрастает (рис. 1б).

С целью повышения степени диспергирования структур g-C₃N₄ в воде проводили УЗ обработку в присутствии неионогенного ПАВ неолол-9-12 разной концентрации в (пределах 0-1%). Определено, что диспергирование с помощью ПАВ улучшает фотокаталитические свойства g-C₃N₄ структур. Наиболее оптимальная концентрация ПАВ составила 0,01%.

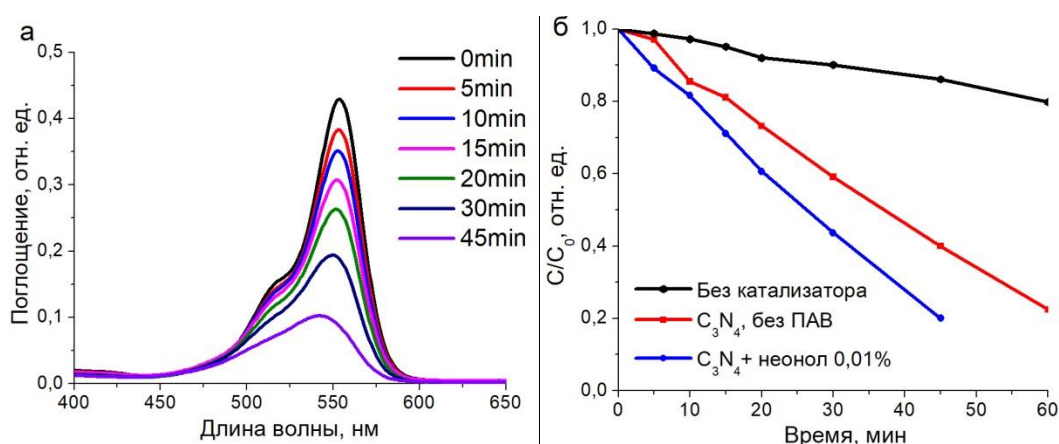


Рис. 1. а - Спектры поглощения реакционной смеси от времени облучения, б - кинетические кривые разложения родамина С.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-73-10091).

Моделирование спектров двухфотонного поглощения конформационно нежестких флуоресцентных красителей

Назарова В.И., Волдаева О.Н., Клещина Н.Н., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

Email: nazarovavictoria194@gmail.com

Флуоресцентные красители играют роль индикаторов внутриклеточных процессов. FURA-2 - флуоресцентный зонд для изучения осцилляций концентрации ионов кальция в тромбоцитах, спектр поглощения которого смещается в коротковолновую область при связывании с кальцием. Однако есть несколько ограничений при использовании FURA-2 для визуализации изменений внутриклеточной концентрации кальция в биологических образцах с помощью методов лазерной сканирующей микроскопии из-за повреждающего действия коротковолнового света и фотообесцвечивания флуоресцентного красителя, что сильно ограничивает время съемки для точной оценки количества кальция. Проблема может быть решена с помощью двухфотонного возбуждения FURA-2 при его облучении в ближнем инфракрасном диапазоне, что позволяет получать изображения непрерывного линейного сканирования в течение длительного времени без фототоксичности и фотообесцвечивания. В данной работе разработан теоретический подход для моделирования спектров двухфотонного поглощения FURA-2 в растворе с использованием методов квантовой химии высокого уровня точности.

Предложенный метод расчета спектров однофотонного (OPA) и двухфотонного (TPA) поглощения включает следующие этапы: (i) молекулярно-динамическое моделирование сольватированной системы с использованием ансамбля NPT при 300 К; (ii) оптимизация геометрии с помощью метода КМ/ММ (PBE0/(aug)-сс-rVDZ//CHARMM) ряда структур, взятых вдоль траектории, и их конформационный анализ; (iii) расчет вертикальных энергий возбуждения, дипольных моментов перехода и средних дипольных моментов в основном и возбужденных состояниях с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2/EFP; (iv) оценка однородного уширения путем расчета вибронного спектра в модели линейной связи в приближении Франка-Кондона и Герцберга-Теллера; (v) вычисление общей формы спектра с явным учетом однородного и неоднородного уширения.

Показано, что необходимо учитывать неоднородное уширение для моделирования форм спектра как OPA, так и TPA конформационно нежесткого красителя FURA-2 в растворе. Используя многоуровневую модель TPA, были выявлены факторы, влияющие на сечение TPA FURA-2, и оценен его потенциал в качестве флуоресцентного зонда в условиях двухфотонного возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00145).

Параметризация модели IEF PCM для расчёта энергий сольватации в растворе *N*-метилпирролидона

Орлюк Ю.А., Витовская О.П., Бобков А.С.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: yuliya@cc.isu.ru

Исследование механизмов реакций, осуществляемых в жидкой фазе, необходимо проводить с учётом растворителя. Одним из наименее ресурсоёмких способов является расчёт поправки на энергию сольватации в континуальной модели IEF PCM. Однако не для всех растворителей подобраны и «защиты» в программу необходимые для расчётов параметры, такие как диэлектрическая проницаемость ϵ , квадрат коэффициента преломления $(n_D^{20})^2$ и масштабирующий множитель α . Если ϵ и n_D^{20} – экспериментально определяемые величины, то α , увеличивающий ван-дер-ваальсовы радиусы атомов молекулы растворённого вещества (следовательно, и размер полости), может быть получен только ручным перебором. В данной работе осуществлена параметризация IEF PCM для растворов *N*-метилпирролидона (NMP), в частности подобрано оптимальное значение коэффициента α путём расчёта показателей кислотности, зависящих от энергии сольватации.

Расчёт газофазных кислотностей для ряда С-Н, N-Н и О-Н кислот и сравнение с экспериментальными данными показали, что выбранный уровень теории B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* характеризуется приемлемым значением среднего отклонения MAD = 1.38. На следующем этапе с использованием модели IEF PCM рассчитывались энергии сольватации в NMP при различных α (от 1.1 до 2.0 с шагом 0.05). Поскольку любая молекула теряет часть энтропии при переходе из газовой фазы в раствор, все энергии Гиббса для растворов NMP были скорректированы: $S_{liq}^\circ = 0.71S_{gas}^\circ - 0.91$ ккал/моль. Теоретические значения разности показателей кислотности рассчитывались через кислотно-основное равновесие $PhO^- + HA = PhOH + A^-$ относительно фенола по уравнению: $\Delta pK_a^{theor} = \frac{[(G_{PhOH} + G_{A^-}) - (G_{PhO^-} + G_{HA})] \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}}{298.15 \text{ K} \cdot 1.984 \cdot 10^{-3} \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2.303}$, при различных значениях коэффициента α для набора 22 кислот. Экспериментальные разности показателей кислотности для того же набора кислот рассчитывались по уравнению: $\Delta pK_a^{exp} = pK_a^{exp}(HA) - pK_a^{exp}(PhOH)$.

На следующем этапе была получена разность между теоретическими и экспериментальными ΔpK_a для всех кислот при различных значениях α : $\Delta \Delta pK_a = \Delta pK_a^{theor} - \Delta pK_a^{exp}$. Усреднением $\Delta \Delta pK_a$ и расчётом среднего отклонения для каждого α было определено оптимальное значение $\alpha = 1.4$ для NMP, соответствующее наименьшему MAD = 2.61. Таким образом, мы рекомендуем использовать для расчёта свободных энергий сольватации в *N*-метилпирролидоне следующие параметры для IEF PCM: $(n_D^{20})^2 = 2.156199$, $\epsilon = 32.3$ и $\alpha = 1.4$.

Исследование выполнено под руководством д.х.н., проф. Н.М. Витковской в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № FZZE-2020-0025.

Определение основных спектроскопических параметров ионов палладия (II) в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl

Осипенко А.А.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: vida1995@yandex.ru

При электрорафинировании металлического отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) или металлизированного керамического ОЯТ в анодной области образуется шлам интерметаллидов радиоактивных благородных металлов (РБМ) с актинидами. В дальнейшем необходимо выделение актинидов для снижения радиотоксичности этого отхода с высоким тепловыделением, а также выделение ценных компонентов [1]. РБМ в ОЯТ представлены в виде стабильных и радиоактивных изотопов палладия, родия, рутения и серебра с различным периодом полураспада. Через 30-50 лет родий и рутений можно использовать без ограничений при условии очистки от палладия. Палладий будет содержать долгоживущий изотоп Pd-107, который можно трансмутировать или как и серебро использовать в атомной промышленности.

Для извлечения благородных металлов (БМ) из отходов переработки ОЯТ необходимо получить данные по их поведению в хлоридных расплавах щелочных металлов. Данная работа посвящена изучению палладия методом высокотемпературной спектроскопии поглощения в диапазоне температур 300-650 °С. В качестве рабочей среды выбрана тройная эвтектика LiCl-KCl-CsCl, которая имеет наиболее низкую температуру плавления среди других смесей хлоридов щелочных металлов.

По результатам измерений было выполнено разложение спектров на гауссовы полосы поглощения и определены основные спектроскопические параметры. Было проанализировано влияние температуры на основные характеристики спектральных полос.

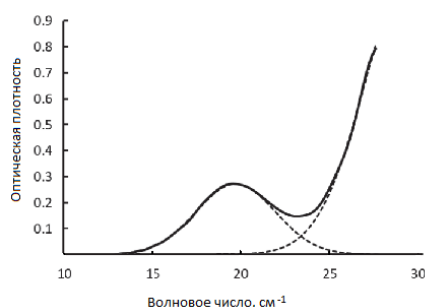


Рис. 1. ЭСП ионов палладия (II) в расплаве LiCl-KCl-CsCl при 450 °С и его разложение на индивидуальные компоненты

Список литературы

- [1] IAEA, Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes / Technical Report Series № 308. Vienna, 1990. P. 18-19.

Электронное строение и люминесценция аддукта димедона и 1,1,2-трибензоилэтилена

Пилюгин Н.П., Андина А.В.

Морской государственной университет им. адм. Г.И. Невельского,

Владивосток, Россия

E-mail: andinaalex@gmail.com

В настоящее время особое внимание уделяется интенсивному исследованию полифункциональных органических соединений, содержащих в своей структуре различные фармакофорные фрагменты с целью изучения перспективы их применения в медицинской диагностике, химическом анализе, молекулярной оптической электронике, создания оптических хемо- и биосенсоров, а также изучения их синтетического потенциала. Работа посвящена квантово-химическому исследованию взаимосвязи между электронной структурой основных и возбужденных синглетных состояний аддукта димедона и 1,1,2-трибензоилэтилена I (рис. 1) с его люминесцентными свойствами (табл. 1). Квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности в программном пакете Gamess-US с использованием функционала B3LYP в базисе 6-311(d, p).

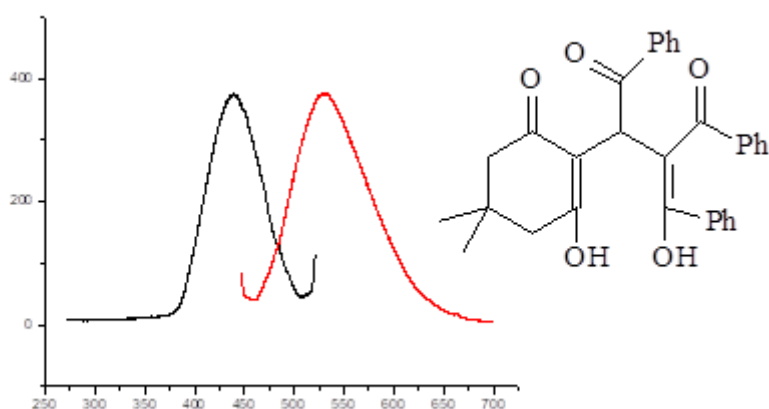


Рис. 1. Спектры возбуждения и люминесценции порошка пентакетона.

Таблица 1. Максимумы поглощения, эмиссии и Стоксовы сдвиги для порошка I.

Вещество	Возбуждение, λ нм	Эмиссия, λ нм	Стоксов сдвиг, нм
I	435	529	76

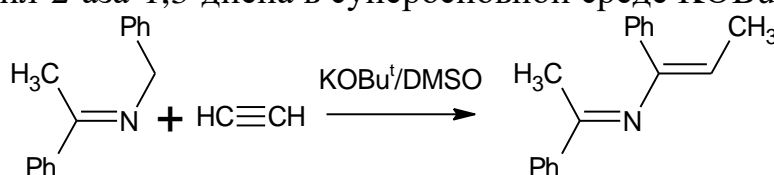
Исследование стереоселективного образования (*E,Z*)-2-азадиена методами квантовой химии

Прадедова А.Г.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: 30-10-3@mail.ru

Квантовохимически с использованием комбинированного подхода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* и с учётом влияния растворителя в рамках модели IEF PCM изучен механизм стереоселективного образования (*E,Z*)-1,3-дифенил-2-аза-1,3-диена в суперосновной среде KOBu^t/DMSO.



В рамках анионной модели показано, что стереоселективность определяется как термодинамической, так и кинетической предпочтительностью (*E,Z*)-изомера. Однако в рамках этой модели не удается описать заключительную стадию отщепления Bu^tO⁻ с образованием продуктов реакции: равновесие смещено в сторону промежуточного аниона.

Включение в расчет молекулы воды позволяет улучшить описание термодинамики образования продукта за счет связывания Bu^tO⁻ в гидратный комплекс. Однако это не согласуется с данными эксперимента: при использовании D₂O дейтерий в продукте не наблюдается [1], следовательно, реакция должна завершаться еще в суперосновной среде. Действительно, включение в рассмотрение катиона калия приводит к разумному описанию стадии образования продукта и регенерации основания.

Предполагаемая предпочтительность координации одного из изомеров карбаниона Ph(CH₃)C=N-C(Ph)=C-CH₂⁻ рассматривалась также как одна из причин стереоселективности реакции [1]. Однако различие в энергиях взаимодействия с K⁺ (*E,Z*)- и (*E,E*)-изомеров, -108,0 и -106,9 ккал/моль, соответственно, и в относительных устойчивостях (ΔΔ*G* = 0,7 ккал/моль) невелико, т.е. влияние катиона на предпочтительность одного из изомеров нивелируется. Действительно, разложение энергии взаимодействия карбаниона с K⁺ с помощью процедуры NEDA в рамках B3LYP/6-311+G** показывает, что основной вклад в устойчивость комплексов вносит чисто электростатическое взаимодействие. Энергии орбитальных взаимодействий (NBO) невелики и близки для обоих изомеров. Таким образом, стереоселективность определяется исключительно термодинамическими и кинетическими различиями в путях образования предпочтительного (*E,Z*)- и минорного (*E,E*)-изомеров 2-азадиена.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

Список литературы

[1] Bidusenko I.A., *et al.* // Organic Letters. 2020. № 22 (7). P. 2611.

Изучение структурных особенностей поверхностных реконструкций WB_{5-x} для применения в катализе

Радина А.Д.^{1,2}, Квашнин А.Г.^{1,2}

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

E.mail: a.radina@skoltech.ru

В настоящее время катализаторы, используемые в ходе органического синтеза, изготавливаются в основном из благородных и редкоземельных металлов, что существенно увеличивает стоимость производства многих изделий. Поэтому непрерывно ведётся поиск альтернативных вариантов, которые будут столь же эффективными, но более дешёвыми.

В качестве возможной альтернативы рассматриваются бориды переходных металлов, в частности, бориды вольфрама. В первую очередь, данные соединения рассматривались в качестве перспективных катализаторов для реакции получения водородного топлива (HER), однако в дальнейшем были сделаны предположения об их высокой каталитической активности в ходе органического синтеза.

Для высшего бориды вольфрама WB_{5-x} были выбраны для рассмотрения высокосимметричные кристаллографические направления (001), (010), (100), (110), (101), (111), (130) и (201). Для расчёта были смоделированы полубесконечные структуры WB_{5-x} с различными поверхностями.

В дальнейшем при помощи VASP была проведена релаксация полученных поверхностей и рассчитаны их поверхностные энергии, которые были использованы для построения Вульфа (Wulff construction), определяющего наиболее стабильные грани кристалла. Такими гранями оказались (010) и (001), содержащие на поверхности преимущественно атомы бора, и грань (101), содержащая большое количество активных центров.

Образование возможных стабильных поверхностных реконструкций проводилось с помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [1]. Было выявлено, что графеноподобные структуры бора, составляющие поверхность (010) наиболее стабильны, и никакой реконструкции в данном случае не происходит.

Для поверхности (010) было проведено исследование адсорбции атмосферных газов, которое показало, что наилучшим образом на рассматриваемой поверхности адсорбируются NO, H₂ и O₂, что говорит о перспективах использования WB_{5-x} в качестве автомобильного катализатора.

Список литературы

[1] Oganov A.R., Lyakhov A.O., Stokes H.T., Zhu Q. // Comp. Ph. Comm. 2013. V. 184, issue 4. P. 1172–1182.

Квантово-химическое моделирование электронных и эмиссионных свойств углеродных наноколец полиаценового типа

Томилин О.Б.¹, Родионова Е.В.¹, Родин Е.А.^{1,2}, Князев А.В.²

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: evg.rodin54@gmail.com

Исследованы электронные и эмиссионные свойства углеродных наноколец (УНК) полиаценового типа с 6 гексагонами в постоянном однородном электрическом поле (рис. 1). Напряженность поля изменялась в интервале 0,0–2,1 В/Å. Расчеты электронного строения УНК выполнены методом DFT 6-31G/B3LYP с использованием пакета прикладных программ FireFly.

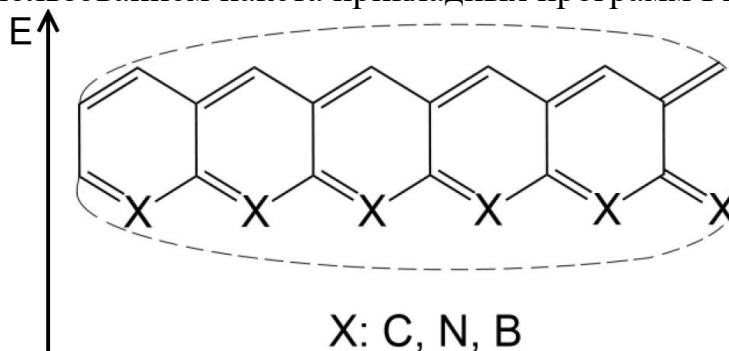


Рис. 1. Структурные модели рассмотренных углеродных наноколец полиаценового типа. Связи С-Н опущены. E – направление напряженности поля.

Из-за in plane – электронного сопряжения [1] в энергетическом спектре всех УНК наблюдаются эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО). Энергия одной из ЭМО с увеличением напряженности E электрического поля ($\epsilon_{\text{ЭМО1}}$) уменьшается и при некотором $E = E_{\text{кр1}}$ величина $\epsilon_{\text{ЭМО1}}$ достигает энергии LUMO, а затем при $E = E_{\text{кр2}}$ – энергии HOMO. Значения $E_{\text{кр1}}$ и $E_{\text{кр2}}$ представлены в таб. 1. Переход ЭМО в валентную зону сопровождается заполнением эмиссионного состояния электронами валентных токонесущих молекулярных орбиталей, что обеспечивает физические условия для эмиссии электронов из наноколец.

Таблица 1. Значения $E_{\text{кр1}}$ и $E_{\text{кр2}}$ для УНК с 6 гексагонами.

X	$E_{\text{кр1}}$, а.е.	$E_{\text{кр2}}$, а.е.
C	1,5	-
N	0,9	-
B	-	-

Из таблицы 1 видно, что увеличение электроотрицательности атома X увеличивает величину $E_{\text{кр1}}$, и, следовательно, ухудшает эмиссионные свойства наноколец.

Список литературы

[1] Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А., и др. // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, В.3. С. 359-364.

Резонансное увеличение ионной проводимости диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия при воздействии внешнего переменного электрического поля

Рожков А.В., Игнатов С.К., Сулейманов Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: rozhkov@chem.unn.ru

В настоящее время актуальной проблемой энергетики является совершенствование твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Эти топливные элементы обладают рядом важных преимуществ, однако для их использования необходима высокая рабочая температура (700-1000°C). Её понижение значительно расширит возможности применения ТОТЭ. Очень часто электролитом в конструкции ТОТЭ является кубический ZrO_2/Y_2O_3 (yttria-stabilized zirconia, YSZ), так как это вещество обладает высокой ионной проводимостью. В нашей предыдущей работе [1] было установлено, что наложение внешнего постоянного электрического поля напряженностью в 0.02 В/Å на монокристалл YSZ увеличивает коэффициент диффузии ионов O^{2-} примерно в три раза, что может быть эквивалентно повышению температуры на 250 К. Однако, такая напряженность электрического поля является слишком высокой для практического использования. Было решено рассмотреть влияние переменного электрического поля на YSZ.

Классическое молекулярно-динамическое моделирование было проведено в программе LAMMPS, межмолекулярное взаимодействие описывалось суммой потенциала Бакингема и кулоновского потенциала. Поведение переменного поля описывалось уравнением $E = E_m * \sin(2\pi f * t)$, где E_m – амплитуда (0.02 В/Å), f – частота, t – время с начала моделирования. Были исследован интервал частот 10^7 - 10^9 Гц при температуре 1073 К и давлении 1 бар. Длительность каждого моделирования составляла 2 нс. Было обнаружено, что при частоте переменного поля 2 - $3 \cdot 10^8$ Гц происходит резонансное увеличение проводимости в YSZ на 30-90% относительно значений при меньших частотах и на 20-60% относительно значений при больших частотах. Если одновременно наложить на монокристалл YSZ постоянное и переменное поля, то значение коэффициента диффузии ионов O^{2-} относительно системы с одним постоянным полем возрастает на 20-40%, если векторы напряженности направлены перпендикулярно и на 110-180%, если векторы сонаправлены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00282).

Список литературы

[1] Rozhkov A.V., Ignatov S.K., Suleimanov E.V. // Solid State Ionics. 2021. V. 371. A. 115758

Изучение взаимодействия с ДНК и противоопухолевая активность производных бензо[d]тиазоло[3,2-а]хинолин-10-ия *in vitro*

Сайфутярова А.Э.¹, Федоров Ю.В.¹, Гулакова Е.Н.¹, Чмелюк Н.С.²,
Абакумов М.А.², Федорова О.А.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

E-mail: alina@ineos.ac.ru

Изучение взаимодействий нуклеиновых кислот с малыми молекулами является одним из приоритетных направлений биохимических исследований в последние годы, поскольку подобные процессы хорошо моделируют воздействие лекарственных препаратов.

Полициклические продукты внутримолекулярной фотоциклизации производных 2-стирилбензотиазола обладают характеристическими чертами, присущими ДНК-интеркаляторам, а именно, плоской гетероароматической системой и положительным зарядом.

Было изучено комплексообразование производных бензо[d]тиазоло[3,2-а]хинолин-10-ия с ДНК тимуса телят (рис. 1).

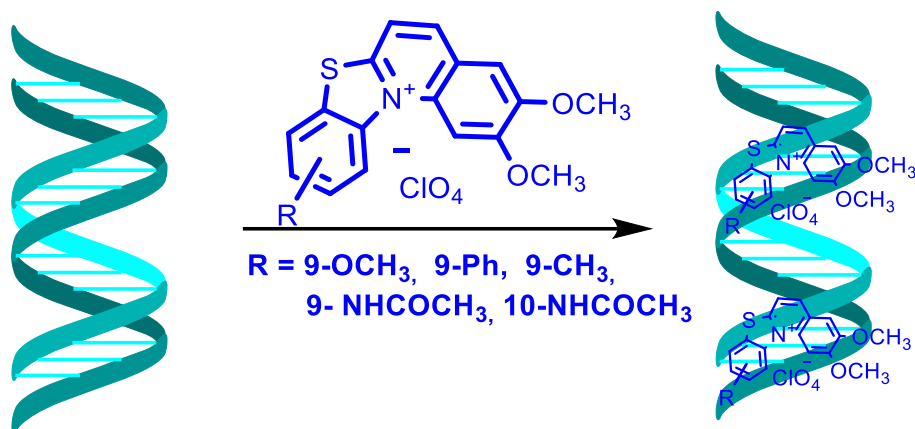


Рис. 1 Взаимодействие исследуемых лигандов с ДНК.

Предлагаемые структуры являются перспективными интеркаляторами ДНК и могут обладать цитотоксической активностью.

Вариабельность заместителей в бензотиазоловом фрагменте позволила нам изучить их связывание с ДНК, противораковую активность в отношении четырех групп клеточных линий с помощью МТТ-анализа и провести молекулярно-динамические расчеты.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ (проект № 23-23-00594).

Четырехкомпонентные релятивистские расчеты констант экранирования и химических сдвигов ЯМР азоткоординированных комплексов кобальта

Самульцев Д.О., Семенов В.А., Русакова И.Л., Кривдин Л.Б.

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

Иркутск, Россия

E-mail: dosam@irioch.irk.ru

В настоящей работе были проведены четырехкомпонентные релятивистские и нерелятивистские расчеты в рамках формализма GIAO-DFT(PBE0) для констант экранирования ЯМР ^{15}N и ^{59}Co и химических сдвигов ряда азоткоординированных комплексов кобальта. Установлено, что суммарные значения рассчитанных химических сдвигов азота рассматриваемых комплексов кобальта охватывают диапазон более 580 м.д., изменяясь от -452 до +136 м.д. При этом было показано, что релятивистские поправки к константам экранирования и химическим сдвигам азота существенны и соответственно изменяются от -19 до +74 м.д. и от -68 до +25 м.д. Показано, что влияние растворителя на константы экранирования и химические сдвиги ^{15}N вносит не меньший вклад, чем релятивистские эффекты, а именно от -35 до +63 м.д. и от -74 до +23 м.д. соответственно. Установлено, что константы экранирования кобальта и химические сдвиги изменяются в пределах от -20 157 до -11 373 м.д. и от +3 781 до +13 811 м.д. Релятивистские эффекты имеют большое значение в константах экранирования кобальта, и дают около 4% вклада экранирующего типа, в то время как поправки растворителя к константам экранирования кобальта имеют меньшее значение, обеспечивая поправки примерно на 1,4% к значениям газовой фазы. Данные таких расчетов для нескольких комплексов кобальта приведены в Таблице 1.

Таблица- 1. Константы экранирования и химические сдвиги ЯМР ^{15}N (м.д.) аминогрупп некоторых комплексов кобальта, рассчитанные на нерелятивистском и четырехкомпонентном релятивистском уровнях теории GIAO-DFT-PBE0.

№	Формула	Константа экранирования	Эффект растворителя	Релятивистский эффект	Результирующая константа экранирования	Хим.сдвиг	Эксперимент
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	283.8	3.2	3.8	290.8	-426.2	-451.2
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	271.6	-11.7	11.1	271.0	-408.2	-434.9
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CH}_3]^{2+}$	249.5	1.7	-1.6	249.6	-388.9	-382.0
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$	257.1	2.2	-11.8	247.5	-387.0	-401.8
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	273.0	3.5	12.2	288.7	-424.3	-416.1
6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$	273.5	2.7	15.0	291.2	-426.6	-429.2
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$	269.6	5.1	12.8	287.5	-423.2	-430.3
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$	270.0	9.0	0.4	279.4	-415.9	-437.5
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	298.2	-1.5	17.1	313.8	-447.0	-447.0
10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$	267.1	6.0	11.6	284.7	-420.6	-436.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, (грант № 21-73-00182)

Разработка фармакофорных моделей для поиска новых природных ингибиторов интерфейса связывания SARS-CoV-2 RBD-ACE2

Семенов В.А., Кривдин Л.Б.

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

Иркутск, Россия

E-mail: semenov@irioch.irk.ru

Известно, что вирус SARS-CoV-2 проникает в клетки человека путем связывания рецептор-связывающего домена (RBD) его шиповидного белка с ангиотензинпревращающим ферментом 2 человека (hACE2), который является мембранным белком и регулирует ренин-ангиотензиновую систему. Поскольку рецептор клетки-хозяина играет решающую роль в проникновении вируса, ингибирование комплекса RBD-ACE2 является многообещающей стратегией предотвращения инфекции COVID-19. В настоящем исследовании был предложен и использован подход, основанный на создании комплекса фармакофорных моделей различной структуры и последующем индуцированном докинге (IFD) для выявления потенциальных ингибиторов основных сайтов связывания комплекса RBD(S1) Omicron SARS-CoV-2 – ACE2 (PDB ID: 7T9L) среди ряда природных соединений различного типа и происхождения. Было обнаружено, что несколько из них обладают высоким сродством к интересующему рецептору.

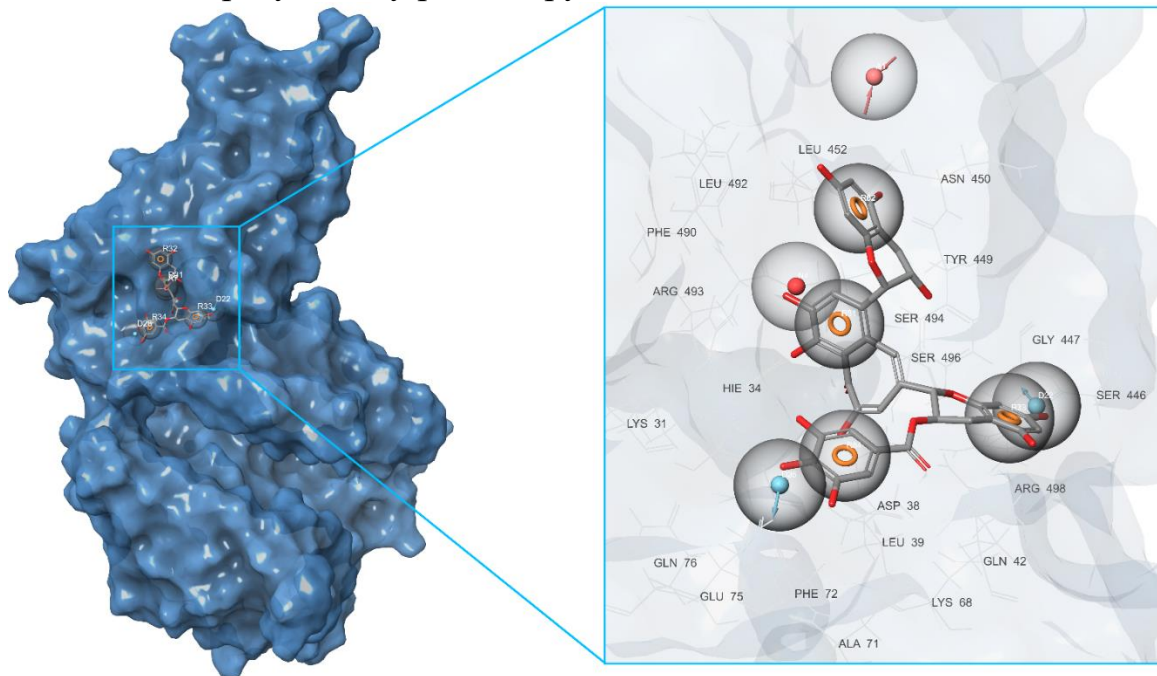


Рис. 1. Фармакофорная модель для одного из основных активных сайтов комплекса RBD-ACE2, сгенерированная по методу объединенной гипотезы.

Ожидается, что полученные результаты будут стимулировать дальнейшие исследования, направленные на разработку специализированных препаратов против данного вируса.

Координационные соединения лантанидов(III) с производными β-енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства

Смирнова К.С.¹, Иванова Е.А.¹, Поздняков И.П.², Доценко В.В.³, Лидер Е.В.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

³Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: smirnova_ksenya96@mail.ru

Данное исследование посвящено координационным соединениям лантанидов(III) с 2-[(фениламино)метилден]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом и его метокси-, метил- и хлорпроизводными. Ранее β-енаминдионы практически не использовались в качестве лигандов, по данным Кембриджской базы структурных данных структурно охарактеризован только один комплекс неодима(III) с этим классом лигандов. В ходе работы получены и охарактеризованы различными физико-химическими методами несколько серий комплексов состава $[LnL_2(NO_3)_3]_n$, $[LnL_2(H_2O)(NO_3)_3]$ и $[LnL_3(NO_3)_3]$. Согласно РСА β-енаминдионы демонстрируют бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к образованию полимерных слоистых соединений с КЧ=10, а также монодентатную координацию атомом кислорода циклогександиона в случае моноядерных соединений с КЧ=9 (рис. 1). Полученные комплексы демонстрируют интенсивную фосфоресценцию с миллисекундными временами жизни возбужденных состояний.

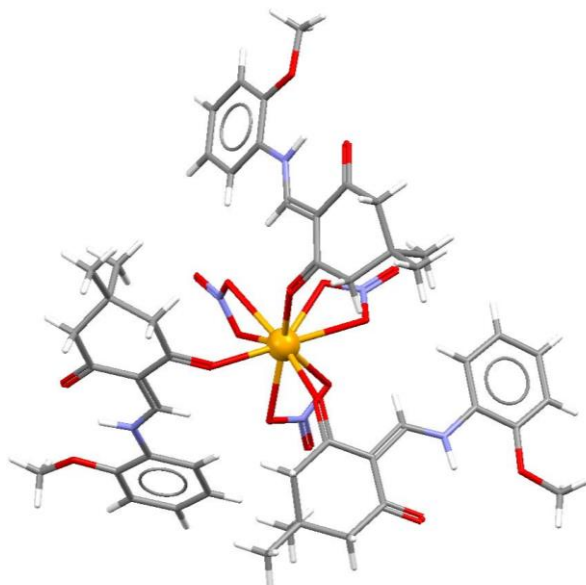


Рис. 1. Структура комплекса $[SmL_3(NO_3)_3]$, где L–2-[(2-метоксифенил)амино]метилден}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207)

**Квантовохимическое исследование механизма сборки
2,6-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпроп-2-ентиола в среде KOH/N₂H₄·H₂O**

Тепляшин Н.В.^{1,2}, Бобков А.С.², Витковская Н.М.²

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Иркутск, Россия

²Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: teplyashin@cc.isu.ru

Известна препаративная методика получения тиолов путем щелочного гидролиза изотиуруниевых солей. Однако гидролиз (2-хлорпроп-2-енил)изотиуруниевой соли в среде KOH/N₂H₄·H₂O приводит к образованию циклических продуктов – смеси 2,5- и 2,6-диметил-1,4-дитиинов (схема 1).

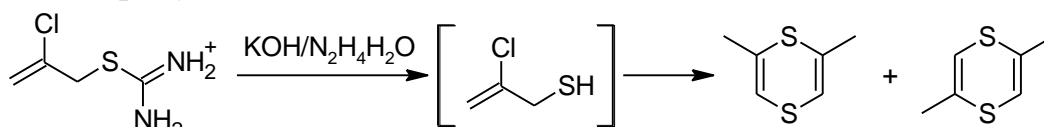


Схема 1. Гидролиз (2-хлорпроп-2-енил)изотиуруниевой соли

В комбинированном подходе B2LYP-D/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* + PCM (B3LYP/6-31+G*) проведено моделирование механизма образования 2,6-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпроп-2-ентиола в среде KOH/N₂H₄·H₂O.

В щелочной среде осуществляется депротонирование тиола с образованием устойчивого тиолят-иона $\Delta G = -22.4$ ккал/моль (схема 2). Последующее образование метилидентирана происходит внутримолекулярным замещением хлорид-иона атомом серы с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 22.5$ ккал/моль. Раскрытие тиранового цикла под действием гидроксид-иона приводит к алленилтиоляту с барьером активации $\Delta G^\ddagger = 17.3$ ккал/моль. Алленилтиолят, в свою очередь, атакует метилидентиран в третье положение с небольшой энергией активации $\Delta G^\ddagger = 8.0$ ккал/моль и раскрытием цикла. Внутримолекулярное присоединение атома серы к срединному атому алленильного фрагмента с образованием 2,6-диметил-1,4-дитиина характеризуется энергией активации $\Delta G^\ddagger = 19.5$ ккал/моль.

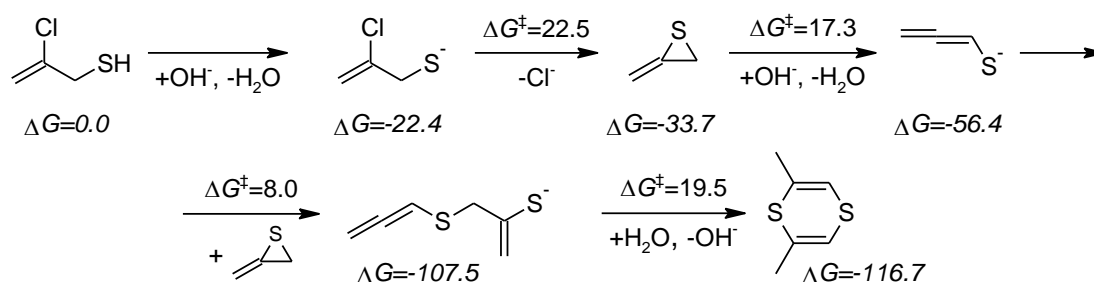


Схема 2. Механизм сборки 2,6-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпроп-2-ентиола.
 ΔG и ΔG^\ddagger в ккал/моль

Механизм образования 2,5-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпроп-2-ентиола будет исследован в дальнейшем.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZZE-2020-0025.

Синергия теоретических и экспериментальных исследований: от спектроскопии мономеров до пленок

Щугорева И.А.^{1,2}, Артюшенко П.В.^{1,2,3}, Рогова А.В.^{2,3},
Смыслов Р.Ю.⁴, Томилин Ф.Н.^{3,5}

¹*Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр
СО РАН, Красноярск, Россия*

²*Красноярский государственный медицинский университет имени им. проф.
В.Ф. Войно-Ясенецкого, Красноярск, Россия*

³*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

⁴*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

⁵*Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия*
E-mail:shchugorevai@mail.ru

Методы молекулярного моделирования в настоящее время стали неотъемлемой частью изучения функционально-структурных взаимосвязей в органических полимерах. Такой подход позволяет решать широкий класс задач, зачастую недоступных экспериментальным методам и дает понимание свойств материала еще до его синтеза, что способствует сокращению временных и денежных затрат.

С помощью квантово-химических методов было изучено влияние различных донорных и акцепторных заместителей, а также путь сопряжения (мета-, пара-) на оптические свойства антразолинового звена. Выявленные закономерности сравнивали с экспериментальными данными аналогичных низкомолекулярных соединений антразолина, а также полимеров и пленок, содержащих антразолин.

В целом следует отметить хорошее соответствие тенденций, наблюдаемых в теоретическом расчете и в эксперименте для низкомолекулярных соединений, полимеров и пленок. Однако имелись расхождения между теоретическими и экспериментальными данными для низкомолекулярных синтетических моделей из-за образования их димеров в растворах за счет ван-дер-ваальсовых и специфических взаимодействий, что не учитывалось при квантово-химическом расчете. Эти димеры имеют значительный батохромный сдвиг в спектрах по сравнению с мономерами. Также имело место расхождение между теоретическими и экспериментальными данными для полимеров, так как не учитывались полимерные эффекты и внутри- и межмолекулярные взаимодействия полимеров. Однако выявленные тенденции влияния заместителей и пути сопряжения мономеров (пара- или мета-) полностью совпадают с тенденциями, наблюдаемыми в полимерах. Таким образом, квантово-химический расчет хромофорных группировок обладает предсказательной силой и в перспективе позволит разработать рекомендации по подбору ауксохромных групп в соответствии с требуемой длиной волны излучения и будет способствовать целенаправленному синтезу полимеров с требуемыми оптическими свойствами.

СЕКЦИЯ 5 Физическая химия

Кинетика разложения фенола под действием пероксида водорода и волнового удара

Абдюшева А.Р., Ахметнабиева К.А., Зимин Ю.С.
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
E-mail: abduyshevaaa@gmail.com

Фенольные соединения являются одними из наиболее серьезных загрязнителей сточных вод. Это связано с широким применением фенола и его производных во многих отраслях промышленности. Согласно последнему отчету IMARC Group, объем мирового рынка фенола достиг 22.1 миллиарда долларов в 2019 году. По прогнозам, рынок фенола продолжит свой рост в среднем на 3-4% в течение ближайших лет. Для удаления фенолов из сточных вод применяют различные методы. В последние годы интерес вызывают комбинированные способы воздействия на фенольные соединения. Перспективным, в этом отношении, может оказаться совместное использование пероксида водорода (окислителя) и волнового удара. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение разложения фенола под действием H_2O_2 и при одновременном воздействии H_2O_2 и волнового удара.

Обнаружено, что заметное разложение фенола (PhOH) под действием пероксида водорода наблюдается при температурах 313 К и выше. При этом кинетические кривые расщедования PhOH, в условиях избытка H_2O_2 , хорошо линеаризуются в координатах уравнения реакции первого порядка. Оказалось, что эффективная константа скорости k' линейно возрастает с увеличением начальной концентрации пероксида водорода: $k' = k_0 + k [\text{H}_2\text{O}_2]$, где k_0 – константа скорости расщедования фенола в отсутствие H_2O_2 , k – константа скорости реакции второго порядка. Таким образом, расщедование фенола в исследуемой реакционной системе описывается следующим кинетическим уравнением: $V = (k_0 + k [\text{H}_2\text{O}_2]) [\text{PhOH}]$.

Полученные закономерности реакции фенола с пероксидом водорода в водных растворах достаточно хорошо выполнялись в области всех исследованных температур (313-363 К). Обработка температурных зависимостей значений k в логарифмических координатах уравнения Аррениуса позволила определить активационные параметры изученной реакции.

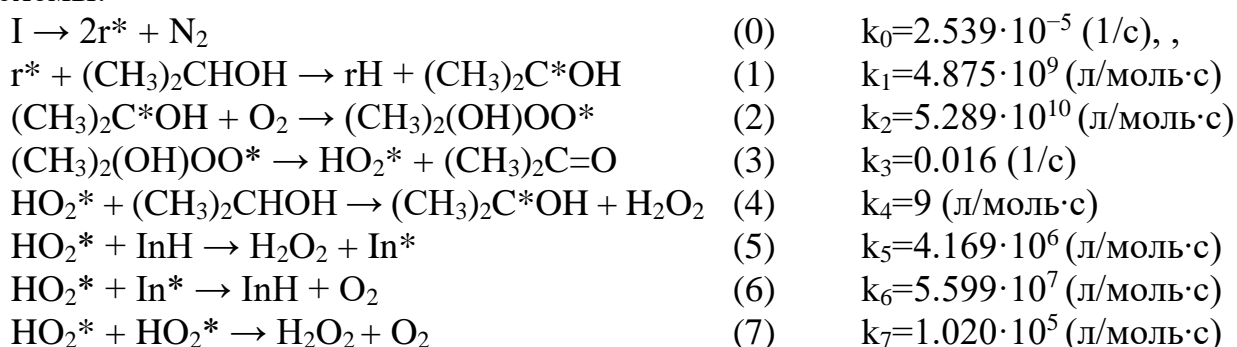
На завершающем этапе исследований проведены опыты по влиянию ударных волн на окислительную деструкцию фенола в присутствии пероксида водорода. Установлено, что дополнительное использование волнового удара приводит к росту скорости деструкции PhOH при комнатной температуре более, чем на 4 порядка. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности совместного использования H_2O_2 и волнового удара для удаления фенольных загрязнителей.

Математическое моделирование реакции радикально-цепного спирта в присутствии производного тетрагидрохинолина в качестве антиоксиданта

Шайморданова Г.М., Алекторов Е.А., Сафарова И.В., Герчиков А.Я.
 Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия
 E-mail: EAlektorov@yandex.ru

Ранее нами была экспериментально изучена кинетика радикально-цепного окисления изопропилового спирта кислородом в присутствии добавок новых гибридных тетрагидрохинолинов в качестве антиоксидантов. В ряде работ показано, что значения f –стехиометрического коэффициента ингибирования для всех изученных соединений значительно выше двух, тогда как для таких классических антиоксидантов как фенолы (слабая связь О-Н) и амины (слабая связь N-H) подобное явление не характерно, а $f = 2$. Данные высокие значения f можно объяснить реакцией регенерации ингибитора в окисляющемся изопропиловом спирте. С целью подтверждения данного предположения, а также выявления радикала, ведущего цепь окисления, нами была проведена процедура математического моделирования с помощью ПО РТСMathCadPrime, который ранее был нами успешно опробован для аналогичных задач.

В качестве объекта был выбран один из конъюгатов, а именно 2,5,7,8-Тетраметил-2-(6,6а,7,9а-тетрагидро-5Н-циклопента-1,7-фенантролин-6-илметил)хроман-6-ол. Были построены математические модели с различными комбинациями ключевых стадий, известных и литературы. На данный момент наиболее успешное описание кинетической кривой поглощения кислорода при окислении изопропилового спирта получено при использовании следующей схемы:



По значению k_3 видно, что ключевую роль играют HO_2^* радикалы.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20073

Калориметрическое исследование гибридного дендримера первой генерации со структурой «фениленовое ядро / карбосилановая оболочка»

Андропова М.С., Сологубов С.С., Маркин А.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: mariandronova01@mail.ru

Дендримеры – это наноразмерные сферические макромолекулы, обладающие монодисперсностью и сверхразветвленной архитектурой. Они обладают хорошей растворимостью, химической и биологической инертностью, а также способны к самоорганизации. Благодаря уникальному строению и ценным физико-химическим свойствам дендримеры являются весьма перспективными объектами для использования в биомедицине, катализе, фотонике и молекулярной электронике.

В работе проведено исследование температурной зависимости гибридного дендримера первой генерации со структурой «фениленовое ядро / карбосилановая оболочка» $G1\{Ar_{16}\}[Si_{24}Bu_{32}]$ (рис. 1) методом адиабатической калориметрии в области 6–350 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Осуществлен сравнительный анализ термодинамических свойств изученного гибридного дендримера с литературными данными для гибридных дендримеров со структурой «карбосилановое ядро / фениленовая оболочка»; установлены закономерности изменения свойств соединений от их молекулярной структуры.

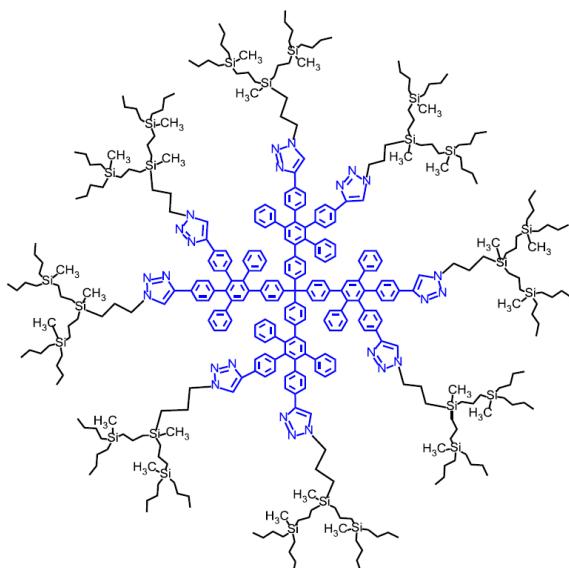


Рис. 1. Молекулярная структура гибридного дендримера первой генерации $G1\{Ar_{16}\}[Si_{24}Bu_{32}]$

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

Влияние природы и концентрации омывающего электролита на механизм заряжения интеркаляционных материалов

Анищенко Д.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dima_anishenko@mail.ru

Существующие изотермы адсорбции для интеркаляционных материалов не объясняют зависимость вольтамперометрических откликов этих материалов от концентрации омывающего электролита. Кроме того, имеются различия в размерах и симметрии лабильных, метастабильных и стабильных областей существующих изотерм. Они вызваны в том числе различием в критическом значении параметра аттракционной постоянной a_0 данных изотерм [1-3]. Однако, простая поправка, учитывающая возможность присутствия в заряжающемся материале как противоионов, так и ко-ионов приводит к новому варианту изотермы адсорбции, включающему существующие изотермы как крайние случаи [4].

Основной вывод работы состоит в том, что природа и концентрация электролита влияет на ширину однофазной и двухфазной областей интеркаляционного материала. Это открывает возможность изменения механизма заряжения интеркаляционного материала (с двухфазного на однофазный) с помощью изменения концентрации и природы электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-00169).

Список литературы

- [1] Vorotyntsev M.A., Daikhin L.I., Levi M.D. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 332. P. 213-235.
- [2] Levi M.D., Aurbach D. // Electrochim. Acta 1999. V. 45. P. 167-185.
- [3] Vorotyntsev M.A., Badiali J.P. // Electrochim. Acta 1994. V. 39. P. 289-306.
- [4] Anishchenko D.V., Vereshchagin A.A., Levin O.V., Malev V.V. // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126(20). P. 8839–8854.

Конверсия биоэтанола в углеводороды на модифицированных цеолитах типа ZSM-5

Мамедов С.Э.¹, Бабаев Э.М.^{2,3}, Мамедова А.З.³, Бабаева Б.А.⁴

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

²Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

³Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

⁴Институт геологии и геофизики, Баку, Азербайджан

E-mail: e.babayev@science.az

Одним из доступных возобновляемых и альтернативных нефтяному сырью является биоэтанол, получаемый ферментацией биомассы. Биоэтанол может быть использован в качестве базового сырья для нефтехимии с целью получения целого ряда важных органических продуктов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы и концентрации модификаторов (La, Zn, Co) на изомеризующую и ароматизирующую активность цеолита HZSM-5 в превращении этанола. Модифицированные катализаторы готовили методом пропитки цеолита HZSM-5 водными растворами нитратов соответствующих металлов. Содержание модификаторов в катализаторе составляло 1,0-3,0 мас.%. Опыты проводили на проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора (4см³), в интервале температур 300-450 °С, объемной скорости подачи этанола 2ч⁻¹ в токе азота. Исходный HZSM-5 в основном обладает крекирующей и ароматизирующей активностью. С увеличением температуры реакции с 300 °С до 450 °С приводит к возрастанию содержания ароматических углеводородов C₇-C₈ и C₉₊ соответственно с 11,7 до 23,2 мас.%. Модификация цеолита HZSM-5 переходными металлами в количестве 1,0-3,0 мас.% существенно изменяет его активность и селективность. На модифицированных образцах наибольшее содержание изопарафиновых углеводородов достигается при температуре 300°С. Среди исследуемых образцов наиболее высокую изомеризующую активность проявляет катализатор 2%La-HZSM-5. На этом образце при 300°С содержание изопарафиновых углеводородов C₅-C₁₄ составляет 22,4%. Это связано с тем, что в результате модифицирования происходит уменьшение силы и концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров и образование более сильных кислотно-основных центров.

Наибольшую ароматизирующую активность проявляет HZSM-5 модифицированный цинком в количестве 3,0 мас.%. На катализаторе 3%Zn-HZSM-5 максимальное содержание ароматических углеводородов достигается при 450°С и составляет 21,8%. На всех образцах с увеличением концентрации модификатора до 3,0 мас.% наблюдается рост содержания ароматических углеводородов. Жидкие углеводороды получаемые при 300°С на катализаторах содержащих 2,0 мас.% модификатора по содержанию изопарафиновых, ароматических, олефиновых углеводородов и бензола соответствуют требованиям стандарта Евро-5.

Определение параметров кинетики сорбции аэрогелей в scCO_2 методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и RRCOSY

Белов К.В., Дышин А.А., Киселев М.Г., Соборнова В.В., Ходов И.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: iakh@isc-ras.ru

Разработка новых, безопасных и высокоэффективных материалов медицинского назначения является одной из перспективных задач для современной науки. В последние годы, как в сфере разработки лекарственных соединений, так и сопутствующих областях все большую популярность приобретают «зеленые» технологии на основе сверхкритических методик обработки биологически активных веществ. Использование сверхкритических флюидных технологий является эффективным при экстракции [1], микронизации и перекристаллизации [2], импрегнации и очистке [3] лекарственных соединений и материалов. Характеристика подобных процессов при помощи физико-химических методов остается открытой задачей для исследователей.

В данной работе проведено измерение характеристик кинетики сорбции «чистых» и допированных АФИ аэрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) с применением разработанной методики [4], которая основывается на спектроскопии ЯМР ^{13}C и хорошо себя показала для полимерных материалов. С целью расширения применения данной методики использовались аэрогели на основе SiO_2 , которые представляют собой сверхлегкую (минимальная плотность – 1 кг/м^3), структуру с высокой удельной площадью поверхности и пористостью (95–99 % от общего объема). В связи с этим аэрогели находят применение в самых разнообразных сферах науки, в том числе в медицине и фармацевтике. В качестве импрегнированного лекарственного соединения был использована – мефенамовая кислота, которая применяется в медицине как жаропонижающее и обезболивающее средство.

Полученные результаты и разработанные методики позволят контролировать и корректировать процессы сорбции высокопористых материалов, а также проводить оценку полноты проведенных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024)

Список литературы

- [1] Hamburger M., Baumann D., Adler S. // *Phytochem. Anal.* 2004. V. 15, № 1. P. 46–54.
- [2] Fang C.-H., Chen P.-H., Chen Y.-P., Tang M. // *Chem. Eng. Technol.* 2020. V. 43, № 6. P. 1186–1193.
- [3] Díaz-Reinoso B., Moure A., Domínguez H., Parajó J.C. // *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54, № 7. P. 2441–2469.
- [4] Sobornova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Gurina D.L., *et al.* // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14, № 23.

Исследование электрохимических характеристик электродов на основе титанатов лития и оксидов переходных металлов для аккумуляторов, работающих в условиях низких температур окружающей среды

Белоусова А.А., Чиркова Е.В., Тусеева Е.К., Кулова Т.Л.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

E-mail: nyurka_92@mail.ru

Работоспособность металл-ионных аккумуляторов при пониженных температурах особенно важна для климатических условий России. В то же время в литературе можно найти ограниченное количество исследований влияния температуры на электрохимическое поведение титаната лития и слоистого оксида никель-кобальт-алюминия (NCA).

В данной работе электрохимические характеристики электродных материалов на основе LTO и NCA исследовали в 1М растворе LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном (7:3) имеющего температуру замерзания около 80 °С. В ходе исследований как заряд, так и разряд экспериментальных ячеек проводился при пониженных температурах.

Установлено, что замедление процессов заряда и разряда при снижении температуры сказывается также на изменении формы зарядных и разрядных кривых, на которых уменьшается протяжённость горизонтального участка, соответствующего истинно двухфазному механизму. Это явление связано с расширением областей неравновесных твёрдых растворов.

Температурная зависимость поляризации литированных оксидов кобальта, никеля и алюминия соответствует энергии активации 52 кДж/моль. Температурная зависимость поляризации титаната лития соответствует энергии активации 23 кДж/моль, что сравнимо с энергией активации проводимости жидкого электролита. Полученные в данном исследовании результаты свидетельствуют о возможности изготовления литий-ионного аккумулятора, способного работать при температурах до –45°С в режиме тока 1 С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-79-10312).

Применение тиотерпеноидов как потенциальных антитромботических препаратов: молекулярный докинг, антиагрегантная, антикоагулянтная и антиоксидантная активность

Бочаров П.С.¹, Ксенофонтов А.А.¹, Никитина Л.Е.²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

E-mail: bochpavl@gmail.com

Хорошо известно, что как природные монотерпены, так и их синтетические серосодержащие производные обладают разнообразными фармакологическими свойствами. Одни из наиболее интересных свойств подобных природных терпеноидов и их синтетических производных – антиагрегационная, антикоагулянтная и антиоксидантная и другие активности. Повреждение клеток, возникающее из-за дисбаланса между системами, генерирующими свободные радикалы, и системами, удаляющими их («окислительный стресс»), вовлечено в патогенез широкого спектра заболеваний человека, включая ишемически-реперфузионные повреждения, характерные для неврологических расстройств, таких как инсульты. Антиоксидантная активность терпеноидов может быть связана с их расслабляющим действием на сосудистую стенку и действием в качестве антагонистов фактора активации тромбоцитов, что улучшает кровоток и оказывает стимулирующее действие на секрецию нейромедиаторов.

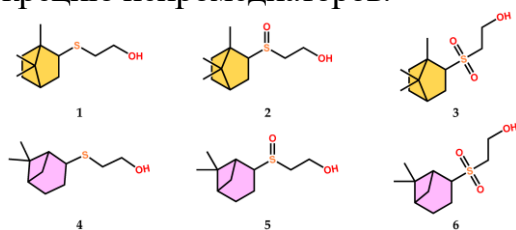


Рис. 1. Структуры терпеноидов.

Целью данной работы стало исследование антиагрегационной, антикоагулянтной и антиоксидантной активности ряда синтетических серосодержащих представителей терпеноидов. Используя процедуру молекулярного докинга, мы показали, что соединения 1–6 могут действовать как потенциальные ингибиторы агрегации тромбоцитов. Более того, данные этого исследования свидетельствуют о том, что сульфиды 1 и 4 проявляют антиоксидантную активность, проявляющуюся в способности ингибировать процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ) в не клеточном субстрате, содержащем животные липиды, ингибировать гемолиз эритроцитов, индуцированный H_2O_2 и ААРН (2,2'-азобис(2-амидинопропанил)дигидрохлорид). Это уменьшает накопление вторичных продуктов ПОЛ в клетках и предотвращает окисление нативного оксигемоглобина. Кроме того, было обнаружено, что соответствующие сульфоны и сульфоксиды проявляют незначительную или не обладают антиоксидантной активностью. Результаты проведенной работы подтвердили значительное антиагрегантное и антикоагулянтное действие соединений 1 и 4. Эти результаты также предполагают, что сульфиды 1 и 4 могут служить перспективными соединениями для будущих исследований и возможных практических применений.

Исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования BODIPY R6G с сывороточными белками крови

Брызгалов И.И.^{1,2}, Бочаров П.С.¹, Ксенофонтов А.А.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: ivanbryz2003@gmail.com

Бор(III)дипиррометены – популярный класс флуоресцентных красителей, находящий применение в различных областях науки, что обусловлено их уникальными спектральными свойствами (высокие квантовые выходы флуоресценции, большие значения молярных коэффициентов экстинкции, а также высокая кинетическая и термическая стабильность), а также широким спектром возможностей их практического применения, и, следовательно, большой перспективностью. Кроме того, большинство красителей данного семейства отличаются большой гидрофобностью, что делает их прекрасными кандидатами для использования в качестве зондов гидрофобных областей различных биомолекул, например, транспортных белков – сывороточных альбуминов (SA).

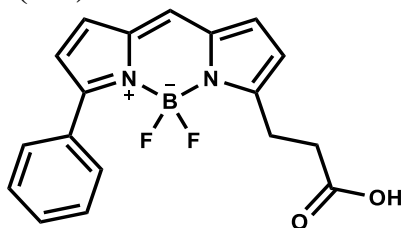


Рис. 1. Структура BDP R6G

Целью данной работы стало исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования BDP R6G с бычьим и человеческим сывороточными альбуминами (BSA и HSA, соответственно). Для достижения данной цели было проведено флуоресцентное титрование систем BDP R6G-BSA и BDP R6G – HSA методом изомолярных серий. Определение механизма тушения было проведено в рамках теории тушения Штерна-Фольмера. Анализ результатов флуоресцентного титрования систем «SA-BDP R6G-фосфатный буфер (PBS, pH=7.42, ДМСО (2,5 об. %))» в температурном диапазоне 298-308K показал, что увеличение содержания белка в растворе приводит к тушению флуоресценции BDP R6G, увеличение температуры сопровождается увеличением значения константы Штерна Фольмера, что позволяет говорить о преобладании динамического тушения над статическим. Была охарактеризована термодинамика процесса связывания BDP R6G с SA. Полученные значения термодинамических параметров (ΔG° , ΔH° , ΔS°) свидетельствуют о высокой эффективности нековалентного связывания посредством доминирующих гидрофобных взаимодействий красителя с белком.

В результате проведенных исследований продемонстрирована перспективность использования BDP R6G для задач протеомики.

Расчет термодинамических функций изотопно-обогащенных разновидностей германа $A\text{GeH}_4$ ($A = 70, 72, 73, 74, 76$)

Вельмузова И.А.

Институт химии высокочистых веществ им Г.Г.Десятых РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: irina.velmuzhova@bk.ru

Интерес к исследованию свойств изотопно-обогащенных модификаций германа обусловлен их использованием для получения высокочистого моноизотопного германия, применяемого в производстве различных полупроводниковых и оптических материалов, детекторов излучений и ядерных частиц. Важнейшими фундаментальными свойствами веществ являются их термодинамические функции. Они определяют устойчивость соединений при различных условиях, позволяют провести расчет равновесных концентраций компонентов в системах с участием этих соединений. Для расчета термодинамических функций газообразных веществ наиболее часто используется метод статистической термодинамики, основанный на вычислении сумм по состояниям молекул. Важнейшей исходной информацией для расчетов являются колебательно-вращательные спектры.

Объектами исследования были изотопно-обогащенные германы со степенью обогащения 99.9 об.%. Образцы синтезированы в ИХВВ РАН по «хлоридной» методике, очищены методом ректификации и затем обогащены изотопами ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge центрифужным методом в ОАО ПО «Электрохимический завод» (г. Зеленогорск, Красноярский край). Методом ИК Фурье-спектроскопии были зарегистрированы колебательно-вращательные спектры с разрешением 0.003 см^{-1} изотопно-обогащенных германов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$. С использованием данных из спектров рассчитаны межатомные расстояния всех изотопологов германа. В приближениях «гармонический осциллятор – жесткий ротатор» и «ангармонично колеблющийся нежесткий ротатор» были рассчитаны термодинамические функции изотопно-обогащенных $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ через суммы по состояниям методами статистической термодинамики.

Установлено влияние изотопного эффекта на межатомные расстояния, энтропию, теплоемкость, энтальпию нагревания и приведенный изобарно-изотермический потенциал изотопно-обогащенных модификаций германа. На основании этого были сформулированы предельные требования к точности определения спектральных параметров для обнаружения влияния изотопного эффекта на межатомные расстояния в молекуле германа и его термодинамические функции. Получили величины порядка $\pm 2 \cdot 10^{-6}\text{ см}^{-1}$ и $\pm 3 \cdot 10^{-2}\text{ см}^{-1}$ для вращательной и колебательной постоянных соответственно.

Глубокие эвтектические растворители как новый класс экологически безопасных экстрагентов для разделения спиртов и сложных эфиров

Володина Н.Ю., Самаров А.А., Приходько И.В.
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru*

Органические растворители, используемые в настоящее время для разделения спиртоэфирных систем, имеют ряд ограничений, таких как токсичность, высокое давление пара, взрывоопасность. Для преодоления описанных недостатков в химической практике все чаще придерживаются принципов «зеленой химии», которые подразумевают отказ от токсичных органических растворителей в пользу экологически безопасных аналогов. Поэтому в данной работе в качестве альтернативы было предложено использование более экологически безопасных растворителей - глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). ГЭР представляют собой смесь двух или более компонентов, имеющих гораздо более низкую температуру плавления, чем любой из его отдельных компонентов, за счет образования межмолекулярных водородных связей. Недавно появившиеся в химической практике, ГЭР являются подклассом ионных жидкостей и показывают сопоставимые с ними характеристики, при этом обладают рядом преимуществ, таких как простота приготовления, более низкая цена сырья и биоразлагаемость.

В данной работе были изучены экстракционные свойства ГЭР на основе холина хлорида и двухосновных карбоновых кислот (щавелевой, малоновой) с использованием метода ядерного магнитного резонанса. Были получены экспериментальные данные, описывающие равновесие в псевдотройных системах спирт-сложный эфир – ГЭР при различных температурах и атмосферном давлении. Используя полученные данные, была оценена эффективность разделения. Эффективность экстракции характеризовалась коэффициентами распределения и значениями селективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10007)

Моделирование релизинга рибофлавина из систем на основе хитозана и молочной кислоты

Галеева А.И., Фомина И.О., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: galeeva-alija@mail.ru

На сегодняшний день актуальной проблемой в сфере фармакологии и биомедицины является разработка систем направленной доставки биоактивных субстанций. В этом аспекте лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) имеют большой потенциал [1,2]. Нами была исследована способность ЛЖК на основе хитозана (Ch) и молочной кислоты (LA) в переносе рибофлавина (B2) через полупроницаемую мембрану *in vitro*. Высвобождение B2 изучалось спектрофотометрически с помощью диффузионной ячейки Франца. Был исследован массоперенос рибофлавина из ЛЖК бинарной Ch/LA 15/85 мас. % ($C_{LA} = 10$ мас. %), тройной - C_{12EO_4} 50%/(Ch /LA 5/95%) 50 мас. % ($C_{LA} = 2$ мас. %) систем и из геля состава Ch/LA 5/95 мас. % ($C_{LA} = 2$ мас. %). Установлено, что исследуемые системы характеризуются различной кинетикой массопереноса рибофлавина. Для тройной ЛЖК системы C_{12EO_4} /Ch/LA наблюдается быстрое высвобождение за 45 минут и отсутствует индукционный период. Кинетика процесса характеризуется двумя участками с различной скоростью (dQ/dt). Участок в интервале $0 \leq t \leq 23$ характеризуется скоростью высвобождения $3,4$ ммоль/см²·мин. Для гелеобразной системы Ch/LA 5/95 мас. % значительно увеличивается время высвобождения - кинетическая кривая выходит на плато за 210 мин. Для этой системы характерны два участка с различной скоростью высвобождения. Во временном интервале $51 \leq t \leq 80$ наблюдается высокая скорость $1,7$ ммоль/см²·мин. Второй участок: $167 \leq t \leq 206$ характеризуется медленной скоростью $0,5$ ммоль/см²·мин и постепенно выходит на плато при 210 мин. Максимальное время релизинга наблюдается для лиомезофазы Ch/LA 15/85 мас.%. Для системы характерно наличие небольшого индукционного периода на начальном участке: за 58 мин. высвобождается лишь 7 ммоль/см² B2. Полное высвобождение B2 происходит за 540 минут. При этом скорость на участке $7 \leq t \leq 543$ составляет $0,8$ ммоль/см²·мин. Для бинарной ЛЖК системы отмечают более высокие значения вязкости при малых скоростях сдвига, что связано с присутствием цилиндрических агрегатов больших размеров, чем при высоких скоростях сдвига, что и объясняет замедленное высвобождение витамина B2 из данной системы. Таким образом, варьируя состав и надмолекулярную организацию можно управлять процессом релизинга.

Список литературы

- [1] Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. // International Journal of Molecular Sciences. 2022. V.23. №21. P. 13207.
- [2] Галеева А.И., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2021. Т. 20. № 1. С. 23-33.

Тепловые эффекты смешения в системе с синтезом бутилацетата при 313.15К

Голикова А.Д.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.d.golikova@spbu.ru

Наборы данных об энтальпии являются важным термодинамическим свойством во многих инженерных приложениях и для разработки процессов химической технологии. Перспективными веществами для подобных исследований являются сложные эфиры. Данные вещества пользуются широким спросом во многих отраслях химической промышленности. Например, бутилацетат является одним из наиболее распространённых растворителей лакокрасочного производства, а также дегидрантом в ряде промышленных применений [1,2]. Кроме того бутилацетат является наиболее безопасным растворителем для окружающей среды [3]. Он используется в ароматизаторах в косметических продуктах, фармацевтической и пищевой промышленности [2]. Бутилацетат используется в качестве добавок к бензину и дизельному топливу, и в качестве самого биотоплива [4,5].

В результате настоящего исследования мы получили новые данные о избыточных энтальпиях смешения бинарных подсистем системы уксусная кислота + бутанол + бутилацетат + вода. Провели широкий сравнительный анализ имеющихся в литературе результатов по данной тематике, в результате которого было выяснено что данные имеют сильное расхождение между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№22-73-00159).

Список литературы

- [1] He J., *et al.* // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2010. V. 49, № 1. P. 132–137.
- [2] Mangili P.V., Prata D.M. // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2019. V. 135. P. 93–107.
- [3] Hanika J., Kolena J., Smejkal Q. // Chemical Engineering Science. 1999. V. 54, № 21. P. 5205–5209.
- [4] Ali S.H., *et al.* // Bioresource Technology. 2011. V. 102, № 21. P. 10094–10103.
- [5] Dang W., *et al.* // Meas. Sci. Technol. 2020. V. 31, № 9. P. 095301.

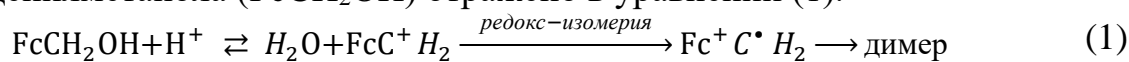
О роли растворителя при протонировании ферроценилметанола и ацетилферроцена и их окислении йодом.

Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Горбунова Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: niiah325@bk.ru

Известно, что протонирование производных ферроцена с различными функциональными группами (КПМ) в диоксане приводит к образованию соответствующих катионов ферроценения в результате редокс-изомерии образовавшихся ферроценилкарбениевых ионов, что на примере ферроценилметанола (FcCH₂OH) отражено в уравнении (1).



В настоящем сообщении излагаются результаты исследований по влиянию более широкого круга растворителей на поведение системы ферроценилметанол (ацетилферроцен (FcCOCH₃))- кислота (НХ) в присутствии йода, способного выступить в роли окислителя КПМ и основания Льюиса.

Как уже отмечалось выше, в диоксане основным каналом образования катиона ферроценения в системе КПМ+НХ является протонирование FcCH₂OH и FcCOCH₃. Йод не способен окислять указанные КПМ в этом растворителе и его добавки в указанную систему не должны влиять на процессе образования катиона ферроценения. В действительности наблюдается ингибирование этого процесса за счет дезактивации карбокатионов путем их связывания в комплекс карбокатиона·I₂, в котором молекула йода выполняет роль донора электронной пары. В ацетонитриле йод способен окислять оба КПМ в отсутствие кислоты. Добавки последней к реагирующей системе КПМ+I₂, вызывают торможение скорости реакции, что можно объяснить протонированием КПМ с образованием карбокатионов, не склоненных к редокс-изомерии вследствие сольватирующего эффекта растворителя. Это приводит к снижению текущей концентрации КПМ и, как результат, к снижению скорости их окисления йодом. Смешанные растворители диоксан-вода и ацетонитрил-вода по-разному влияют на скорость образования катиона ферроценения в результате протонирования КПМ и их окисления йодом. В диоксане реакция карбокатиона с водой снижает его концентрацию, а, следовательно, и скорость его редокс-изомерии.



В ацетонитриле та же реакция приводит к увеличению текущей концентрации КПМ и, соответственно, скорости окисления КПМ йодом.

Предложены схемы процессов, протекающих в диоксане и ацетонитриле, проведен их кинетический анализ, подтверждающий справедливость предположений о причинах отрицательных кинетических эффектов I₂ и НХ в первом и втором растворителях соответственно.

Синтез и особенности электрохимического поведения тетра-4-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианината никеля(II)

Дербенева П.Д., Кованова М.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.
 Ивановский государственный химико-технологический университет
 Иваново, Россия
 E-mail: *derbenevapolina21@gmail.com*

Цель данной работы заключалась в получении нового симметричного хлорфеноксизамещенного фталоцианина никеля(II) и исследовании его электрохимических свойств в среде органического растворителя – N,N-диметилформамида (ДМФА). Выбор объекта исследования обусловлен тем, что большинство фталоцианинатов *d*-металлов относятся к группе комплексов, характеризующихся высокой каталитической активностью в процессах сероочистки и очистки сероводородных сточных вод [1].

Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианината никеля(II) (NiPc) проводился методом темплатной конденсации в соответствии со Схемой [2]. Строение и индивидуальность полученного металлофталоцианината подтверждались посредством электронной спектроскопии поглощения, а также масс-спектрометрии MALDI-TOF.

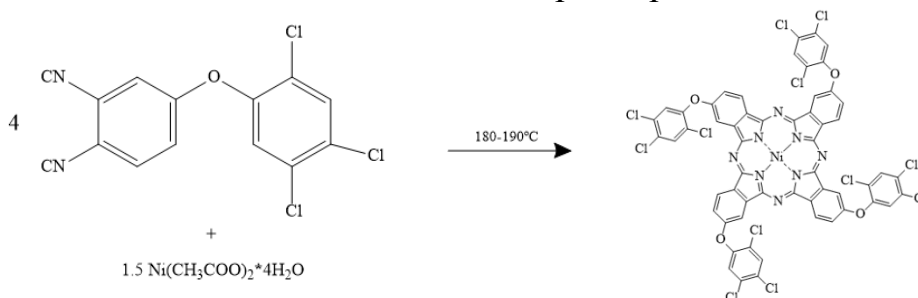


Рис. 1. Схема синтеза тетра-4-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианина никеля

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение NiPc в ДМФА на фоне 0.1 М тетрабутиламмония перхлората. Экспериментально установлено, что металлокомплекс способен необратимо восстанавливаться.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

- [1] Vashurin A., Maizlish V., Pukhovskaya S., *et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. N 4. P. 573-581.
 [2] Тихомирова Т.В., Пеледина А.А., Майзлиш В.Е. и др. // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. № 4. С. 662-671.

Реализация специфических взаимодействий между адсорбатами и поверхностью молекулярных кристаллов фуллеренов C₆₀ в условиях газо-адсорбционной хроматографии

Дмитриев Д.Н.^{1,3}, Яшкин С.Н.^{2,3}, Светлов Д.А.^{3,4}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

³Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, Россия

⁴Испытательная лаборатория по Самарской области ФГБУ "ЦЛАТИ по ПФО"
E-mail: ddn063@gmail.com

В настоящее время широкое распространение получили сорбенты на основе аллотропных модификаций углерода (графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки и др.). В продолжении проводимых нами исследований, представляло интерес изучение влияния кривизны поверхности фуллеренов C₆₀, обуславливающую электронодефицитный характер внешней поверхности молекулярных кристаллов C₆₀, на величины ТХА и закономерности удерживания молекул различных классов органических соединений в условиях газо-адсорбционной хроматографии в области предельно малых заполнений поверхности адсорбента (область Генри).

Хроматографические измерения проводили на хроматографе «Хроматэк-Кристалл» с ПИД в изотермическом режиме. При сравнении ТХА на кристаллах C₆₀ с аналогичными величинами на ГТС установлено, что адсорбционная селективность поверхности кристаллов C₆₀ определяется двумя основными факторами: 1) делокализованными на поверхности положительными зарядами; 2) пространственными ограничениями при расположении молекул разной геометрии в состоянии адсорбционного равновесия на неплоской поверхности кристаллов C₆₀. Вместе с тем, нельзя утверждать, что структурная селективность поверхности C₆₀ в целом ниже, чем у ГТС. Нами, в частности, показано, что, степень разделения позиционных изомеров в ряду каркасных производных адамантана на колонках с C₆₀ выше, по сравнению с ГТС. Для описания адсорбционного потенциала поверхности C₆₀ были определены дисперсионная (y^{disp}) и специфическая (I^{sp}) составляющие энергии адсорбции различных по электронному и геометрическому строению молекул органических веществ. При сопоставлении величин I^{sp} было установлено, что в случае адсорбатов, содержащих сильные электронодонорные группы (гидроксо-, amino-, хлор-, бром-), значения I^{sp} в 1.5-2.5 раза больше на C₆₀ по сравнению с ГТС. Также был исследован «эффект полярного удерживания» из газовой фазы, который в отличие от адсорбции на плоской поверхности ГТС на молекулярных кристаллах C₆₀ проявляется в значительно большей степени, независимо от геометрии основного фрагмента молекулы. Таким образом, поверхность кристаллов C₆₀ оказывается более чувствительной к функциональной принадлежности адсорбатов (функциональная селективность), по сравнению с хроматографическим удерживанием на ГТС.

Новые монобромзамещенные дипиррометенаты бора(III) как перспективные ФДТ-агенты

Догадаева С.А.^{1,2}, Березин М.Б.², Антипа Л.А.², Антипа Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: sonya_dogadaeva@mail.ru

В настоящее время, вследствие увеличения количества заболеваний людей возрастает актуальность разработки новых методик их ранней диагностики и лечения. Одобренные к настоящему моменту фотосенсибилизаторы характеризуются недостаточной интенсивностью флуоресценции для эффективной биовизуализации злокачественных тканей. Поэтому в последние годы особое внимание уделяется разработке тераностиков, т.е. соединений, обладающих как интенсивной флуоресценцией, так и генерацией синглетного кислорода. Хорошо для этого подходят галогензамещенные BODIPY, сочетающие высокую интенсивность флуоресценцию и генерации синглетного кислорода.

Цель исследования заключалась в получении новых монобромдипиррометенатов бора(III) (рис.1) и изучении особенностей их молекулярной структуры и спектральных свойств в растворах органических растворителей.

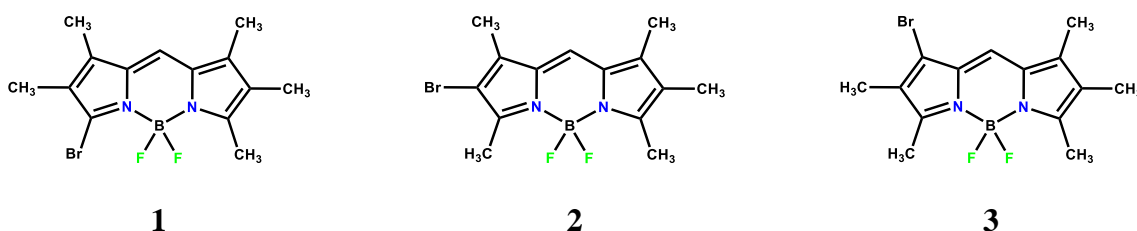


Рис. 1. Объекты исследования

Синтезированные соединения были охарактеризованы методами ¹H ЯМР, масс-спектрометрии и РСА. Представлены результаты исследования хромофорных и флуоресцентных свойств комплексов **1-3** в растворителях различной природы, в том числе время жизни возбужденного состояния и квантовых выход генерации синглетного кислорода. Установлено, что люминофоры **1-3** сочетают в себе высокую интенсивность флуоресценции ($\phi^{\text{fl}} = 0.48-0.63$) и эффективную генерацию синглетного кислорода (до 50%) в зависимости от свойств среды и положения атома брома в одном из пиррольных циклов. В работе также обсуждаются фотостабильность хромофоров **1-3** и их агрегационные свойства в водно-органических средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области (№ проекта 20-43-370011).

**Катализ реакции этерификации монокарбоновых кислот
неопентилгликолем**

Еремина А.И., Чичева Д.С., Красных Е.Л.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: anna.yermina.02@mail.ru

Для создания технологии получения сложных эфиров неопентилгликоля (НПГ), используемых в качестве пластификаторов и смазочных материалов, существует тенденция в подборе оптимального катализатора процесса этерификации, с целью снижения образования смолистых соединений и упрощения стадии выделения и очистки эфира.

В данной работе исследована кинетика реакции этерификации неопентилгликоля уксусной кислотой в условиях самокатализа с использованием гетерогенного катализатора - ионообменной смолы Tulsion T-66 MP с различным объемом пор (0,5-0,63 см³/г и 0,063-0,1 см³/г). Реакции проводили при 8-ми кратном мольном избытке уксусной кислоты, содержании катализатора 1% масс. при температуре 80С с отгоном реакционной воды.

Установлено, что в присутствии гетерогенного катализатора Tulsion T-66 MP достигается более высокий выход диацетата НПГ в сравнении с самокаталитическими условиями. Однако, присутствие катализатора в системе приводит к протеканию побочных реакции конденсации НПГ и ухудшению цветостабильности товарного пластификатора на его основе. Напротив, синтез пластификатора в условиях самокатализа позволит увеличить селективность реакции этерификации, однако при этом происходит снижение скорости реакции этерификации и 95% выход диацетата НПГ достигается только через 20-22 часа.

С другой стороны, проблему смолообразования в системе этерификации НПГ возможно решить варьированием дисперсности катализатора. В работе установлено, что значения выхода диэфира НПГ при использовании катализаторов с различным объемом пор близки, но больший выход диацетата НПГ достигается в присутствии катализатора с более развитой пористой структурой (объем пор 0,63 см³/г) ввиду меньших диффузионных ограничений и соотношения размеров реагирующей молекулы и пор катализатора.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать следующие выводы:

- 1) Реакция этерификации НПГ в условиях самокатализа позволяет получить сложные диэфиры НПГ высокой степени чистоты, но с значительно низкой скоростью реакции по сравнению с каталитической системой.
- 2) Использование катализатора позволит увеличить скорость реакции, но приводит к побочным реакциям конденсации НПГ, однако варьированием структуры катализатора возможно регулировать селективность процесса.

Структура и конформационные свойства 3,7,9-трис(трифторметилсульфонил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонана

Ерошин А.В., Мухина В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: Alexey.Yeroshin@yandex.ru

Исследование геометрической структуры молекулы 3,7,9-трис(трифторметилсульфонил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонана **1** в газовой фазе было выполнено методами квантовой химии и газовой электронографии.

Установлено, что в газовой фазе данная молекула в газовой фазе может существовать в виде нескольких конформеров (рис. 1), отличающихся как ориентацией заместителя – трифламидной группы (она может быть направлена в сторону пиперазинового цикла или от него), так и конформацией колец (лодка или кресло). При этом в твердой фазе ранее был обнаружен только один конформер [1]. Найденные нами геометрические параметры, предсказываемые различными DFT функционалами (M06-2X и B3LYP), существенно отличаются друг от друга. Особенно это заметно в длинах экзоциклических связей, таких как S-N, S-O, S-C, для которых отличия достигают 0.03 Å.

Метод M06-2X в сочетании с базисным набором cc-pVTZ предсказывает наличие пяти наиболее стабильных конформеров, которые затем были включены в модель обработки результатов электронографического эксперимента. Конверсия между конформерами, в которых оба цикла имеют форму кресла, может быть осуществлена путем вращения одной из трифламидных (трифторметилсульфонильных) групп, поэтому было проведено сканирование поверхности потенциальной энергии вращения каждой из них. Барьеры вращения составили около 11 ккал/моль.

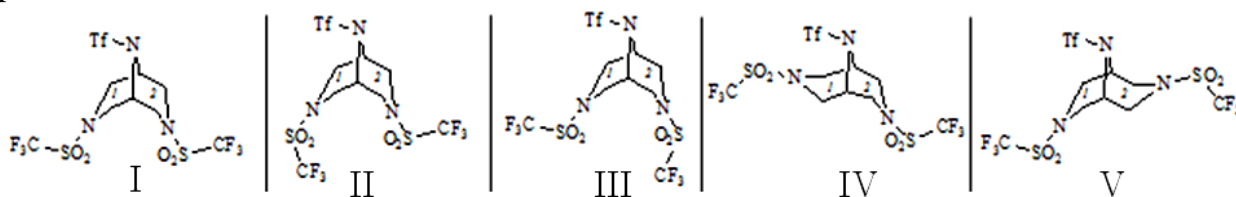


Рис. 1. Наиболее энергетически выгодные конформеры молекулы **1** (Tf = SO₂-CF₃)

Совместный электронографический/ масс-спектрометрический эксперимент проведен при температуре 428(5) К, для обработки результатов использовалась программа UNEX. Экспериментально определены геометрические параметры и равновесный конформационный состав молекулы: I:(II+III):IV:V=25(9):50(15):18(12):7(7) мольн. %.

Список литературы

[1] Shainyan B.A., Astakhova V.V., Ganin A.S., *et al.* // RSCAdvances. 2017. Т. 7. С. 38951–38955.

Влияние неорганических солей на вязкость лиотропных жидких кристаллов лецитина

Зошик М.М., Мурашова Н.М.

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

E-mail: klukva1998@rambler.ru

Лиотропные жидкие кристаллы являются самоорганизующимися наноструктурами поверхностно-активных веществ, они существуют в системах ПАВ - растворители в области высоких концентраций ПАВ. Лиотропные жидкие кристаллы на основе биосовместимых ПАВ, таких как лецитин, вызывают интерес специалистов в области фармацевтики, поскольку позволяют включать в свой состав как гидрофильные, так и липофильные лекарственные вещества, а также твердые частицы.

Многие биологически-активные вещества, в особенности белки, могут существовать и оказывать действие только в буферных или солевых растворах. Целью данной работы является исследование влияния неорганических солей на вязкость лиотропных жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода.

Для исследования были получены образцы следующего состава (мас. %): лецитин – 57,7, масло авокадо – 8,2, масло чайного дерева – 4,1, водный раствор неорганических солей – 30. Контрольный образец содержал бидистиллированную воду. С помощью метода поляризационной микроскопии было установлено, что все приготовленные образцы имели ламеллярную структуру. Динамическая вязкость образцов была измерена при 25°C при помощи реометра Haake Viscotester IQ,

Введение водного раствора хлорида натрия с концентрацией более 0,1 М повышало вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода. В диапазоне скоростей сдвига от 0,01 до 1,0 с⁻¹ вязкость жидких кристаллов при введении раствора хлорида натрия с молярной концентрацией от 0,1М до 3М (от 0,18 до 5,3 мас. % в итоговом образце соответственно) возрастает в 1,2-6,0 раза. При концентрации NaCl в водном растворе менее 0,1 М различие в вязкости по сравнению с контрольным образцом отсутствовало.

При введении неорганических солей двухвалентных металлов – хлорида меди (II) и хлорида кальция – также наблюдалось значительное повышение вязкости жидких кристаллов. Введение 0,1М раствора CaCl₂ (0,3 мас. % в итоговом образце) увеличивает вязкость в 2,1 раз, а CuCl₂ с концентрацией 1М (4,02 мас. % в итоговом образце) в 6,3 раза.

Полученные результаты показывают, что при введении в жидкие кристаллы в системе лецитин – смесь масел - вода биологически активных веществ в солевых растворах необходимо учитывать возможное повышение вязкости образцов за счет присутствия неорганических солей. Это поможет в разработке лекарственных средств на основе жидких кристаллов лецитина.

Очистка сточных вод, содержащих фармацевтические препараты в диэлектрическом барьерном разряде

Извекова А.А., Котова Ю.В., Аурова Е.А., Квиткова Е.Ю., Гуцин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: esket@yandex.ru

Ежегодно в мире увеличивается применение фармацевтических препаратов (ФП), что приводит к их распространению в поверхностных и грунтовых водах, откуда они поступают в питьевую воду [1]. Большинство ФП представляют потенциальный риск для окружающей среды, поскольку даже низкие концентрации могут приводить к нежелательным последствиям. Но некоторые фармацевтические препараты, такие как ибупрофен используются настолько широко, что их содержание в водных объектах постоянно увеличивается.

В данной работе исследуются процессы очистки сточных вод, содержащих ибупрофен, с использованием диэлектрического барьерного разряда (ДБР). Эксперимент проводился на лабораторной установке, подробное описание которой приведено в статье [2]. В качестве объекта исследования использовались модельные водные растворы ибупрофена (ИБФ) с концентрацией (С) 0,04 и 0,1 ммоль/л.

Было установлено, что степень деструкции ибупрофена в ДБР зависит от времени контакта раствора с зоной разряда (τ) и достигает 96-98 % при его максимально возможном в условиях эксперимента значении ($\tau = 5,7$ с) (рис. 1).

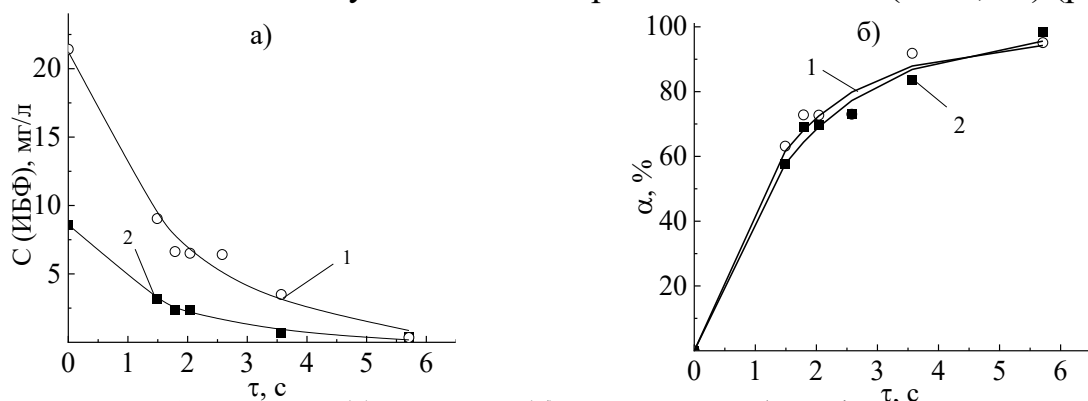


Рис. 1. Кинетика (а) и степень (б) разложения ибупрофена в ДБР:

1 – $C_0 = 0,04$ ммоль/л; 2 – $C_0 = 0,1$ ммоль/л

Оценка кинетических параметров процесса разложения ИБФ ($k = (0,50 \div 0,34)$ s^{-1} , $W = (7,6 \div 13,1)$ $\mu\text{моль/л}\cdot\text{с}$) свидетельствует том, что он является крайне устойчивым соединением.

Также было установлено, что основными продуктами окисления ИБФ являются альдегиды и карбоновые кислоты в жидкой фазе, а также CO_2 в газовой фазе.

Список литературы

- [1] Чиганова М.А.// Автореферат диссертации канд. географ. наук. М, 2013.
[2] Gushchin A.A., et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2018. Vo 38. №. 5. P. 1021-1033.

Изучение реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 на бинарных Zn-Cu-O катализаторах

Исмаилова В.М., Багиев В.Л.

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджан

E-mail: ismayilova.v@yandex.ru

Ранее нами было показано, что бинарные Zn-Cu-O катализаторы обладают высокой активностью в реакции паровой конверсии метанола в водород. Одним из поверхностных свойств катализаторов, влияющих на их каталитическую активность, является их кислотно-основные свойства поверхности. Для оценки кислотных свойств поверхности Zn-Cu-O катализаторов в условиях близких к каталитическим исследованы их активности в реакции изомеризации бутена-1 в транс и цис бутены-2.

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры реакции от 150°C до 400°C активность изученных катализаторов в реакции изомеризации бутена возрастает с ростом температуры реакции. Установлено, что конверсия бутена-1 на изученных образцах не превышает 14,6%. Соотношение выходов транс- и цис- бутенов-2 на исследованных катализаторах изменяется в пределах 0,33-0,72. Полученные экспериментальные данные позволяют нам сказать, что скорость реакции изомеризации сильно зависит от атомного отношения цинка к меди. При температурах до 300°C увеличение количества цинка в составе катализатора приводит к снижению выходов транс- и цис-бутенов-2. Так, суммарный выход транс и цис бутенов-2 на образце Zn-Cu=1-9 составляет 11,1%, а на катализаторе Zn-Cu=9-1 не превышает 0,6%. При температуре 350°C наблюдается другая зависимость. При увеличении содержания цинка в составе катализатора выход транс- и цис-бутена-2 возрастает и на образце Zn-Cu=4-6 достигает своего максимального значения, после чего начинает снижаться и на образце Zn-Cu=9-1 равен 1%.

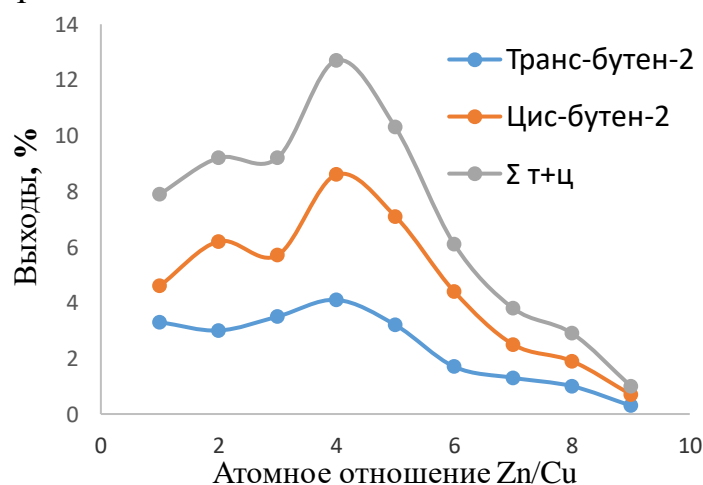


Рис. 1. Зависимость выходов транс- и цис-бутенов-2 от атомного отношения цинка к меди в катализаторе. T=350°C.

Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе

Католикова А.С., Погодина Е.И., Исаева В.А., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

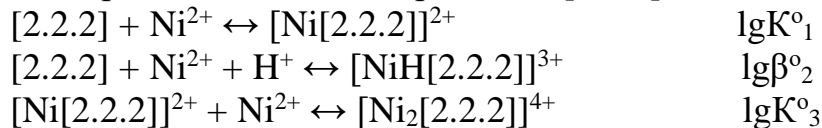
Иваново, Россия

E-mail: katolikova17@mail.ru

Криптан[2.2.2] (криптофикс[222], 1,10-диаза-4,7,13,16,21,24-гексаоксабицикло[8.8.8]гексакозан), являясь объемным полициклическим лигандом, способен образовывать комплексы состава 1:1 с ионами щелочных, щелочно-земельных, переходных металлов [1].

Имеющиеся в литературе значения констант устойчивости моноядерного комплекса Ni²⁺ с криптаном[2.2.2] значительно отличаются друг от друга (lgK ≤ 3.5 (T = 298 K, μ = 0.1(Et₄NClO₄)) [2], lgK = 4.4 (T = 298 K, (μ = 0.05 ((CH₃)₄NClO₄)) [3]). Возможность образования в растворе иных комплексных форм криптата никеля(II) в литературе не рассмотрена.

В работе методами потенциометрического (а) и спектрофотометрического (б) титрований при температуре 298 K и ионной силе μ → 0 были определены константы устойчивости в водном растворе моноядерного, протонированного и биядерного комплексов криптана[2.2.2] с ионом Ni²⁺:



Полученные значения константы устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе (lgK^o₁ = 4.58 (а), lgK^o₁ = 4.25 (б)) демонстрируют соответствие более надежным литературным данным [3] (lgK₁ = 4.4 (μ = 0.05 ((CH₃)₄NClO₄))). Значения констант образования в водном растворе протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] (lgβ^o₂ = 11.7 (а), lgK^o₃ = 2.5 (а), lgK^o₃ = 2.7 (б)) сопоставить не с чем в виду отсутствия в доступной литературе даже оценочных значений этих величин. Собственные значения величины lgK^o₃, полученные разными методами, хорошо согласуются. Константу образования протонированного комплекса по данным спектрофотометрического титрования определить не удалось в виду низкого выхода (< 1.5 %) данной частицы в условиях эксперимента.

Список литературы

- [1] Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., *et al.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. N 4. P. 271.
 [2] Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. N 8. P. 2633.
 [3] Buschman H-J., Cleve E., Schollmeyer E. // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127.

Термодинамическое моделирование систем с холестерическими жидкими кристаллами

Кобдабаева Ж.К., Пестов С.М.

МИРЭА - Российский Технологический университет, Москва, Россия

E-mail: Zhazirakobdabayeva@gmail.com

Жидкокристаллические эфиры холестерина широко применяются в термографии и фотонике. Фазовые диаграммы систем жидкий кристалл (ЖК) – немезоген важны как при выборе растворителя для финишной стадии кристаллизационной очистки мезогенов, так и при поиске добавок к ЖК материалам. Для оптимизации подбора немезогенов необходима информация о межмолекулярном взаимодействии компонентов.

Бинарные системы ЖК – немезоген были исследованы методами растворимости, термического и визуального анализа. В качестве мезогенов выбраны эфиры холестерина с общей формулой R-COO-Chol (где Chol – холестерил, а R = CH₃, C₄H₉, C₆H₁₃ – C₈H₁₇, C₁₀H₂₁). Получены политермы растворимости ЖК в растворителях разной полярности (н-алканы, циклогексан, ароматические углеводороды, хлор-производные, спирты, сложные эфиры, ацетон, ацетонитрил).

Представляет интерес использование термодинамических методов для моделирования Т-х-диаграмм и для расчёта политерм растворимости. Предложены модели, основанные на сравнении параметров растворимости Гильдебранда (δ_i) и Хансена [1, 2] компонентов. Параметр растворимости ЖК δ_i рассчитан по уравнению: $\delta_i = ((\Delta_v H_i - RT)/V_i)^{0.5}$, где $\Delta_v H_i$ и V_i – энтальпия испарения и мольный объем ЖК при 298 К, определённые по групповой схеме. Для выбранных ЖК δ_i изменяется от 16.3 до 16.7 МПа^{0.5} при удлинении алкильной цепи. Особенностью изученных систем является более высокая растворимость в н-алканах по сравнению с другими ЖК.

Например, для холестерил пентаноата (R = C₄H₉) получены уравнения для политерм растворимости: $-\ln x_1 = a + b/T$ с коэффициентами $a = 4.531$ и $b = -2165.5$ для н-гексана, $a = 5.713$ и $b = -2386.5$ для гептана, $a = 5.159$ и $b = -2488.2$ для этилацетата. При энтальпии плавления чистого ЖК 22.0 кДж/моль мы получаем расчётные значения 18.0, 19.8 и 20.7 кДж/моль соответственно, что указывает на относительно небольшие отклонения от идеальности, что нетипично для большинства изученных систем ЖК – немезоген (см. напр., [3]). Рассмотрено влияние длины алкильной цепи на растворимость ЖК.

Список литературы

- [1] Hansen solubility parameters. A user's Handbook./ ed.: Hansen, C. M. Boca Raton: CRC Press. 2007. 519 p.
- [2] Stefanis E., Panayiotou C. // Int. J. Thermophys. 2008. V. 29. P. 568-585.
- [3] Пестов С. М., Ягубпур С. // Жидкие кристаллы и их практическое использование (Иваново). 2018. Т. 18. вып. 2. С. 95-102.

Константы протонирования гидразона пиридоксаль-5'-фосфата и L-тирозина в водном растворе

Крайнева О.Д., Граждан К.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: o.kraineva17@mail.ru

Важную роль в живых организмах играют координационные равновесия в растворах. Их изучение позволяет лучше понять разработку средств борьбы с некоторыми заболеваниями человека, а также ряда биохимических процессов. В качестве таких соединений могут рассматриваться гидразоны, полученные из пиридоксаль-5'-фосфата и гидразидов пиридинкарбоновых кислот.

В нашей работе определены константы протолитических равновесий в водном растворе гидразона пиридоксаль-5'-фосфата и L-тирозина.

Пиридоксаль-5'-фосфат – основная биокаталитически активная форма витамина В₆, необходим для нормального функционирования центральной и периферической нервных систем.

L-тирозин является протеиногенной аминокислотой и входит в состав белков всех живых организмов, входит в состав ферментов, ключевой ролью которых является ферментативная активность и её регуляция.

Гидразоны являются продуктами конденсации карбонильных соединений и гидразина. Гидразоны являются сильными хелаторами для ионов металлов и могут использоваться в качестве их сенсоров.

Константы протолитических равновесий определялись методом потенциометрического титрования с индикаторным стеклянным электродом и с хлорсеребряным электродом сравнения. Потенциометрическая ячейка объемом 20 мл содержала раствор гидразона с концентрацией 0,001 моль/л, частично или полностью нейтрализованный NaOH. В качестве титранта использовался раствор хлорной кислоты. Измерения разности потенциалов проводились с точностью ± 0.1 мВ при ионной силе близкой к нулю и температуре 25.0 ± 0.1 °С. Работоспособность электродной системы проверялась по стандартным буферным растворам (рН = 1.68 – 12.50).

Определение констант протолитических равновесий проводилось в интервале рН от 3 до 13. В этом диапазоне возможны следующие равновесия: $H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons HL^{2-}$, $2H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons H_2L^-$, $3H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons H_3L$ (где L – депротонированный по трем ступеням гидразон).

Полученные логарифмы констант протолитических равновесий: $lg\beta_1=9,47$; $lg\beta_2=16,41$; $lg\beta_3=21,9$. Значения констант согласуются с константами других гидразонов пиридоксаль-5'-фосфата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>)

Гетерогенно-каталитические свойства МОКС на основе карбоксизамещённых фталоцианинатов кобальта и меди

Кулёв В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: slava.kulev@mail.ru

Впервые странное тёмно-синее вещество, которым оказался фталоцианинат меди, было обнаружено швейцарскими учёными в 1927 при попытке синтеза фталодинитрила из *o*-дибромбензола в медной чашке. С момента обнаружения и до сих пор данное соединение, благодаря своим уникальным свойствам, привлекает большое количество исследователей.

Фталоцианины являются макрогетероциклическими соединениями, обладающими расширенной системой сопряжения, которая позволяет им интенсивно поглощать свет в видимой области, а также не подвергаться воздействию: сильных кислот и оснований, температуры и света. Благодаря таким свойствам данные соединения находят своё применение во множестве областей, таких как: крашение, лазерные технологии, сенсорика, фотосенсибилизация, жидкокристаллические структуры, нелинейная оптика и катализ.

В промышленности всё чаще наблюдается тенденция к переходу на каталитические технологии получения целевых продуктов. Применение катализаторов позволяет повысить селективность и как следствие выход необходимого вещества. Применение гетерогенных катализаторов позволяет снизить затраты, за счёт лёгкого отделить катализатор от реакционной массы и возможности его повторного использования.

Нами были получены металоорганические каркасные структуры (МОКС) на основе октакарбоксифталоцианинатов меди и кобальта и исследована их активность в реакции окисления пирокатехина кислородом воздуха.

Октакарбоксифталоцианинаты были синтезированы мочевиным методом путём сплавления 10 кратного избытка мочевины с пиромеллитовым диангидридом и соответствующим хлоридом металла. МОКС были получены растворением соответствующего фталоцианината и нитрата алюминия в ДМФА и кипячение в условиях микроволнового излучения в течение 5 минут.

Изучение окислительных свойств полученных материалов вели в растворе пирокатехина в ацетонитриле при интенсивном перемешивании.

Было замечено, что каталитическая активность полученных материалов сильно зависит от температуры реакционной среды. Так при температуре 20°C образование продуктов реакции практически не наблюдается, при этом с ростом температуры, вплоть до температуры кипения растворителя, наблюдается рост каталитической активности и как следствие скорости реакции.

Сравнение антигидратной активности мочевины с классическими термодинамическими ингибиторами гидратообразования

Леднев Д.А., Семенов А.П.

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Москва, Россия*

E-mail: lednev1006@gmail.com

Цель работы: сравнение антигидратной активности мочевины с классическими термодинамическими ингибиторами гидратообразования для её промышленного применения в дальнейшем.

Ингибиторы гидратообразования делятся на 3 класса в зависимости от механизма их действия – термодинамические, кинетические и антиагломеранты. К термодинамическим ингибиторам относят метанол, который применяется в условиях ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, ДЭГ и ТЭГ – до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также МЭГ – до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. На сегодняшний день самым распространённым ингибитором является метанол, но ввиду его высокой токсичности и коррозионной активности, было предложено рассмотреть более экологичный и безопасный ингибитор – мочевину.

Свойства мочевины как потенциального ингибитора гидратообразования изучены недостаточно. Поэтому были получены новые экспериментальные результаты по фазовым равновесиям гидрата sII в системе газовая смесь $\text{C}_3\text{H}_8 / \text{CH}_4$ водный раствор мочевины в широком диапазоне концентраций $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (0– 50 %мас.), а также определена антигидратная активность мочевины в отношении гидрата модельной метан-пропановой смеси.

В данной работе рассмотрены зависимости равновесной температуры гидрата пропан-метановой смеси при определенном давлении (6 МПа) от равновесной массовой концентрации различных ингибиторов в водных растворах. Проведен эксперимент в диапазоне концентрации ингибитора 0-50% мас., в результате которого были построены экспериментальные кривые, представленные на рис. 1 и отражающие данные зависимости [1].

Мочевина является термодинамическим ингибитором гидрата sII, так как снижает равновесную температуру гидратообразования. Стоит отметить, что она является менее токсичным ингибитором гидратообразования по сравнению с метанолом и гликолями. Несмотря на среднюю антигидратную активность, мочевину можно рассматривать как зеленый ингибитор гидратообразования, более безопасный для окружающей среды, применение которого оправдано, если требуется произвести сдвиг равновесной кривой гидратообразования не более чем на 10-12 К.

Список литературы

[1] Semenov A.P., *et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2017. V. 432. P. 1-9.

Исследование физико-химических свойств водных дисперсий, полученных с помощью импульсного электрического разряда

Макарова С.В., Субботин Д.И., Снетов В.Н.
*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: makarovasvetlana98@mail.ru*

Получение и изучение наночастиц является актуальной задачей в последние десятилетия. Это связано с их уникальными свойствами, которые позволяют их использовать в медицине (диагностика и лечение различного рода инфекций и онкологических заболеваний, транспорт лекарственных средств внутри организма), в металлургии, а также в других областях техники. Данные частицы обладают бактерицидным эффектом [1].

Частицы, формируемые с помощью высоковольтного импульсно-периодического разряда, представляли с собой металлические и оксидные формы веществ в наноразмерном диапазоне. Данный метод основан на эрозии электродов под действием электрического тока. Синтез осуществляется в разрядной камере, изготовленной из диэлектрического материала, в котором на электроды с генератора подается электрический импульс с напряжением до 40 кВ и частотой следования 100 Гц, приводящий к формированию искрового разряда и выброса продуктов эрозии под воздействием электрического поля [2].

При получении наночастиц наблюдали малое содержание ионной фракции, которое подтвердили методами кондуктометрии и потенциометрии. При съемке сканирующим электронным микроскопом обнаружено, что с течением времени формируются большие агломераты [3].

При эрозии медных электродов формировались наночастицы меди (16,3% масс.) и оксидов меди (83,3 % масс.). С помощью рентгенофазового анализа были определены их размеры: Cu – 10 нм; CuO – 42 нм. Продуктом эрозии серебряных электродов служило серебро в металлическом виде. Размер частиц составил – 50,9 нм. При изучении комбинированных электродов (Ag, Fe, Cu) наблюдали частицы в наноразмерном диапазоне различной структуры: Ag, Cu, CuO, Ag₂O, Fe₂O₃ и Fe.

Таким образом, в ходе высоковольтного разряда в воде образуются чистые по составу частицы в наноразмерном диапазоне. Также форма и размер синтезированных частиц контролируется путем изменения таких параметров, как импульс тока, расход воды и химический состав применяемых электродов.

Список литературы

- [1] Слепцов В.В. // Сам полиграфист. 2015. С.367.
- [2] Коликов В.А., Курочкин В.Е., Панина Л.К. и др. // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. С.118-125.
- [3] Рутберг Ф.Г., Гусаров В.В., Коликов В.А. и др. // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. С.33-36.

Изучение фазового состава бинарных Co-Ni-O, Fe-Ni-O и Ca-Ni-O катализаторов.

Мамедли Ш.Р., Багиев В.Л.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджан*

E-mail: shabnam.mamedli@mail.ru

Ранее проведенными нами экспериментами было показано, что бинарные никель содержащие катализаторы обладают высокой активностью в реакции паровой конверсии изопропилового спирта в водород. Установлено, что выходы и распределение продуктов паровой конверсии метанола сильно зависят от состава бинарных медь содержащих катализаторов, что может быть обусловлено изменением фазового состава бинарных медь содержащих катализаторов. В связи с этим в настоящей работе проведено рентгенографическое исследование бинарных никель содержащих катализаторов.

Проведенные рентгенографические исследования показали, что в системе Co-Ni-O образуются только две фазы Co_3O_4 и NiO и во всех сохраняется процентное соотношение компонентов. Анализ дифрактограм каталитической системы Fe-Ni-O показал, что также как и на предыдущей каталитической системе при всех соотношениях в образцах присутствуют фазы оксидов железа и никеля (Fe_2O_3 и NiO). Следует отметить, что оксид железа присутствует в виде гексагональной структуры. В отличие от предыдущих каталитических систем анализ рентгенограмм каталитической системы Ca-Ni-O показывает, что все изученные образцы состоят из трех различных фаз, а именно NiO, $CaCO_3$ и CaH_2O_2 . Таким образом можно сказать, что бинарные каталитические системы Co-Ni-O и Fe-Ni-O состоят из двух фаз исходных оксидов, в то время как система Ca-Ni-O состоит из следующих фаз NiO, $CaCO_3$ и CaH_2O_2 .

Нами также рассчитаны степени кристалличности всех образующихся фаз, результаты которых представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1 кристалличность каталитических систем Fe-Ni-O и Ca-Ni-O с ростом содержания железа и кальция в составе бинарного катализатора его кристалличность возрастает. Так для каталитической системы Fe-Ni-O кристалличность возрастает с 32.2% до 41.3% а для каталитической системы Ca-Ni-O возрастает с 34.3% до 78.5%. Для каталитической системы Co-Ni-O кристалличность изменяется незначительно с изменением атомного отношения кобальта к никелю.

Таблица 1. Кристалличность образцов каталитических систем Co-Ni-O, Fe-Ni-O и Ca-Ni-O.

Атомное отношение	1-9	2-8	3-7	4-6	5-5	6-4	7-3	8-2	9-1
Co-Ni-O	16.5	14.3	14.3	11.6	11.7	13.6	12.0	11.7	13.7
Fe-Ni-O	32.2	31.9	31.4	32.7	34.8	39.4	36.0	42.7	41.3
Ca-Ni-O	36.3	35.8	34.3	38.3	41.2	46.5	62.2	68.4	78.5

Сборка фурана из халкона и ацетилен в суперосновных средах NaOH/DMSO и NaO^tBu/DMSO: квантово-химическое исследование

Манжуева А.А., Парахина П.Б., Орел В.Б.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: manana@cc.isu.ru

В рамках метода B2PLYP(D2)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* исследован механизм сборки 2-метил-3,5-дифенилфурана из халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) и ацетилен в суперосновной среде NaO^tBu/DMSO [1].

Сборка фурана начинается с взаимодействия ацетилен с комплексом супероснования NaO^tBu·4DMSO и дальнейшего его безбарьерного депротонирования с образованием комплекса NaCCH·4DMSO·HO^tBu ($\Delta G = -1,8$ ккал/моль). Присоединение комплекса этинид-иона по C _{β} -атому двойной C=C связи молекулы халкона связано с энергией активации $\Delta G^\ddagger = 11,1$ ккал/моль и приводит к комплексу β -ацетиленового енолят-иона ($\Delta G = -23,6$ ккал/моль). В полученном комплексе происходит внутримолекулярное O-винилирование с энергией активации $\Delta G^\ddagger = 25,6$ ккал/моль с образованием 2-винилкарбаниона дигидрофурана ($\Delta G = 25,2$ ккал/моль). Осуществляемое далее без активационного барьера протонирование анионна молекулой третбутанола приводит к образованию комплекса 2-метил-3,5-дифенил-2,3-дигидрофурана с понижением энергии системы на 21,7 ккал/моль. На заключительной стадии комплекс дигидрофурана претерпевает 1,3-прототропную перегруппировку, которая приводит к 2-метил-3,5-дифенилфурану с понижением энергии еще на 21,4 ккал/моль. Суммарное понижение энергии относительно исходных ацетилен, халкона и суперосновного комплекса составляет 43,3 ккал/моль.

Таким образом, на примере сборки 2-метил-3,5-дифенилфурана из 1,3-дифенил-2-пропен-1-она и ацетилен в явном присутствии комплекса NaO^tBu·4DMSO нами показано, что стадия образования дигидрофуранового цикла является скорость-определяющей. Энергия активации этой стадии ($\Delta G^\ddagger = 25,6$ ккал/моль) преодолима в условиях эксперимента 70°C и 15 минут. В то же время энергия активации стадии образования дигидрофуранового цикла в присутствии комплекса NaOH·4DMSO по нашим оценкам оказывается выше и составляет $\Delta G^\ddagger = 28,4$ ккал/моль. Эти различия хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемой большей активностью системы NaO^tBu/DMSO по сравнению с NaOH/DMSO – выходы фурана составляют 42% и 15% соответственно, причем в случае NaOH/DMSO условия жестче (90°, 1 ч).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZZE-2020-0025.

Список литературы

[1] Trofimov V.A., *et al.* // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. №. 6. С. 707-711.

Селективное получение олефинов C₂-C₄ ароматических углеводородов на модифицированных цеолитах типа ZSM-5.

Бабаева Т.А., Мамедова Б.А., Махмудова Н.И.
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
E-mail: azeri09@mail.ru

Селективная конверсия метанола в C₂-C₄ и ароматические углеводороды является одним из привлекательных маршрутов на сегодняшний день. Модифицированные среднепористые цеолиты типа ZSM-5 считаются наиболее перспективными для разработки селективных катализаторов для превращения метанола в олефиновые C₂-C₄ и ароматические углеводороды.

Целью данной работы явилось установление взаимосвязи между текстурными, кислотными и каталитическими свойствами цеолита ZSM-5 с нанопорошками Gd_xMg_{1-x}Al₂O₄ в процессе получения низших олефинов C₂-C₄ и ароматических углеводородов.

Катализаторы были получены твердофазным смешением нанопорошка Gd_xMg_{1-x}Al₂O₄ с HZSM-5. Нанопорошки (30-33нм) Gd_xMg_{1-x}Al₂O₄ шпинельной структуры были получены методом горения растворов нитратов алюминия, магния, гадолиния, диэтилмалоната и моногидрата гидразина с последующим прокаливанием при 1000°C. Содержание нанопорошка в каталитической композиции составляло 1,0-7,0 мас. %.

Конверсию метанола в присутствии каталитических композиций проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 400 °C в токе азота.

Установлена корреляция между селективностью C₂-C₄ и ароматических углеводородов с соотношением кислотных центров Бренстеда и Льюиса. Увеличение содержания модификатора в каталитической композиции приводит к уменьшению отношения В/Л- кислотных центров и объема пор катализатора, что благоприятно влияет на селективность образования олефинов и ароматических углеводородов C₈. Максимальный выход алкенов (30-32%) и селективность по п-ксилолу (77-80%) достигается на каталитической композиции содержащей 4,0-5,0 мас. % нанопорошка Gd_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄.

Основными продуктами превращения метанола являются олефиновые C₂-C₄ (30-40%), алифатические C₅₊ (15-25%) и ароматические углеводороды C₆-C₁₀ (25-40%). Изучение влияния нанопорошка Gd_xMg_{x-1}Al₂O₄ в составе цеолита ZSM-5 показало, что с увеличением содержания модификатора выход ксилольной фракции возрастает.

Таким образом, цеолиты типа HZSM-5 модифицированные нанопорошком Gd_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ в количестве 5,0%, являются активным катализатором синтеза ксилолов из метанола и обладает высокой пара-селективностью.

Исследование термодинамики образования гидрата метана в присутствии хлорида кальция, метанола и их смесей

Мендгазиев Р.И., Семенов А.П.

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Москва, Россия*

E-mail: meda810@mail.ru

Газовые гидраты – соединения включения, которые образуются при взаимодействии воды и некоторых газов (углеводороды C_1 - C_4 , CO_2 , H_2S) при определенных термобарических условиях [1]. Гидратообразование может происходить как на ранних этапах разработки месторождения (в призабойной зоне пласта; в стволах газовых, газоконденсатных скважин; в нагнетательных скважинах), так и на более поздних этапах эксплуатации (в системах при сборе продукции скважин на промысле; в технологических процессах; при транспортировке флюидов в трубопроводах). Образование газовых гидратов является осложнением, так как их агломерация в потоке может приводить к образованию гидратных пробок в трубопроводах и оборудовании и быть причиной остановки технологических процессов на промысле. Основным методом предотвращения образования гидратов включает использование реагентов, которые влияют на термодинамику процесса, и, таким образом, понижают равновесную температуру гидратообразования. По устоявшейся терминологии такие вещества называют термодинамические ингибиторы гидратообразования и их основным представителем является метанол. Метанол как антигидратный реагент имеет ряд недостатков. Поэтому перспективным является поиск более эффективных ингибиторов с улучшенными физико-химическими свойствами.

В данной работе мы систематически исследовали фазовые равновесия гидрата метана в водных растворах метанола, хлорида кальция и их смесей в широком диапазоне концентраций компонентов с целью поиска более эффективного и экологически безопасного реагента. Основным для более высокой эффективности смешанного ингибитора является выявленный неаддитивный вклад компонентов (метанол и хлорид кальция) в антигидратную активность смеси. Экспериментально были определены равновесные условия гидратообразования метана для систем вода-метанол, вода-хлорид кальция и вода-метанол-хлорид кальция. Установлено, что синергетический эффект метанола и хлорида кальция при ингибировании гидрата метана тем сильнее, чем выше концентрация данных компонентов в водном растворе. Исследуемые системы были подробно охарактеризованы методами капиллярной вискозиметрии и денсиметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10377).

Список литературы

[1] Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press: Boca Raton, 2008. 752 p.

Кинетика химического полирования нержавеющей стали с помощью обратной микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей кислоту

Мишина Е.С., Ложечко Е.А., Мурашова Н.М.

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

E-mail: mishinaliza@gmail.com

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые дисперсии масла, воды и поверхностно-активных веществ с каплями нанометрового размера. Обратные микроэмульсии («вода в масле»), содержащие растворяющий металлы реагент в каплях водной фазы, могут применяться для снижения шероховатости поверхности (химического полирования) металлов. Химическое полирование позволяет эффективно обрабатывать поверхность изделий сложной формы, имеющих внутренние полости и труднодоступные для механического полирования участки. Преимущество химического полирования металлов с помощью обратной микроэмульсии – возможность более точно контролировать процесс благодаря тому, что растворение металла проходит медленнее, чем при реакции с водным раствором реагента [1].

В данной работе была изучена кинетика химического полирования нержавеющей стали марки 08X18H10 с помощью микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – *n*-бутанол – керосин – водный раствор соляной кислоты. Процесс химического полирования проводили путем погружения пластинки стали в микроэмульсию при температуре 60°C в течение времени от 5 до 25 минут без перемешивания и при механическом перемешивании 50 об/мин. После полирования поверхность стали очищали от компонентов микроэмульсии последовательным промыванием в ацетоне, водном растворе соды 20 г/л и кипящей воде. Поверхность стали анализировали на микроинтерферометре МИИ-4 и по полученным интерферограммам рассчитывали среднее арифметическое отклонение профиля R_a и наибольшую высоту профиля R_z .

Для полирования без перемешивания наблюдалось постепенное снижение средней шероховатости поверхности со временем в течение всего эксперимента. В случае полирования при перемешивании средняя шероховатость поверхности снижалась первые 15 минут, а затем возрастала, что объясняется конкуренцией процессов сглаживания и растравливания поверхности. Аналогичные результаты были получены при анализе изменения наибольшей высоты профиля R_z . За 15 минут полирования при перемешивании удалось достичь большего снижения средней шероховатости ($\Delta R_a=23\%$), чем без механического перемешивания ($\Delta R_a=18\%$). Полученные результаты помогут разработать новые способы химического полирования нержавеющей стали.

Список литературы

[1] Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. С. 309-316.

Сорбция пиколиновой кислоты Cu(II)-содержащим сульфокатионитом КУ-2-8

Альтшулер Г.Н.¹, Альтшулер О.Г.^{1,2}, Некрасов В.Н.¹, Лырщиков С.Ю.¹

¹Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН,
Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

E-mail: altshulerh@gmail.com

Экспериментально исследовано равновесное распределение катионов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водным раствором, содержащим пиколиновую кислоту, Cu^{2+} и H^+ . Выполнен расчёт равновесных составов раствора и сульфокатионита по константам образования комплексов в воде и коэффициентам бинарных ионных обменов.

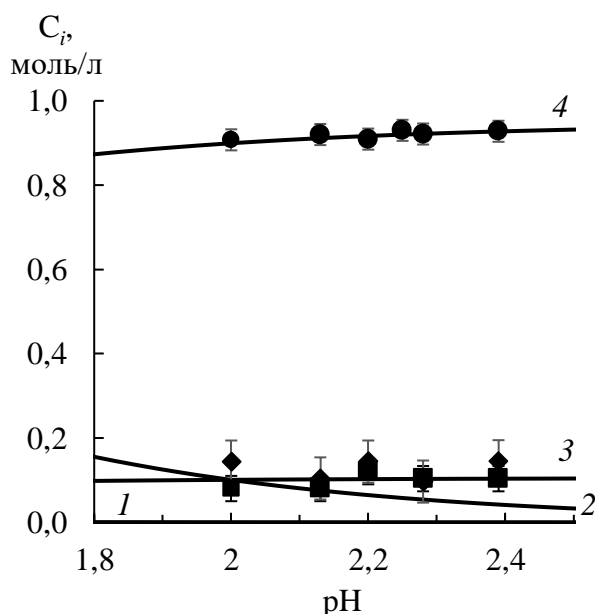


Рис.1 Зависимости концентрации катионов в полимере C_i от pH равновесного раствора: 1 – $C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$; 2 – C_{H^+} ; 3 – $C_{[\text{CuL}]^+}$; 4 – $C_{\text{Cu}^{2+}}$. Линии – расчёт, маркеры – эксперимент. Концентрации катионов Cu^{2+} и $[\text{CuL}]^+$ в полимере получены из данных материального баланса сорбционных процессов.

Из рисунка видно, что экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в катионите в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчётных составов. Следовательно, можно проводить предрасчёт необходимого состава полимера для получения новых лекарственных форм пиколиновой кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углекислоты и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

Синтез и изучение свойств мезо-бромированных кобаламинов

Осокин В.С., Деревеньков И.А.

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,
Иваново, Россия*

E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

Витамин В12 является эссенциальным соединением, необходимым для жизнедеятельности человека. Организм человека может получать этот витамин в форме цианокобаламина, который затем легко переходит в другие формы, участвующие в метаболизме. Модифицированные по корриновому макроциклу формы витамина В12 представляют интерес как активные коферменты в клетках людей с генетическими нарушениями, затрагивающими функции кобаламинов, однако их свойства изучены относительно слабо.

Глутатион – это трипептид, который содержит глицин, глутаминовую кислоту и цистеин. Он обладает антиоксидантными свойствами и является одной из главных молекул-защитников клеток. Данная защита потенциально может повлиять на физиологическое действие модифицированных кобаламинов. Поэтому было решено исследовать характер взаимодействия глутатиона с бромированными кобаламинами с использованием спектрофотометрического метода.

В данной работе были получены мезо-бромированные циано-, аква- и нитрозилкобаламины. Мезо-бромированный цианокобаламин был получен в результате взаимодействия цианокобаламина с N-бромсукцинимидом в ледяной уксусной кислоте. Бромированный аквакобаламин получен из цианокобаламина путём его децианирования с помощью сульфита с дальнейшим окислением сульфитного лиганда с помощью периодата натрия. Бромированный нитрозилкобаламин был впервые синтезирован с помощью реакции оксида азота(II) с одноэлектронно восстановленной формой бромированного аквакобаламина.

Изучена кинетика реакции бромированного цианокобаламина с глутатионом и предложены методики получения мезо-бромированных циано-, аква- и нитрозокобаламинов. Установлено, что немодифицированный цианокобаламин не взаимодействует с глутатионом. Напротив, бромированный цианокобаламин в анаэробных условиях вступает в реакцию с глутатионом. В ходе данного взаимодействия Co(III) в кобаламине восстанавливается до Co(II), это регистрируется спектрофотометрическим методом. Бромированный аквакобаламин также восстанавливается глутатионом, в отличие от нативной формы комплекса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10057, <https://rscf.ru/project/21-73-10057>

Термодинамическое моделирование условий синтеза стёкол Ga-Ge-Te-I

Патрушев Д.О., Плехович А.Д., Вельмузов А.П., Кутьин А.Д.
 Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: patrushev@ihps-nnov.ru

Для определения оптимальных условий синтеза стёкол Ga-Ge-Te-I было проведено термодинамическое моделирование данной системы методом минимизации свободной энергии Гиббса. Был задан следующий исходный химический состав: $0.001\text{GaI}_3 + \text{Ga}_2\text{Te}_3 + 0.0279\text{Ga}_2\text{O}_3$ моль/моль·атм и $\text{GeI}_4 + \text{GaTe} + 0.0747\text{GeO}$ моль/моль·атм. Для расчетов использовались термодинамические функции индивидуальных веществ. Полученные данные были использованы для синтеза высокочистых стёкол Ga-Ge-Te-I [1].

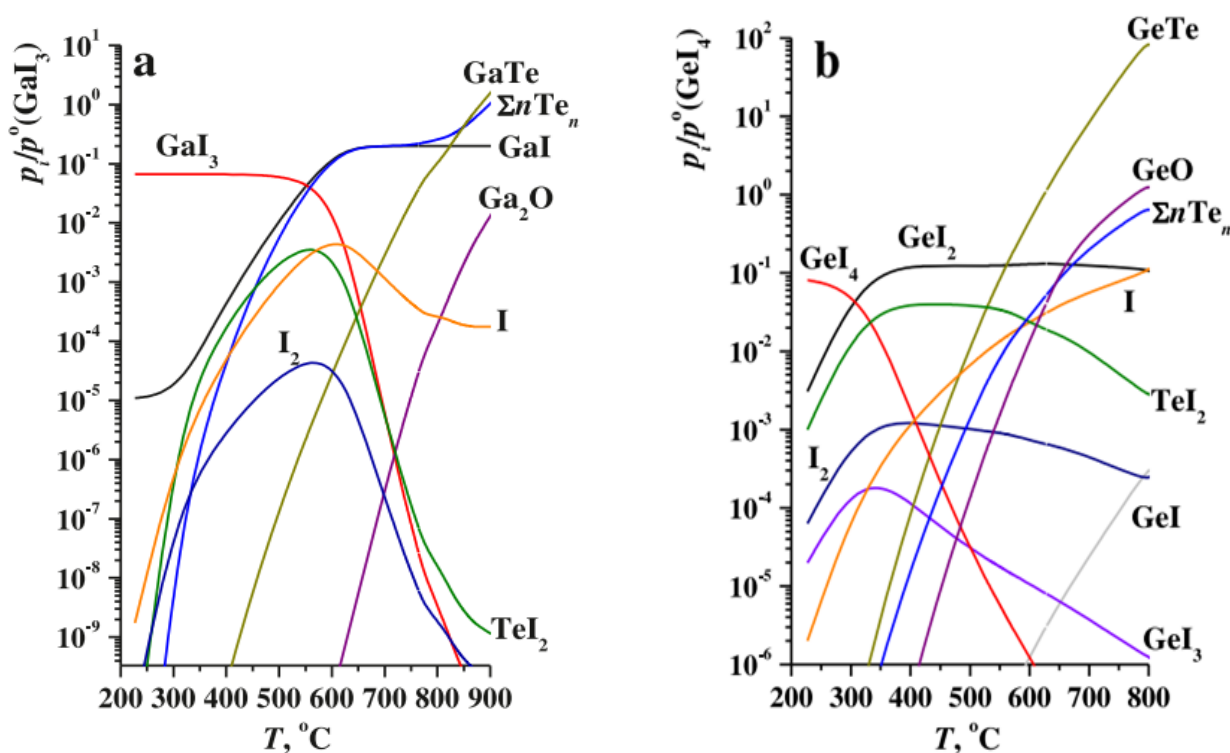


Рис. 1. Равновесный состав паровой фазы в системе $0.001\text{GaI}_3 + \text{Ga}_2\text{Te}_3 + 0.0279\text{Ga}_2\text{O}_3$ (a); в системе $\text{GeI}_4 + \text{GaTe} + 0.0747\text{GeO}$ (b) при давлении $P = 0.1$ атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10104.

Список литературы

[1] Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Anoshina D.E., et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. V. 585. P. 121529.

Сорбция красителей различной природы полиамфолитными гидрогелями

Петрова Ю.А., Пошвина Т.А., Липин В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

Полиамфолитные гидрогели представляют собой сшитые полимеры, которые содержат в своей структуре одновременно положительно и отрицательно заряженные функциональные групп, что позволяет использовать их в качестве сорбентов для удаления окрашенных примесей из растворов [1,2].

Целью данной работы является исследование сорбционной способности полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА)) по отношению к водным растворам красителей различной природы.

Сорбционную емкость полученных полиамфолитных гидрогелей определяли на растворах водорастворимых красителей: конго красный, пиразолоновый желтый, метиленовый голубой и метиловый оранжевый.

Было установлено, что сорбция красителей полиамфолитными гидрогелями достоверно описывается моделью Ленгмюра ($R^2 > 0.9$), что свидетельствует о том, что на поверхности адсорбента присутствует насыщенный мономолекулярный слой растворенного вещества. Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции красителей (E) полиамфолитными гидрогелями по модели Дубинина-Радужкевича (< 8 кДж/моль) свидетельствуют о протекании процесса по механизму физической сорбции.

В результате проведенных исследований установлено, что полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве эффективных материалов для удаления красителей различной природы.

Список литературы

- [1] Lipin V.A., Sustavova T.A., Petrova Y.A. // *Fibre chemistry*. 2021. V. 53, No 1. P. 11-14.
- [2] Кокушкин Д.М., Баржеева И.С., Петрова Ю.А., и др. // В сб. тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса им. А. А. Яковкина: Физическая химия - основа новых технологий и материалов. 2020. С. 31-33.

Исследование влияния состава растворителя на изменение коэффициентов распределения тетрасульфофталоцианинатов кобальта(II) и никеля(II) в системе вода–N,N-диметилформамид

Постнов А.С., Корнева А.О., Кованова М.А., Вашурин А.С.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: bat44132@gmail.com*

Фталоцианины представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений и находят широкое практическое применение в химии, химической технологии и медицине. Так, лекарственные препараты на основе металлокомплексов фталоцианинатов (MPcs) активно используются для лечения онкологических заболеваний [1]. Известно, что скорость прохождения молекул лекарственных соединений через клеточные мембраны во многом зависит от коэффициентов распределения молекула/биологическая жидкость.

В настоящей работе проведен анализ влияния состава и свойств растворителя вода–N,N-диметилформамид ($\chi_{\text{DMF}} = 0.0\text{--}1.0$ мол. д.) на изменения в сольватном состоянии тетра-4-сульфофталоцианинов кобальта(II) и никеля(II) (CoTSPc и NiTSPc, соответственно) при 25°C. С этой целью методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами (χ_{DMF} – гексан) определены коэффициенты распределения металлокомплексов и энергии Гиббса переноса MPcs из воды в ее смеси с DMF.

Установлено, что повышение содержания органического компонента в смешанном растворителе в обоих случаях приводит к десольватации фталоцианинового металлокомплекса. Значительные изменения в $\Delta_{\text{tr}}G^0$ наблюдаются до $\chi_{\text{DMF}} = 0.4$ мол. д. Дальнейшее повышение содержания органического компонента в смешанном растворителе практически не вызывает изменений в сольватном состоянии фталоцианинатов *d*-металлов.

Можно предположить, что в области низких концентраций органического компонента в бинарной смеси ($\chi_{\text{DMF}} < 0.4$ мол. д.) наблюдается понижение энергии универсального типа взаимодействия “растворенное вещество – растворитель”, что приводит к изменениям в сольватном состоянии, связанных с ослаблением сольватации ароматической системы. При $\chi_{\text{DMF}} \sim 0.4$ мол. д. процесс пересольватации практически завершается. Вклады от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероциклов в $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{MPcs})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{DMF}}}$ практически компенсируют друг друга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3).

Список литературы

[1] Sheinin V.B., Kulikova O.M., Lipatova I.M., et al. // Dyes and Pigments. 2018. V. 155. P. 42-50.

Разработка алгоритмов по предсказанию точки эвтектики

Рахманов Т.Р.¹, Лавриненко А.К.²

¹Альметьевский государственный нефтяной институт,
Альметьевск, Россия

²Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Росси

E-mail: tr.rakhmanov@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – новый класс смесей, обладающих низкой температурой плавления относительно чистых компонентов за счет образования водородных связей. Использование в качестве исходных компонентов экологически безопасных и экономически доступных веществ позволяет снизить стоимость производства ГЭР и открывает широкие возможности для их применения в целлюлозно-бумажной промышленности, для очистки нефти от серы и металлов, синтеза лекарственных средств.

На данный момент создание новых эвтектических систем основывается на методе эмпирического подбора состава смеси с подходящими под определенную задачу свойствами, что является время затратным и экономически невыгодным процессом. В данной работе мы предлагаем использование методов машинного обучения для теоретического скрининга молекулярных систем и подбора исходных веществ, способных образовать ГЭР с оптимальной температурой плавления.

Для проведения исследования нами была собрана уникальная база данных по температуре плавления и точке эвтектики ГЭР, которая содержит более 2000 бинарных ГЭР различных типов, классифицируемых по структуре исходных веществ (рис. 1). В качестве наиболее важных параметров, влияющих на прогнозирование температуры плавления и точки эвтектики ГЭР, нами были выбраны 2D и 3D дескрипторы, характеризующие структуру и геометрические свойства исходных веществ, также были рассчитаны объемы Ван-дер-Ваальса для исходных молекул. Классические алгоритмы машинного обучения будут использованы для прогнозирования температуры, при которой ГЭР переходит в жидкое состояние, и поиска состава и температуры эвтектики. Разработанная модель позволит расширить круг существующих ГЭР, а также расширить их применимость в различных областях науки и промышленности.

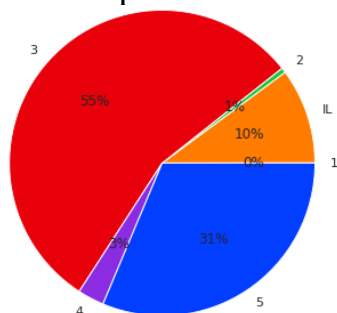


Рис. 1. Диаграмма распределения типов ГЭР по собранной базе данных, где цифры 1-5 обозначают ГЭР I-V типов, а 1L – смесь ионных жидкостей.

**Полиморфизм радикала *p*-нитрофенил- α -нитронил нитроксида (*p*-NPNN):
взаимосвязь «строение–свойства»**

Самигуллина А.И., Федянин И.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: samigullina@ioc.ac.ru

Возможность получения и понимание закономерностей образования полиморфных форм молекулярных кристаллов является важной и актуальной задачей. Это обусловлено тем, что большая часть материалов предполагает использование молекулярных соединений в виде кристаллических форм, а физико-химические свойства полиморфных модификаций могут существенно различаться в зависимости от особенностей как молекулярного, так и кристаллического строения.

Органическая радикальная молекула 2-(4'-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-*N*-оксид (**1**, *p*-NPNN), согласно литературным данным, кристаллизуется в виде четырех полиморфных модификаций, получение которых зависит от условий роста кристалла. Было показано, что магнитные свойства радикала **1** существенно зависят от типа полиморфной формы [1, 2].

В докладе представлены результаты исследования полиморфных форм радикальной молекулы **1** с применением экспериментальных и теоретических методов изучения электронного строения. В том числе описаны две новые полиморфные формы, полученные нами в процессе выполнения данной работы. При близких геометрических параметрах молекулы, связанной с её конформационной жесткостью, основные различия в кристаллах полиморфов проявляются в типе и характере межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, кристаллических упаковок. В работе представлены результаты эмпирических и полуэмпирических методов анализа для визуализации сходств и различий в типах межмолекулярных взаимодействий и для оценки их энергии, а также квантово-химических расчетов для оценки стабильности полиморфных форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-23-00570.

Список литературы

- [1] Nakazawa Y., Tamura M., Shirakawa N., *et al.* // Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics. 1992. V. 46. P. 8906-8914
- [2] Tamura M., Hosokoshi Y., Shiomi D., *et al.* // Journal of the Physical Society of Japan. 2003. V. 72. P. 1735-1744

**Термодинамика межмолекулярных взаимодействий 18-краун-6 с
L-карнозином в водных растворах**

Сатурина Е.В., Кушнир Р.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: oxt@isuct.ru

Изучение модельных биологических процессов «гость-хозяин» между дипептидами и краун-эфирами позволяет понять природу молекулярного распознавания в живых системах. Методом изотермической калориметрии титрования изучена реакция образования молекулярного комплекса краун-эфира 18-краун-6 (18К6) с L-карнозином (L-Carn) в воде при $T = 298.15$ К. Теплоты смешения водных растворов L-карнозина с водными растворами 18-краун-6 определяли на калориметрической системе титрования ТАМ III (TA Instruments). Из термохимических данных рассчитаны термодинамические параметры реакции образования молекулярного комплекса. Молекулярное комплексообразование краун-эфиров с аминокислотами и пептидами в воде характеризуется низкой устойчивостью комплексов и незначительной экзотермичностью комплексообразования. Комплексообразование L-Carn с 18К6 не является исключением. Сравнительный анализ термодинамических параметров реакций образования молекулярных комплексов 18К6 с L-Carn с Ala показывает, что наличие в структуре L-Carn гистидинового фрагмента приводит к повышению устойчивости молекулярного комплекса L-Carn с 18К6 и к уменьшению экзотермичности комплексообразования. Устойчивость комплексов [L-Carn 18К6], [His 18К6] и [Phe 18К6] имеет близкие значения, однако экзотермичность комплексообразования [Phe 18К6] выше, чем [L-Carn 18К6], [His 18К6] и [Ala 18К6].

Еще одной отличительной особенностью термодинамики реакций образования молекулярных комплексов 18К6 с L-Carn и His, имеющими в своей структуре остаток имидазола, является положительное значение энтропийного вклада в изменение энергии Гиббса комплексообразования. Комплексообразование 18К6 с алифатическими аминокислотами (Val, Ile, Met, Pro) характеризуется положительными изменениями энтропии, что вызвано перегруппировками растворителя в результате дегидратации взаимодействующих частиц и гидрофобными эффектами. Напротив, комплексы 18К6 с полярными и ароматическими аминокислотами характеризуются отрицательными изменениями энтальпии и энтропии комплексообразования за счет межмолекулярной водородной связи между полярными группами «гостя» и «хозяина». Можно предположить, что положительные значения энтропии при комплексообразовании [L-Carn 18К6] обусловлены аналогичными причинами.

Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671)

Эффективность разделения систем спирт – сложный эфир с помощью глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина

Смирнов А.А., Голикова А.Д., Тойкка М.А.
 Санкт-Петербургский государственный университет,
 Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: a.a.smirnov97@yandex.ru

В наше время «зеленая химия» становится все более актуальной и популярной темой для исследований. Это связано с неизбежным истощением природных ископаемых ресурсов и постоянным загрязнением окружающей среды. В связи с этим происходит поиск и переход к альтернативным экологичным технологиям. Важную роль в этой области играют глубокие эвтектические растворители (ГЭР), являющейся хорошей альтернативой летучим органическим растворителям и ионным жидкостям [1-2].

В данной работе проведено исследование эффективности разделения системы 1-пропанол – 1-пропилформиат с помощью нескольких ГЭР на основе хлорида холина и разными донорами водородной связи (глицерин, этиленгликоль, глутаровая кислота, мочевины). Были получены данные о равновесии жидкость-жидкость для четырех систем 1-пропанол – 1-пропилформиат – ГЭР при 293,15 и 313,15 К. На основании полученных данных была рассчитана селективность разделения и сделаны выводы об эффективности этого разделения с помощью исследуемых ГЭР. На рисунке 1 приведена зависимость селективности от количества спирта в системе.

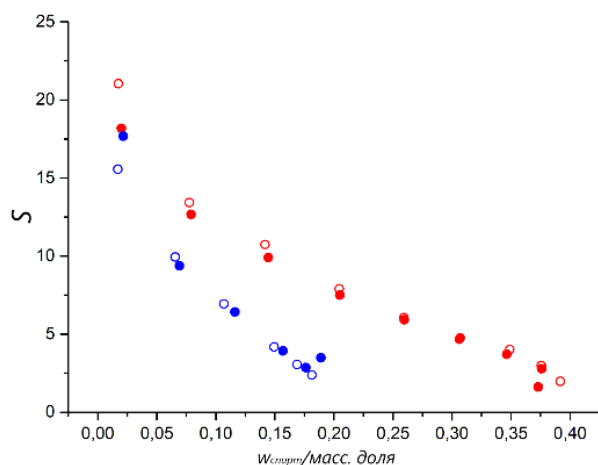


Рис. 1. Зависимость показаний селективности от массовой доли спирта в системах 1-пропанол – 1-пропилформиат – ГЭР (ChCl/Gl) при 293,15 (○) и 313,15 К (●) и 1-пропанол – 1-пропилформиат – ГЭР (ChCl/EG) при 293,15 (○) и 313,15 К (●)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 20-73-10007) (исследования при 313,15 К) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (№ МК-3520.2022.1.3) (исследования при 293,15 К).

Список литературы

- [1] Oliveira M., et al. // Chemosphere. 2016. V. 147. P. 460-466.
 [2] Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G., et al. // Analytica Chimica Acta. 2013. V. 766. P. 61-68.

Синтез и свойства сорбентов на основе оксида цинка и переходных металлов

Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Иваново, Россия

E-mail: Smirnov12egor@mail.ru

Сорбенты и каталитические хемосорбенты на основе оксида цинка широко используются в промышленности при глубокой переработке природного газа. В настоящее время, в целях оптимизации производства, стадию поглощения соединений серы стараются проводить совместно с процессом восстановления сероорганических соединений с высокой молекулярной массой газообразным водородом до сероводорода. Таким образом, создание научных основ синтеза подобных оксидных сорбционных систем «ZnO-переходный металл» обладающих как высокими адсорбционными свойствами, так и устойчивой каталитической активностью в реакциях гидрогенизации является важной практической задачей.

Целью работы было установление влияния добавок оксидов переходных металлов на прочностные и эксплуатационные свойства сформованного хемосорбента на основе оксида цинка.

Составы оксидных систем исследуемых в работе: ZnO с добавлением MgO, CoO, CuO, TiO с массовыми процентами 0.5, 1, 2.

В работе сформованы гранулы каталитического хемосорбента методом окатывания, прочностные характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1 Прочность гранул цинкового поглотителя с добавками оксидов переходных металлов

Добавка Её количество	-	-*	-**	CoO	CuO	TiO ₂	MgO
0% масс.	22,56	25,5	30,52	-	-	-	-
0,5% масс.	-	-	-	44,5	48,725	56,08	53,36
1% масс.	-	-	-	72,3	46,375	33,66	35,76
2% масс.	-	-	-	46,98	36,325	21,16	37,12

Прочность измерена в ньютонах.

*-растворитель водный раствор аммиака 10 масс. %; **-растворитель водный раствор аммиака 25 масс. %.

Сероемкость образцов измерялась по поглощению сероуглерода статическим методом. Определение статической сероемкости проводилось согласно методике [1]. ОКР при введении оксидов Co, Cu, Mg оставались практически постоянными при всех процентных содержаниях и составляли примерно 49 нм, однако при введении TiO₂ размер ОКР уменьшается более чем в два раза до 21 нм.

**Исследование кинетических характеристик сорбции
полиметилметакрилата в сверхкритический диоксид углерода при помощи
спектроскопии ЯМР**

Соборнова В.В., Белов К.В., Дышин А.А., Киселев М.Г., Ходов И.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: vvs@isc-ras.ru

При синтезе и модернизации полимеров изучение кинетических параметров сорбции является актуальной задачей. Полученные характеристики не только влияют на физико-химические свойства соединения, но и позволяют оптимизировать процессы, связанные с производством полимеров. Однако, поддержание условий проведения экспериментов по измерению кинетики в течении продолжительного времени является достаточно трудоемким процессом. Поэтому ЯМР спектроскопия с контролем давления является перспективным методом при изучении сорбции полимеров в сверхкритических флюидах.

В качестве сорбента был использован порошок полиметилметакрилата (ПММА), который применяется в таких областях как медицина, машиностроение, светотехника и др. Импрегнация исследуемого полимера проводилась в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) при 50 °C и 25 МПа. В ходе исследования был разработан метод, позволяющий получить уникальную информацию о состоянии CO_2 в полимерной матрице. По результатам ^{13}C ЯМР спектров было показано, что 26.5 % CO_2 сорбировалось в секундном масштабе, а в часовом интервале получено 25 %. При этом, общее количество сорбированного CO_2 составило 98 %. Также было показано, что количество диоксида углерода к концу моделирования в объеме полимера оказалось равным 0.118 г/г. Кроме того, было установлено, что параллельно процессу сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу протекает процесс набухания полимера, что дает свой вклад в полученные экспериментальные интегральные характеристики. Для установления механизма и понимания такого рода процессов применялись методы спектроскопии RRCOSY и МД моделирования, что позволило получить детальную информацию о кинетике протекания процессов сорбции на различных временных масштабах от пикосекундного до часового. Установленные характеристики используются для подбора технологических параметров при получении новых высокочистых полимерных материалов.

Эксперимент по ЯМР спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Г.А. Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук (ИХХ РАН) (Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00793).

Исследование процессов диффузии наноформулированных препаратов в условиях макромолекулярного краудинга

Судакова М.Е.¹, Черепанов В.М.², Никитин А.А.¹, Юреня А.Ю.²

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

²*Курчатовский институт, Москва, Россия*

E-mail: sudmilena@yahoo.com

Молекулярный краудинг – это состояние клеток, при котором их внутриклеточная среда плотно упакована макромолекулами: белками, нуклеиновыми кислотами, полисахаридами и низкомолекулярными соединениями. Такое состояние может оказывать значительное влияние на процессы диффузии, термодинамические параметры и равновесие биохимических реакций.

В настоящее время для изучения диффузии используются методы флуоресцентной корреляционной спектроскопии и динамическое рассеяние света (ДРС). Но данные методы имеют свои ограничения, обусловленные использованием уравнения Стокса-Эйнштейна, которое перестает работать, когда мы имеем дело с наноразмерными частицами (НЧ).

Поэтому в работе предлагается другой подход, основанный на мессбауэровской спектроскопии. Суть метода заключается в том что броуновское движение ⁵⁷Fe-содержащих НЧ в переполненных растворах влияет на спектр поглощения γ -квантов и доплеровский сдвиг от движения γ -источника. Получая спектры, мы можем количественно оценить коэффициент наноразмерной самодиффузии и гидродинамический размер железосодержащих НЧ в сложных плотных растворах, имитирующих цитоплазму клетки.

В качестве зонда были использованы НЧ 10-20 нм, содержащие ⁵⁷Fe, диспергированные в растворах бычьего сывороточного альбумина (66,4 кДа) и полиэтиленгликоля (100 кДа и 200 кДа). Вязкость растворов должна соответствовать таковой в клетке ≈ 50 сП. Для этого были построены температурные зависимости макровязкости водных растворов с различным содержанием ПЭГ и БСА.

Коллоидные растворы были также изучены методом ДРС. Сравнение экспериментальных данных показывает, что значения коэффициента диффузии НЧ при исследовании методом ДРС значительно ниже. Полученные данные были сопоставлены с уже имеющимися моделями Цукьера, Амсдена, Филлиса, Кая.

**Мезоморфные свойства Н-комплексов на основе
4-алкилбензолсульфокислот и 4-пиридил 4'-алкоксибензоатов**

Филиппов А.А., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: a.filippov4498@gmail.com

Супрамолекулярные комплексы на основе 4-алкил- и 4-алкилоксибензойных и коричневых кислот составляют значительную часть полученных на данный момент мезоморфных Н-комплексов. Взаимосвязь их структуры и проявляемых свойств исследована наиболее широко. При этом ароматические сульфокислоты, исходя из их структуры, также могут рассматриваться как возможные доноры протона в потенциально мезогенных Н-комплексах. В нашей предыдущей работе с помощью методов квантовой химии и колебательной спектроскопии было показано, что в процессе формирования водородосвязанных комплексов между безсульфоновыми кислотами и 4-пиридил 4'-алкоксибензоатами происходит перенос протона с сульфогруппы на пиридинильный фрагмент. Исследование мезоморфных свойств полученных комплексов представляет значительный интерес с точки зрения поиска взаимосвязи «структура-свойство» нового класса мезогенов.

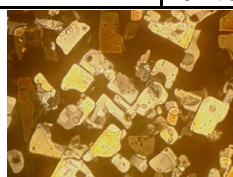
В данной работе приводятся результаты исследования мезоморфных свойств четырех супрамолекулярных комплексов на основе замещенных бензолсульфокислот (4-МБСК и 4-ЭБСК: 4-метил- и 4-этилбензолсульфокислоты) и 4-пиридил 4'-алкоксибензоатов (n-ПАОБ, где n = 7, 12). Установление температур фазовых переходов выполнено с помощью метода ДСК, исследование мезоморфных свойств – с помощью метода поляризационной термомикроскопии.

Таблица 1. Температуры фазовых переход для исследуемых Н-комплексов

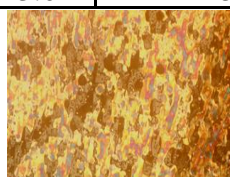
Н-комплексы	$T_{\text{ТК-ЖК}}$	$T_{\text{ЖК-ИЖ}}$	$\Delta T = T_{\text{ЖК-ИЖ}} - T_{\text{ТК-ЖК}}$
4-МБСК и 7-ПАОБ	91.31	149.78	58.47
4-МБСК и 12-ПАОБ	92.91	153.14	60.23
4-ЭБСК и 7-ПАОБ	91.01	146.55	55.54
4-ЭБСК и 12-ПАОБ	91.05	143.04	51.99



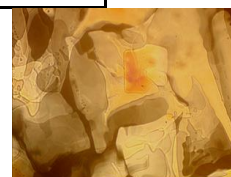
4-МБСК и 7-ПАОБ



4-МБСК и 12-ПАОБ



4-ЭБСК и 7-ПАОБ



4-ЭБСК и 12-ПАОБ

Рис. 1. ЖК текстуры исследуемых Н-комплексов

Совместный анализ полученных результатов показал, что все Н-комплексы обладают мезоморфизмом и имеют достаточно близкие интервалы существования мезофазы (табл. 1), кроме того для всех зарегистрированы мозаичные текстуры мезофазы (рис. 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00091, <https://rscf.ru/project/22-73-00091/>

Кислотно–основные свойства β–аланина в водном растворе

Хакимов Дж.Н.¹, Степнова А.Ф.^{2,3}, Самадов А.С.¹, Файзуллозода Э.Ф.¹

¹Таджикский национальный Университет, Душанбе, Таджикистан

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

³Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: hjn1997@inbox.ru

Как известно, аминокислоты благодаря одновременному присутствию в молекуле amino (–NH₂) и карбоксильной (–COOH) функциональных групп могут проявлять как кислотные, так и основные свойства.

pH–метрическим методом изучены кислотно–основные свойства β–аланина (β–Ala) в водном растворе при интервале температур 278.2 – 318.2 К. Кривые титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием (KOH) (кривые 1) и смеси (HCl + β–аланин) щелочью (кривые 2) представлены на рис. 1 и функция Бьеррума на рис. 2 при 298.2 К, соответственно.

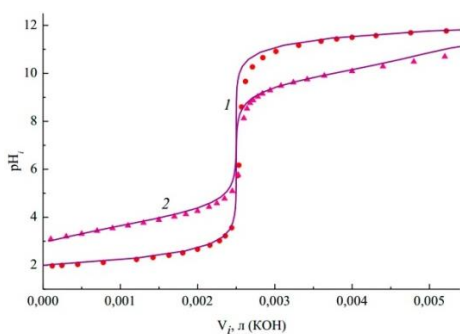


Рис. 1. Кривая титрования HCl (1) и (рис., а), смеси (кислота + β–аланин) щелочью (2)

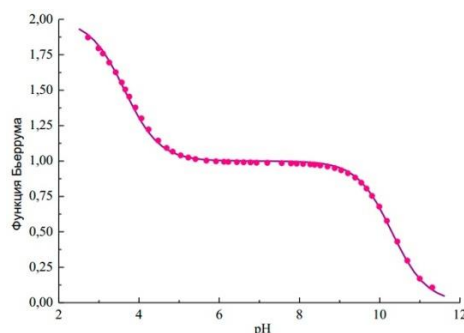


Рис. 2. Функция Бьеррума для β–аланина

Обработка экспериментальных данных (линии на рисунке) была произведена согласно методике, описанной в работе [1]. Полученные значения констант ионизации β–аланина в водном растворе при температурах 278.2 – 318.2 К приведены в таблице 1.

Табл. 1. Значения констант ионизации β–аланина при 278.2 – 318.2 К (I = 0.1 моль/л KCl).

Т, К.	278.2	288.2	298.2	308.2	318.2
pK ₁	3.85 ± 0.05	3.75 ± 0.07	3.62 ± 0.03	3.55 ± 0.08	3.24 ± 0.05
pK ₂	10.59 ± 0.06	10.44 ± 0.04	10.18 ± 0.06	10.08 ± 0.05	9.90 ± 0.03

Как видно из таблицы 1, увеличение температуры приводит к снижению pK как для карбоксильной, так и для аммонийной группы β–аланина, что говорит об увеличении степени его ионизации и согласуется с теорией слабых электролитов.

Список литературы

[1] Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Мирзоян П.И. // Учебное пособие. Москва, 2014. 57 с.

Равновесие жидкость-жидкость бинарной системы бутилгликолат – вода и тройной системы бутилгликолат – бутанол – вода

Красных Е.Л., Портнова С.В., Пестерев А.Н., Ямщикова Ю.Ф.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: kinterm@samgtu.ru

В настоящее время «зеленая» химия набирает популярность. В рамках данного направления актуально использование возобновляемых источников сырья и замена традиционных органических растворителей. Так, гликолевая кислота используется в качестве мономера в полигликолевой кислоте и других биосовместимых сополимерах. Эфиры, образованные этой кислотой, такие как метил- и этилгликолат, используются в качестве растворителей смол; н-бутилгликолат имеет более коммерческое значение и используется в основном в качестве растворителей лаков, смол и добавки к краскам на масляной основе. Однако, выделение из ферментационной среды кислоты слишком трудоемко, что повышает стоимость товарного продукта. А наличие свободной гидроксильной группы в структуре сложного эфира вызывает интерес в применении таких веществ в качестве растворителей и экстрагентов. В нашей работе были изучены системы бутилгликолат – вода и бутилгликолат – бутанол – вода. На рис. 1 представлен график растворимости бинарной системы бутилгликолата в воде от 25°C до 90°C с шагом в 10°C. Наблюдается, что при повышении температуры с 25°C до 40°C растворимость сложного эфира падает, а после с 40°C до 90°C растворимость увеличивается.

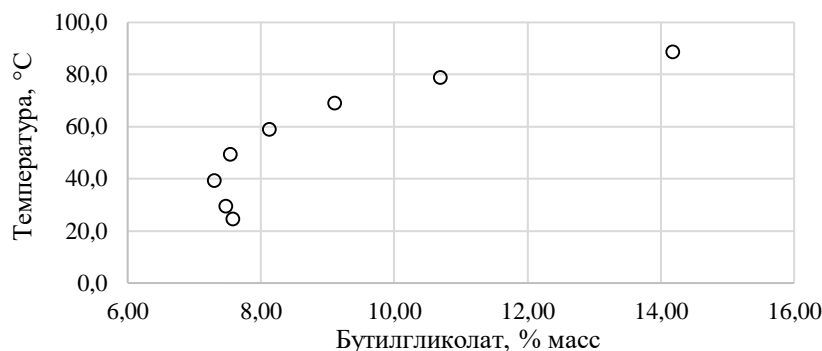


Рис. 1. Растворимость в бинарной системе бутилгликолат – вода

Для тройной системы н-бутилгликолат – н-бутанол – вода при 25°C и атмосферном давлении с помощью полученных экспериментальных результатов были построены фазовые диаграммы Гиббса-Розебома. Бутилгликолат преимущественно растворялся в органической фазе, когда как в водной фазе значения содержания бутилгликолата составили не более 6,8 % масс.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Влияние органических растворителей на равновесные условия образования гидрата метана в условиях кристаллизации льда.

Ярахмедов М.Б.¹, Мендгазиев Р.И.¹, Семенов А.П.¹, Стопорев А.С.^{1,2,3}

¹ *Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия*

² *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

³ *Казанский федеральный университет, Казань, Россия*
E-mail: murtazali99@bk.ru

Одной из важнейших проблем при эксплуатации газопроводов является образование газогидратов. Отлагаясь на внутренних стенках труб, гидраты резко уменьшают их пропускную способность и могут привести к аварийной остановке эксплуатации газопровода. Особую актуальность данная тема приобретает при разработке и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений в районах с благоприятными условиями для процесса гидратообразования [1].

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения включения, образующиеся при взаимодействии воды и газов (низших алканов, CO₂, N₂, H₂S и др.) при определенных термобарических условиях [2,3].

Самый распространенный метод предотвращения гидратообразования на сегодняшний день – подача ингибитора в поток, содержащий природный газ и воду, что приводит к изменению термодинамической активности воды, и тем самым вызывает изменение равновесных условий гидратообразования. Применяемые в промышленной практике ингибиторы подразделяются на два основных класса: неорганические (электролиты) и органические вещества (спирты, гликоли и др.) [1].

Данная работа посвящена изучению влияния органических растворителей на равновесные условия образования гидрата метана в условиях кристаллизации льда. В качестве органических растворителей использовались такие соединения, как метанол, этанол, пропаргиловый спирт и диэтаноламин.

Полученные данные позволяют не только внести коррективы в стратегию ингибирования гидратов в области стабильности льда, но и рассматривать традиционные ингибиторы гидратообразования наоборот в качестве термодинамических промоторов в некотором диапазоне температур и давлений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10377).

Список литературы

- [1] Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. М.: ВНИИЭгазпром, 1990. 214 с.
- [2] Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Third. CRC Press, 2007.
- [3] Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа //ООО ИРЦ Газпром, Москва. 2004.

СЕКЦИЯ 6

Прикладные исследования и материалы

Proton-insertion properties of amorphous titanium oxide in aqueous solutions of magnesium salts

Agapitova M.M.^{1,2}, Nikitina V.A.²¹Russian University of Chemical Technology named after D. I. Mendeleev,
Moscow, Russia²Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
E-mail: agapitovamary5@gmail.com

Rechargeable batteries functioning based on reversible insertion/extraction of protons into the structure of transition metal oxides are a promising alternative to lead-acid batteries. Electrolytes based on aqueous solutions of divalent cations with relatively high pH [1] are preferred for proton insertion-based batteries, as they are much less corrosive than concentrated mineral acid solutions. In this study, we solve the problem of developing an anode material for such batteries.

It was previously shown that materials based on amorphous titanium oxide TiO_2 can reversibly insert protons in sodium acetate buffer solutions at pH values close to neutral [2]. In this work, we investigated the electrochemical properties of amorphous titanium oxide obtained by electrochemical anodization of titanium under different conditions [3] – (i) solution of 1 M Na_2SO_4 + 0.5 wt. % NaF, voltage 20 V, 6 h; (ii) solution of 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0.5 wt. % NH_4F , voltage 20 V, 13 h; (iii) solution of 0.1 M NaF + 1 M H_2SO_4 + 0.2 M citric acid, voltage 25 V, 17 h.

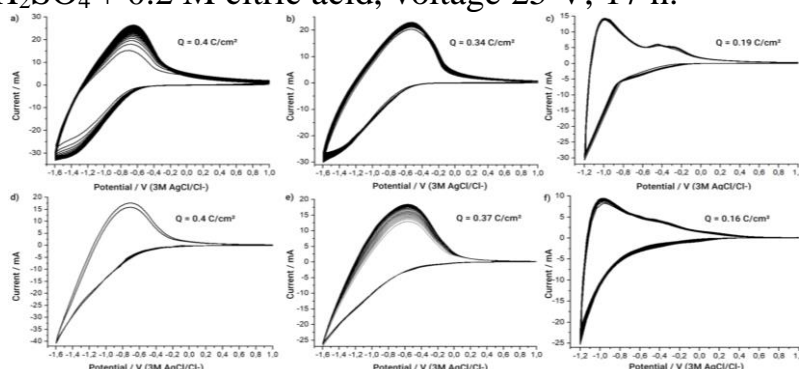


Fig. 1. Cyclic voltammograms of amorphous TiO_2 electrodes, obtained using anodization methods (ii) (a-c) and (iii) (d-f) in 0.5 M CH_3COONa with pH 5 (a, d), 0.5 M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ with pH 5 (b, e), and in 5m MgCl_2 (c, f)

It should be noted that titanium oxide can be reversibly cycled both in acetate buffer solutions and 5m MgCl_2 solution. Notably, using amorphous titanium oxide as an anode material ensures high charge/discharge rates of TiO_2 anode.

References

- [1] Komayko A. I., *et al.* // ChemSusChem. 2021. V. 14(6). pp. 1574-1585.
 [2] Makivić N., *et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33(9). pp. 3436-3448.
 [3] Fu Y., *et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13(1). pp. 187.

The study of water absorption of composites based on polylactide mixtures and some polysaccharides

Bakirova E.R., Lazdina M.Yu., Novozhilov D.A., Kulish E.I.
Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia
E-mail: elina_bakirova@mail.ru

Biologically based polymers are of great interest due to environmental problems associated with the accumulation of non-recyclable polymer waste. As a replacement for traditional plastics, the use of polylactide (PLA), which is a polymer of lactic acid, is promising. PLA has excellent mechanical strength, transparency. Among the numerous mixtures based on PLA, its mixtures with polysaccharides with increased biodegradability occupy an important place. If the use of composites involves a biomedical purpose, polymers such as chitin (ChT) and chitosan (ChTS), which are non-toxic and biocompatible, and also have a complex of valuable properties, are of particular interest. The presence of filler in the composition and its dispersion affects the ability of composite materials to absorb water, and therefore, potentially, biodegradation.

The purpose of this work was to study the water absorption of composites based on mixtures of PLA with ChT and ChTS by processing their melts.

Two samples of PLA differing in the degree of crystallinity, two samples of ChTS differing in molecular weight, as well as one sample of ChT were used in the work. Experiments on water sorption by polymer composite films were carried out at 100% humidity under thermostatically controlled conditions ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). The relative amount of water m_t absorbed by the samples at time t was determined by the weight method, keeping them in the desiccator in water vapor for a certain time t and calculated by the formula:

$$m_t = \frac{\Delta m_t}{m_0},$$

where m_0 – the initial mass of the composite film sample, Δm_t – difference between the mass of the sample at time t and its initial mass.

It was found that the more filler is present in the composition, and the smaller its size, the greater the water vapor sorption degree and the higher the sorption rate. The highest degree and rate of sorption is characteristic of PLA composites filled with a finely divided sample of ChTS, the lowest degree and rate of sorption is typical for the samples filled with a coarse fraction of ChT, which correlates with the degree and rate of sorption of the fillers themselves. The presence of filler in the polylactide matrix increases its water absorption capacity by 4-5 times.

References

- [1] Wu C.-S. // Materials Science and Engineering: C. 2016. V. 69. P. 27-36.

Functionalized Sterically Hindered Phosphonium Salt Application

Ermolaev V.V.¹, Arkhipova D.M.², Baembitova G.R.¹, Miluykov V.A.¹

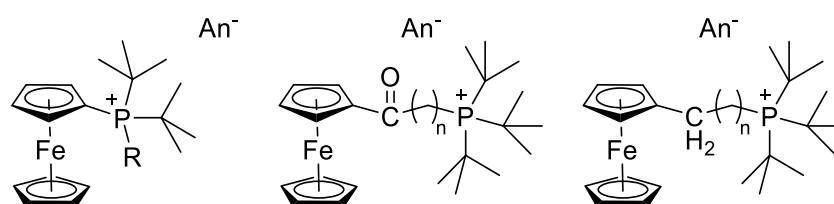
¹ *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

² *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

E-mail: ermolaev@iopc.ru

One of the promising applications of ionic liquids is electrical engineering and smart materials [1]. The unique combination of physical and chemical properties of ionic liquids such as nonvolatility, noncombustibility, high ionic conductivity, wide electrochemical potential window, low melting point and incredible possibility of functionalization led to their wide implementation in the design of efficient lithium-ion batteries and supercapacitors, fuel cells, new stimuli-responsive materials [2].

Phosphonium salts based on tri-*tert*-butyl(*n*-alkyl)phosphonium found their application as a binding agent in creating a paste electrode to study the electrochemical properties of insoluble compounds [3]. In addition, we synthesized ferrocene-containing phosphonium salts with sterically hindered cation [4].



Scheme 1. Objects under investigation

The obtained compounds were characterized by physical chemical methods and electrochemical properties were studied. We demonstrate that ferrocene-containing salts serve as mediators of oxidation and as supporting electrolyte in the same time. Resulted compounds could be used starting materials for optical devices engineering.

This work was supported by the Russian Science Foundation and the Cabinet of Ministers of the Republic of Tatarstan within the framework of the scientific project No. 22-23-20196.

References

- [1] Mrinalini M., Prasanthkumar S. // *ChemPlusChem*. 2019. V.84. P.1103–1121.
- [2] Cui J., Li Y., Chen D., Zhan T., Zhang K. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. 2005522.
- [3] Khrizanforov M., Arkhipova D., Shekurov R., *et al.* // *J. Solid. State. Electrochem.* 2015. V.19(9). P.2883-2890.
- [4] Ermolaev V.V., Kadyrgulova L.R., Khrizanforov M.N., *et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V.23(24). 15534.

Epoxy resins modified with aminophosphazenes

Konstantinova A.O., Yudaev P.A., Orlov A.V., Chistyakov E.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: nastya-konstantinowa@bk.ru

Epoxy resins are actively used in many industries such as automotive, electronics, household, both in the form of compounds and as composite materials with a wide range of fillers [1].

When curing of epoxy resins a highly cross-linked structure is formed, due to which good dielectric and thermomechanical characteristics, as well as moisture resistance are achieved. The above properties allow epoxy resins to be used as various coatings. However, polymers based on industrial epoxy resins are flammable. To reduce their flammability, halogen-containing compounds are added to their composition. However, burning of such polymers produces acrid dense smoke, highly toxic halogenated dibenzodioxins and dibenzofurans, which causes significant harm to human health and the environment [2]. Phosphazene-containing hardeners act as an alternative to halogen-containing flame retardants, since compositions based on them do not emit harmful compounds when burning, and often increase the physical and mechanical properties of the material.

In this work the properties of compositions of special purpose epoxy resin UP-637 combined with isophorondiamine and aminophosphazene modifier were studied. As can be seen from table 1, the introduction of phosphazene increases fire resistance, which is probably due to the synergistic effect of phosphorus and nitrogen atoms of the phosphazene cycle. At the same time, the glass transition temperature of the polymer does not decrease, which is due to the formation of a homogeneous mesh polymer structure.

Table 1. Test results.

Modifier content in the hardener, wt. %	Combustion rate, mm/min	Glass transition temperature, °C
0	50	116
30	25	116

Thus, the developed composition containing 16 wt. % modifier is potentially applicable as flame retardant coatings. The survey was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-43-02056, <https://rscf.ru/project/22-43-02056/> (accessed on 9 March 2022).

References

- [1] Varley R.J., Buu D., Tri N., *et al.* // *Polymers for Advanced Technologies*. 2019. V. 30. № 6. P. 1525-1537.
- [2] Zaikov G.E., Lomakin S.M. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. V. 86. P. 2449-2462.

Wide-temperature range electrolytes for proton insertion-based batteries with nickel hexacyanoferrate cathode materials

Shekhova S.A.^{1,2}, Nikitina V.A.²

¹*Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

²*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

E-mail: shehova.sa@gmail.com

For Prussian blue analogues (PBA) reversible insertion of protons for charge compensation during redox processes of transition metals is possible in solutions of chlorides of divalent cations (Mg^{2+} , Ca^{2+}) [1]. In this case, high concentrations of Mg^{2+} or Ca^{2+} lead to the decrease of local pH, which facilitates proton insertion. However, the development of high-voltage proton batteries based on aqueous solutions of salts of divalent cations is impractical because of the narrow electrochemical stability window and low working range of temperature. Therefore, the aim of this work is to study the electrochemical behaviour of PBAs in solvents, which exhibit higher electrochemical stability and lower freezing temperature.

We employed electrolytes based on deep eutectic solvent (DES) ethaline [2] (mixture of choline chloride and ethylene glycol in 1:2 ratio, freezing temperature $-66^{\circ}C$) and mixture of polyethylene glycol (PEG-400) and water in 20:80 and 40:60 ratios (freezing temperature $-40^{\circ}C$) [3]. The electrolyte salt was 1m $MgCl_2$. We performed cyclic voltammetry study of nickel hexacyanoferrate ($Na_2Ni[Fe(CN)_6]$, NiHCF) electrodes in various solvents with an incremental decrease in the cathodic limit. Notably, the electrolytes based on ethaline and PEG-400/water mixture in 40:60 ratio demonstrate higher reductive stability up to the potential of -0.8 V vs. Ag/AgCl. Decreasing the concentration of PEG leads to a decrease in the reductive stability. In further studies, the optimization of the electrolyte composition will be continued in order to achieve the maximum values of the capacity and cycling stability of the NiHCF electrodes.

References

- [1] Komayko A., Ryazantsev S., Trussov I., *et al.* // ChemSusChem. 2021. V.14(6). P.1574.
- [2] Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7108.
- [3] Guo Y., Gu J., Zhang R., *et al.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11(36). P. 2101699.

Antimicrobial silver-containing hydrogel

Sysoeva P.I., Yudaev P.A., Butorova I.A., Chistyakov E.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail:poly2001s@mail.ru

Nowadays one of the most important applying of polymer hydrogels is their application as wound dressings due to their biocompatibility, non-toxicity, and the possibility of incorporating antimicrobial agents into the polymer matrix.

Using metal nanoparticles as antimicrobial agents are a good alternative to conventional antibiotics, since they don't cause microbial resistance, which makes it possible to use them with drug-resistant forms of microorganisms [1]. However, metal nanoparticles are highly cytotoxic and tend to aggregate, which can lead to loss of their antimicrobial properties.

To solve the problem of aggregation of silver particles, in the framework of this study, functional substances capable of decreasing in the polymer matrix were used. P- β -carboxyethenylphenoxy-p-formylphenoxycyclophosphazene was used as a crosslinking agent for polyvinyl alcohol, whereas, unlike glutaraldehyde, it is biologically inert and non-toxic. Phosphazene has carboxyl and aldehyde functional groups in its composition, due to the presence of which it acts both as a crosslinking agent and as a carrier of silver ions.

The study of antimicrobial activity of polyvinyl alcohol hydrogel containing 0.87 wt. % silver, diffusion method (with using holes) demonstrate that the hydrogel has antimicrobial activity for test-pathogens *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*, *B. subtilis*, *S. epidermidis*, *C. stationis* (таблица 1).

Table 1. Antimicrobial activity of gels without silver (1) and with silver (2) nanoparticles

Sample	Size of zone of inhibition of the test-microorganism, mm						
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>C. stationis</i>	<i>B. subtilis</i>
1	-	-	-	-	-	-	-
2	13-14	12-13	19-20	20-21	14-15	13-14	9-10

To sum up, the developed silver-containing hydrogel is a promising material for wound healing. The survey was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-25-20078, <https://rscf.ru/project/22-25-20078>

References

[1] Sharifiaghdam M., Shaabani E., Asghari F., Faridi-Majidi R. // Journal of Applied Polymer Science. 2022. V. 139. P. 51766.

Antimicrobial coating based on epoxy resin and phosphazene-containing modifier

Tamboura B., Yudaev P.A., Dobrynina V.A., Chistyakov E.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Email: tamboura.bakary@yahoo.fr

In everyday life, a person often has to deal with the activity of mold fungi. For example, fungi of the species *Aspergillus niger* can be found in large quantities in rooms with high levels of humidity. Long-term human contact with *Aspergillus niger* leads to the development of allergies and asthma [1]. Therefore, the search for cheap and effective methods of combating pathogenic fungi is an important area of research.

A promising way to combat mold colonies indoors is the development of coatings with fungicidal properties. In the present work, aryloxycyclophosphazene was synthesized (Fig. 1) by substituting some of the fluorine atoms in hexafluorocyclotriphosphazene with 4-allyl-2-methoxyphenoxy radicals, followed by epoxidation of allyl groups. From the literature data, it is known that fluorine and 4-allyl-2-methoxyphenol have an antimicrobial effect [2]. Therefore, the introduction of a phosphazene modifier into the composition of an epoxy resin will make it possible to obtain antimicrobial coatings based on it.

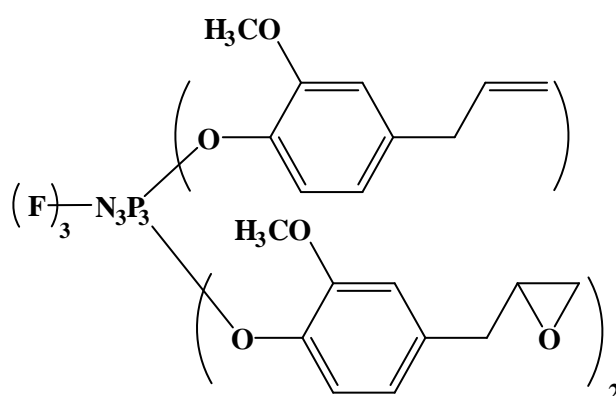


Fig. 1. Phosphazene-containing modifier.

Coating based on isophorondiamine cured epoxy resin DER-331 containing 5 wt. % of the developed modifier inhibits the growth of *Aspergillus niger* fungi, which may allow the use of the developed composition for mold control in everyday life, industrial premises and medical institutions. It was also established by the method of lattice cuts that the coating has excellent adhesion to wood and concrete.

References

- [1] Kalalian C., Abis L., Depoorter A., *et al.* // Science of The Total Environment. 2020 V. 741. P. 140148.
 [2] Souza V.V.M.A., Almeida J.M., Barbosa L.N., Silva N.C.C. // Journal of Essential Oil Research. 2022 V. 34. P. 181-194.

Исследование сверхкритической флюидной экстракции биологически активных веществ из семян винограда с использованием этанола и пентана в качестве соразтворителей

Абашкин И.А., Елеев Ю.А., Кучинский Е.В.

*Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия
E-mail: dir@gosniokht.ru*

В настоящее время экстракты из семян винограда нашли широкое применение как компоненты косметических средств, а также в виде биологически активных добавок, за счет содержащихся в них омега-жирных кислот и антиоксидантов.

В рамках исследования была проведена серия экспериментов по сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода (с_кСО₂) биологически активных веществ из семян винограда (отходов винодельческих производств) с использованием соразтворителей (этанола, пентана) и их смесей для изучения их влияния на количественный выход экстрактов, а также содержание олеиновой кислоты, линолевой кислоты и сквалена.

Готовые навески измельченного сырья в количестве 20 г помещались в реактор. Температура экстракции 55±2°С. Подача диоксида углерода насосом осуществлялась в режиме постоянного давления (25 МПа), а расход соразтворителей составил 0,3 мл/мин. Процесс экстракции проводился 60 минут в динамическом режиме. Химический анализ осуществлялся методом ГХ-МС.

В таблице 1 представлены результаты проведенных исследований.

Таблица 1. Результаты исследований

№ опыта	Условия	Выход, %	Состав экстракта, % масс.		
			Олеиновая кислота	Линолевая кислота	Сквален
1	с _к СО ₂	4,1	23,01	23,86	1,57
2	с _к СО ₂ + этанол	9,5	34,42	40,56	0,26
3	с _к СО ₂ + пентан	6,3	7,38	30,63	7,69
4	с _к СО ₂ + смесь этанола с пентаном 80:20	12,2	34,02	40,69	7,27

Анализ данных, представленных в таблице 1, показал, что применение смеси соразтворителей этанол-пентан в соотношении 80:20 в атмосфере сверхкритического диоксида углерода позволяет получать экстракт из виноградных семечек, обогащенный омега-жирными кислотами и антиоксидантами.

Механические свойства керамики, полученной электроимпульсным плазменным спеканием композиций на основе порошка Si_3N_4 различной дисперсности

Андреев П.В., Дрожилкин П.Д., Алексеева Л.С., Сметанина К.Е., Щербак Г.В.,
Попов А.А., Болдин М.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: andreev@phys.unn.ru*

Проведены исследования фазового состава, микроструктуры и механических свойств керамических образцов, полученных электроимпульсным плазменным спеканием (ЭИПС) шихтовых композиций на основе порошков Si_3N_4 двух дисперсностей (микронный с размером частиц <5 мкм и субмикронный с размером частиц <1 мкм) с добавкой (активатор спекания) оксидной системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Синтез порошковой композиции с 3% масс. добавки проводился методом Печини (соосаждение в лимонной кислоте). ЭИПС осуществлялось на установке Dr. Sinter model SPS-625 в вакууме. Скорость нагрева – $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагрузка – 70 МПа, температура спекания – 1930 и 1690°C для образцов на основе микронного и субмикронного порошка Si_3N_4 . Для проведения измерений твердости и трещиностойкости, исследований фазового анализа и микроструктуры было изготовлено по 1 образцу высотой 6 мм и диаметром 20 мм. Для проведения измерения прочности на изгиб было изготовлено 10 образцов высотой 1 ± 0.1 мм и диаметром 10 ± 0.5 мм. Относительные плотности всех образцов составили 96% от теоретической.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Микроструктура образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе Tescan Vega. Механические испытания включали в себя измерение твердости (по Виккерсу, Qness 60+), трещиностойкости (по Палмквисту) и прочности на изгиб.

По результатам РФА в образцах обнаружены фазы α - и β - Si_3N_4 . Также в образце на основе субмикронного порошка Si_3N_4 обнаружено незначительное количество ($<1\%$ масс.) γ - Si_3N_4 . Анализ твердости и трещиностойкости демонстрирует однородность образцов. Средние значения твердости по Виккерсу составили 15.6 ± 0.1 и 19.0 ± 0.7 ГПа для образцов на основе микронного и субмикронного порошка Si_3N_4 . Средние значения трещиностойкости по Палмквисту – 3.6 и 5.1 МПа·м^{1/2}. Средние значения прочности на изгиб – 250 ± 10 и 450 ± 30 МПа.

Таким образом, показано, что различные физико-механические свойства образцов на основе порошка Si_3N_4 с размером частиц <1 мкм существенно выше, чем для образца на основе порошка Si_3N_4 с размером частиц <5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №МК-4584.2021.1.3.

**Растворение целлюлозы в кислород-содержащих солях фосфония:
зависимость структура-свойства**

Архипова Д.М.¹, Ермолаев В.В.², Баембитова Г.Р.², Самигуллина А.И.¹,
Миняев М.Е.¹, Анаников В.П.¹

¹ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

² *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН,
Казань, Россия*

E-mail: arkipova_daria@ioc.ac.ru

Лигнино-целлюлозная биомасса – это самый распространенный растительный материал на планете, доступный в огромных количествах и имеющий низкую стоимость. Биомасса является ценным ресурсом органических соединений и одной из форм возобновляемой энергии [1]. Поэтому ее эффективная переработка в биотопливо и химическую продукцию как альтернативный путь добычи энергии представляет собой актуальную задачу.

Ключевым этапом переработки растительной биомассы является ее растворение. За последнее десятилетия ионные жидкости (органические соли) проявили себя эффективными растворителями лигнино-целлюлозной биомассы [2].

В рамках выполнения работы синтезированы и охарактеризованы пространственно затрудненные соли фосфония, включающие кислород-содержащие функциональные группы в катионе. Обсуждены структурные особенности соединений на основании данных монокристалльного рентгено-структурного анализа. Полученные соли фосфония протестировали в качестве растворителя микрокристаллической целлюлозы. Для контроля растворения использовали метод оптической микроскопии. Показано влияние строения функциональных групп в составе соли фосфония, а также природы аниона на скорость растворения биополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ (проект №22-23-20161).

Список литературы

[1] Tursi A. // *Biofuel Research J.* 2019. V. 22. P. 962-979.

[2] Yoo C.G., Pu Y., Ragauskas A.J. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2017. V. 5. P. 5–11.

Синтез и характеристика дендритных наночастиц ферритов

Архипов В.А., Никитин А.А.
Университет МИСИС, Москва, Россия
E-mail: Victor.Arkipof@yandex.ru

Интерес к наночастицам оксидов переходных металлов растёт с каждым годом, главные причины: возрастающий спрос на электродные материалы псевдоконденсаторов [1], а также на фотокатализаторы, применимые в системах очистки воды [2].

Высокие псевдоёмкостная и фотокаталитическая активности обусловлены полупроводниковыми свойствами наночастиц ферритов, наличием гетеропереходов, нескольких степеней окисления d-металлов. Существенный вклад вносит высокая удельная площадь пористой поверхности наночастиц, формирующаяся в результате топотактической реакции.

В данной работе разработана оригинальная методика синтеза дендритных наночастиц ферритов, допированных d-металлами, $Me_xFe_{3-x}O_4$ ($Me = Co, Ni, Mn, Zn$), детально изучен механизм формирования наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгено-структурного анализа, магнитометрии, мёссбауэровской спектроскопии и другими, исследованы магнитные и электрохимические свойства. Показано влияние оболочки $Me(OH)_2$ на поверхности наночастиц (β - $FeOOH$) на формирование фазы феррита, гетероперехода $Fe_2O_3 - Me_xFe_{3-x}O_4$, изменение морфологии в процессе отжига. Проведен анализ распределения катионов Co^{2+} по тетра- и октаэдрическим сайтам феррита-шпинели, что является важным параметром для фотокатализа [3].

Синтезированные наночастицы могут быть использованы в качестве электродного материала псевдоёмкостного конденсатора и фотокатализатора в реакциях фотодegradации молекул и расщеплении воды.

Список литературы

- [1] Zeng Y., Yu M., Meng Y., *et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. P. 1601053.
- [2] Hsieh S.H., Lee G.J., Chen C.Y., *et al.* // *Top Catal.* 2013. V. 56. P. 623–629.
- [3] Yoon K.-Y., Park J., Lee H., *et al.* // *ACS Catalysis.* 2022. V. 12 (9). P. 5112-5122.

Влияние модифицирования на стабильность работы биметаллических катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в превращении прямогонной бензиновой фракции газоконденсата

Ширинова С.М., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
E-mail: n_akhmed@mail.ru

Для получения высокооктановых компонентов с высоким содержанием изопарафиновых углеводородов из прямогонных бензиновых фракций при отсутствии водорода необходим поиск новых бифункциональных катализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью работы.

Цель настоящего исследования – исследование каталитических катализаторов (Zr-Cu, Zr-Cu-B) в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконденсата.

Катализаторы готовили модифицированием цеолита HZSM-5 ортоборной кислотой, растворами ацетата меди и оксихлоридами циркония. Содержание модификаторов в катализаторе составляло (мас.%): В - 0,5-1,0; Cu – 1,0-3,0; Zr – 0,5-1,5.

Опыты проводили в проточном реакторе в интервале температур 380-430⁰С. В качестве сырья использовали бензиновую фракцию газоконденсата состава (мас.%): н-парафины – 33,7; изопарафины – 30,8; нафтены – 30,4; ароматические углеводороды (УВ) 5,1. Октановое число по исследовательскому методу (ИМ) -59,7.

Немодифицированный цеолит HZSM-5 не обладает изомеризирующей активностью. На HZSM-5 в основном протекает крекинг и ароматизация УВ. Введение в состав HZSM-5 до 2,0 мас.% Cu, заметно увеличивает его изомеризирующую и ароматизирующую активность. При 380⁰С содержание изопарафиновых и ароматических УВ в катализате возрастает до 36,8 и 24,6 мас.% соответственно. При повышении температуры реакции до 430 ⁰С выход изопарафиновых УВ снижается до 35,6 мас.%, а ароматических УВ – возрастает до 30,2 мас.%.

Дополнительное модифицирование бором в количестве 1.0 мас.% способствует увеличению выхода жидких продуктов (с 64,7% до 73,7%). Модифицирование катализатора 2% Cu 1%B/HZSM-5 цирконием в количестве 0,5-1,0 мас.% приводит к возрастанию содержания изопарафиновых углеводородов с 35,1 до 43,5 мас.%. Октановое число катализата, полученного катализата возрастает до 94,0.

Введение в состав Cu-B-содержащего катализатора циркония способствует также увеличению продолжительности безрегенерационной работы катализатора до 200ч с получением высокооктанового бензина с октановым числом 94 и выходом катализата 78,0.

Полученная бензиновая фракция соответствует стандартам автомобильных бензинов класса «Евро-5». Содержание олефиновых УВ в жидком продукте составляет 1,2-2,1 мас.%, а содержание бензола не превышает 1,0 мас.%.

Трансформация метанола в углеводороды на модифицированных цеолитах типа ZSM-5

Бабаева Т.А., Мамедова А.З., Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э.
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
E-mail: n_akhmed@mail.ru

В настоящее время наиболее перспективным направлением является вовлечение в производство автомобильных бензинов возобновляемые сырьевые источники. Биоэтанол – один из видов возобновляемого сырья, который может использоваться как базовое сырьё для нефтехимии с целью получения целого ряда важных органических продуктов, а также высокооктановых компонентов моторного топлива.

Целью данной работы явилось изучение влияния концентрации переходных металлов (Zn, Co) на физико-химические и каталитические свойства цеолита HZSM-5 в процессе превращения биоэтанола в высокооктановые компоненты моторных топлив.

Превращение метанола в углеводороды проводили в проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора (4 см³) в интервале температур 300-450°С, при объёмной скорости подачи метанола равным 1,0ч⁻¹, атмосферном давлении в присутствии азота.

Установлено, что концентрация модификатора и температура реакции играют определяющую роль в его селективности по продуктам и каталитической активности. Селективность по продуктам существенно зависит от содержания металла в катализаторах.

При модифицировании HZSM-5 цинком и кобальтом в количестве 1,0 мас.% происходит значительное увеличение его изомеризирующей и снижение его крекирующей активности. При 350°С содержание изоалканов в катализате возрастает с 11,7 до 18,3%. Увеличение содержания цинка и кобальта в цеолите до 2,0 мас.% способствует дальнейшему возрастанию содержания изоалканов в катализате (до 21,4-22,2%).

Дальнейшее увеличение содержания модификаторов до 3,0 мас.% не способствует росту изоалканов, а приводит к росту ароматизирующей активности. Содержание изоалканов в катализате снижается до 18,1-18,5%, а содержания ароматических углеводородов возрастает с 13,9-14,5% до 17,7-17,8%. Увеличение температуры реакции 350°С до 450°С приводит к существенному росту содержания ароматических углеводородов (до 22,2%).

Установлено, что наибольшая изомеризирующая активность достигается в интервале температур 300-350°С на катализаторе, содержащем 2,0 мас.% цинка и кобальта. Углеводородный состав жидких продуктов в интервале температур 300-350°С содержит большое количество (52-55%) высокооктановых изопарафиновых углеводородов.

Катализаторы 2%Zn-HZSM-5 и 2%Co-HZSM-5 обеспечивают высокое октановое число катализата (103-108), содержащего менее 1,0 мас.% бензола и 0,8-2,0% олефинов.

**Изучение радиационной стойкости серии органических сульфокатионитов
Purolite C-100 – C160**

Бажина Д.О., Семенищев В.С., Титова С.М., Малышев А.С., Петренко А.А.,
Сарычев М.Н.

*Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: dashachara2000@gmail.com*

Радий-223 в форме дихлорида радия-223 – один из немногих альфа-излучающих радионуклидов, нашедших применение в ядерной медицине для паллиативной терапии метастазирующих онкологических заболеваний. Для его производства используются радионуклидные генераторы на базе долгоживущего материнского актиния-227. В настоящее время проводится научный поиск возможностей получения актиния-227 из растворов подземного выщелачивания урана, откуда он концентрируется на сульфокатионитах совместно с суммой редкоземельных элементов. При дальнейшем концентрировании актиния и отделения его от РЗЭ радиационная стойкость катионитов может стать лимитирующим фактором их использования. В работе было изучено влияние дозы облучения на сорбционные характеристики серии органических сульфокатионитов Purolite C-100 – C160 по отношению к лантану (ближайший стабильный аналог актиния). Сорбенты облучали на линейном ускорителе электронов с энергией до 10 МэВ дозами 0,1, 1 и 10 МГр. На облученных и необлученных образцах сорбентов определяли степень сорбции (50 мл раствора, 20 мг сорбента, начальная концентрация лантана – 10 мг/л) и коэффициенты распределения лантана при сорбции из растворов с pH 3, 5 и 7. Концентрации лантана определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Optima.

Результаты показали, что при дозе облучения до 1 МГр в большинстве случаев не наблюдалось существенного снижения сорбционных характеристик изученных сульфокатионитов. При увеличении накопленной дозы до 10 МГр происходило падение коэффициентов распределения по отношению к лантану примерно на порядок, но, тем не менее, коэффициенты распределения имели значения порядка 10^4 мл/г. В целом, было установлено, что изученные сорбенты обладают достаточной радиационной стойкостью для решения поставленных задач по выделению актиния-227 из растворов подземного выщелачивания урана.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).

Мониторинг Sr-90 в природных водах Свердловской и Челябинской области

Белоконова Н.В., Воронина А.В.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: nadyusha.ru2@gmail.com

Повышенная радиационная нагрузка в Уральском регионе является следствием ряда аварий на ПО «Маяк», катастроф на Чернобыльской АЭС и АЭС Фукусима, а также испытаний ядерного оружия на полигоне Новая Земля. Для обеспечения радиационной безопасности и минимизации неблагоприятных последствий для населения необходимо проводить исследования содержания техногенных радионуклидов в природных водах.

В работе проведен мониторинг содержания Sr-90 в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей, а также в пробах воды из контрольно-наблюдательных скважин ПХРО Свердловского отделения ФГУП «ФЭО».

Концентрирование Sr-90 проводили из проб воды объемом 1-2 литра на сорбенте Т-3К в динамических условиях. Метод определения Sr-90 в природных водах представлен в работе [1]. Счетный образец получали выпариванием десорбирующего раствора в сушильном шкафу, и измеряли на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Данные мониторинга Sr-90.

Проба	pH	A, Бк/л
оз. Сунгуль	8,6	<0,03
оз. Большие Касли	8,4	0,04±0,01
Белоярское водохранилище	7,9	0,08±0,02
Городской пруд (г. Екатеринбург)	8,0	0,04±0,01
Нижне-Исетский пруд (г. Екатеринбург)	8,1	0,16±0,02
р. Исеть (г. Каменск-Уральский)	7,7	0,04±0,01
Верх-Исетский пруд	7,8	0,05±0,01
Р. Ивдель	7,3	<0,03
Волчихинское водохранилище	7,7	<0,03
р. Теча	8,4	51±1
р. Теча у д. Муслюмово	7,8	56±6

Наиболее загрязненными радионуклидом Sr-90 оказались пробы р. Теча. Это связано со сбросом в реку технологических стоков с ПО «Маяк» в 50-е годы. Во всех остальных исследованных пробах активность Sr-90 не превышает уровень вмешательства 4,9 Бк/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области, проект 20-43-660055.

Список литературы

[1] Voronina A.V., Belokonova N.V., Suetina A.K., Semenishchev V.S. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2022. V. 331. P. 4021–4030.

Влияние режима синтеза оксида железа на его структурные характеристики

Буслаева Е.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: evgeniabuslaeva6902@yandex.ru

Многие химические реакции, лежащие в основе крупнотоннажных производств, протекают на катализаторах. В качестве примера можно привести реакции синтеза аммиака, конверсии природного газа, синтеза метанола и т.д. Основной проблемой при получении высококачественных катализаторов синтеза аммиака является синтез оксида железа с высокой площадью удельной поверхности и развитой структурой. Один из методов достижения подобных характеристик - получение катализаторов из солей металлов прокаливанием.

Цель работы состояла в синтезе оксида железа с большой площадью удельной поверхности путем перевода металлического железа в соль, с дальнейшим термическим разложением. В результате работы было получено 5 образцов оксида железа с различной морфологией поверхности (Рисунок 1).

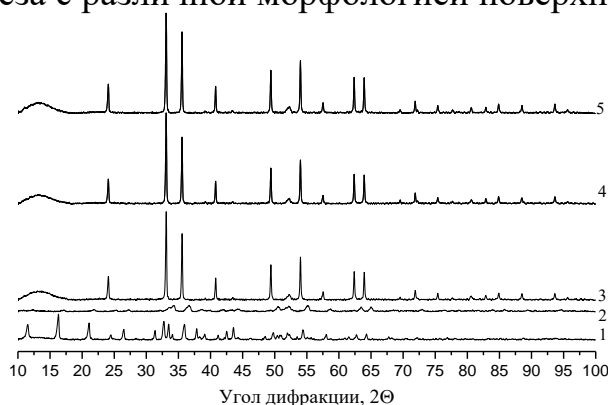


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов оксида железа с различной температурой прокаливания, где: 1 – 200 °С; 2 – 350 °С; 3 – 450 °С; 4 – 550 °С; 5 – 700 °С.

Образцы оксида железа растворялись в концентрированной соляной кислоте. Получившиеся растворы прокаливали при разных температурах. Температуры варьировались от 200 до 700 °С. С ее повышением образцы становились более аморфными до температуры 350 °С, а далее происходило резкое увеличение кристалличности.

В процессе прокаливания наблюдалось изменение процентного содержания остаточного хлора с 12 до 0,2 %, что подтверждается анализом представленных рентгенограмм. Морфология и текстурные свойства поверхности исследовались с помощью растровой электронной микроскопией и рентгеновским энергодисперсионным анализом, методом низкотемпературной адсорбцией газа.

Алюмосиликатные материалы на основе композитов галлуазит-МСМ-41 различной морфологии как носители высокоэффективных катализаторов гидроочистки

Виноградов Н.А.^{1,2}, Глотов А.П.², Вутолкина А.В.², Пимерзин А.А.^{1,2,3}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа, Москва, Россия

³Газпромнефть – Промышленные Инновации, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikkodym@gmail.com

Перед современной нефтепереработкой стоят две важные задачи: удовлетворение постоянно растущего спроса на высококачественные моторные топлива, отвечающие жестким экологическим требованиям и проблема необходимости переработки тяжелого и остаточного сырья, качество которого не позволяет получать продукцию, отвечающую современным экологическим требованиям. Процесс гидроочистки позволяет эффективно удалить из перерабатываемого сырья нежелательные компоненты, в частности, серосодержащие вещества. Основным направлением повышения эффективности процесса гидроочистки является совершенствование применяемых каталитических систем.

Традиционные катализаторы гидроочистки основаны на металлах Co(Ni) и Mo(W), нанесенных на пористый носитель - γ -Al₂O₃. Одним из способов улучшения катализаторов является использование модифицированных композитных носителей. перспективным материалом для модификации катализаторов является галлуазит - алюмосиликатные нанотрубки, обладающие рядом особенностей: большой размер мезопор - 20-50 нм, химическая анизотропия поверхности и внутренних полостей материала. Этот материал можно модифицировать разными способами, в частности, на поверхности или внутри трубок можно получить силикатный материал типа МСМ-41.

В данной работе исследовались сульфидный CoMo-катализатор на традиционных и композитных носителях. Полученные материалы охарактеризованы широким спектром физико-химических методов. Приготовленные катализаторы исследованы в процессах гидроочистки прямогонной дизельной фракции и сырья с вовлечением вторичных фракций.

В результате показана повышенная эффективность катализаторов на основе галлуазитных нанотрубок вне зависимости от морфологии используемых носителей. Основной причиной может быть улучшение диффузионных свойств за счет системы крупных транспортных пор. Также, повышенная активность катализаторов в гидрировании может быть связана с повышенной дисперсностью сульфидных частиц, обусловленной ослаблением взаимодействия активной фазы с носителем.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-79-10016).

Селективное получение п-ксилола метилированием толуола на модифицированных цеолитах типа ZSM-5

Гахраманов Т.О.¹, Мамедов С.Э.¹, Мамедов Э.С.²

¹*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан*

²*Бакинский Филиал МГУ имени М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан*

E-mail: taleh_bdu@mail.ru

Процесс метилирования толуола предлагает многообещающий путь для производства дорогостоящего п-ксилола из недорогого сырья такого, как толуол и метанол. Поэтому в настоящее время существует коммерческий интерес к процессу метилирования толуола. Перспективными катализаторами метилирования толуола могут быть катализаторы на основе цеолитов типа ZSM-5.

В настоящей работе исследовано влияние модифицирования цеолита HZSM-5 соединениями фосфора и лантана на его пара-селективность в процессе метилирования толуола. Опыт проводили на установке проточного типа с кварцевым реактором в интервале температур 300-400 °С, с объемной скоростью подачи сырья 1ч⁻¹, мольном отношении толуол:метанол:водород равным 2:1:2

В качестве исходного для приготовления катализаторов использовали цеолит ZSM-5 с силикатным модулем равным 33. H-форму цеолита получали методом ионного обмена, а модифицированные формы методом пропитки.

Установлено, что модифицирование цеолита HZSM-5 раствором гидрофосфата аммония и нитрата лантана с последующей прокалкой при 500 °С существенно влияет на физико-химические свойства и селективность по п-ксилолу. На H-форме цеолита метилирование толуола протекает неселективно и сопровождается образованием побочных продуктов бензола и триметилбензолов. Содержание п-ксилола в смеси ксилолов составляет 24,2-27,4 %. Введение в состав HZSM-5 4,0 мас. % фосфора или 4,0 мас.% лантана приводит к возрастанию селективности по п-ксилолу до 59,5% и 60,8% соответственно

По сравнению с модифицированными цеолитами 4% P-HZSM-5 и 4% La-HZSM-5 образцы, полученные двухкратным модифицированием La-P/HZSM-5, проявляют более высокую селективность по п-ксилолу. Максимальная селективность по п-ксилолу достигается на катализаторе состава 5% La-4% P/HZSM-5 при 400 °С и составляет 85%. Показано, что причиной повышения селективности по п-ксилолу является перераспределение кислотных центров с образованием новых более сильных льюисовских кислотных центров и уменьшение объема пор цеолита в результате модифицирования. Модифицирование оказывает также существенное влияние на стабильность работы катализатора. В отличие от не модифицированного катализатор, 5%La-4% P/ HZSM-5 в течение 30 часов работы сохраняет свою активность.

Оценка влияния добавления гексадекана и гептадекана на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Гермов А.А., Морозова Я.П.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: aag148@tpu.ru

Дизельное топливо (ДТ) применяется во многих сферах промышленности. Учитывая климат большей части территории РФ для эксплуатации ДТ важны его низкотемпературные свойства. Улучшить данные свойства можно разными способами, однако использование присадок является наименее затратным, простым в эксплуатации и эффективным.

Целью работы является оценка влияния добавления гексадекана (ГКД) и гептадекана (ГПД) на низкотемпературные свойства образца ДТ. В ходе работы были приготовлены смеси ДТ с добавлением 1, 3, 5 и 10 ГКД и ГПД от объема дизельного топлива. Далее согласно методике, представленной в [1] была определена предельная температура фильтруемости (ПТФ) образца ДТ и полученных смесей. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения ПТФ.

Образец	ПТФ, °С
ДТ	-25
ДТ+1 % об. ГКД	-26
ДТ+3 % об. ГКД	-27
ДТ+5 % об. ГКД	-27
ДТ+10% об. ГКД	-29
ДТ+1 % об. ГПД	-31
ДТ+3 % об. ГПД	-27
ДТ+5 % об. ГПД	-24
ДТ+10 % об. ГПД	-20

Исходя из данных табл. 1 видно, что добавление и увеличение концентрации ГКД до 10 % об., а также добавление ГПД в концентрации 1 и 3 % об. положительно влияет на ПТФ ДТ. Причем наилучший эффект наблюдается при добавлении 10 % об. ГКД и 1 % об. ГПД, что связано с изменением состава топлива, ведь при добавлении легких н-парафинов процентное содержание тяжелых н-парафинов в составе топлива уменьшатся.

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что добавление легких н-парафиновых углеводородов в состав ДТ позволяет добиться улучшения ПТФ.

Список литературы

[1] ГОСТ EN 116-2013. «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости». Москва: Стандартинформ, 2013. – 28 с.

Антиоксидантная активность металлсодержащих плёнок на основе природных полимеров

Годзишевская А.А., Андреева О.И., Егоров А.Р., Курасова М.Н.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
E-mail: kovalevskaya2804@mail.ru

Потенциальная антиоксидантная активность различных соединений – интересный аспект многих исследований в области косметологии, фармакологии, медицины и аграрной промышленности. Объектами изучения чаще всего выступают листья модельных растений, таких как пшеница, кукуруза и огурец. В большинстве работ рассматривается влияние добавления катионов d-элементов в питательную среду растений [1, 2], как фактора, способствующего изменению количества антиоксидантов в растущих растениях. Гораздо меньшее число публикаций посвящено изучению влияния катионов металлов на взрослые растения.

В ходе исследования листья *Chlorophytum comosum Vittatum* покрывали плёнками на основе природных полимеров хитозана и желатина, содержащими катионы Rh^{3+} и Ir^{4+} . Через 10 суток было определено изменение содержания водорастворимых антиоксидантов (ВАО) относительно контрольной группы растений. Было установлено, что концентрация ВАО в клетках растения находится в прямой зависимости от концентрации металла, а также от соотношения полимеров в покрывных пленках.

Природа металлоцентра количественно влияет на изучаемый показатель (концентрация ВАО), так при увеличении концентрации Ir^{4+} в хитозан-желатиновых плёнках количество водорастворимых антиоксидантов растёт по отношению к чистому листу, а в плёнках на основе хитозана падает. С повышением концентрации металла в родий-содержащих хитозановых покрытиях количество ВАО растёт. В желатин-хитозановых покрытиях же концентрация металла практически не влияет на исследуемый показатель, в свою очередь показатель растёт при уменьшении количества желатина в покрывных материалах.

Работа выполнена при поддержке РФФ (23-23-00021).

Список литературы

- [1] Сазанова К.А., Башмаков Д.И. // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2012. № 2. Р. 119-124.
[2] Banguyekan C., Aht-Ong D., Srikulkit K. // Carbohydrate Polymers. 2006. V. 63. Р. 61–71.

Каталитическое превращение диоксида углерода в циклические карбонаты в мягких условиях

Головачева А.А.¹, Казарина О.В.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

²*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: a.golovacheva.chem@yandex.ru

До сих пор источниками углерода C₁ были высокотоксичные цианид-ионы (или синильная кислота), монооксид углерода, фосген и т.д. Альтернативным возобновляемым источником углерода C₁ является диоксида углерода [1]. Однако высокая энергия активации молекулы CO₂ ограничивает его применение в синтезе ценных органических продуктов. В качестве решения указанной проблемы были разработаны каталитические системы для упрощения протекания реакции циклоприсоединения диоксида углерода к оксидам алкенов с образованием циклических карбонатов при атмосферном давлении CO₂ и температуре не выше 80°C, с высоким выходом продукта и меньшей нагрузкой на окружающую среду.

В качестве катализаторов реакции были синтезированы полимерные ионные соединения на основе аммония и имидазолия, содержащие функциональные группы различной природы (основные и кислотные), а также с различными противоионами (I⁻, Br⁻, Cl⁻, OH⁻). Данные каталитические системы позволяют проводить реакцию синтеза при атмосферном давлении ($p(\text{CO}_2) \leq 1$ атм) и температуре 50–70°C с выходом продукта – циклических карбонатов – близким к 100%. Введение различных функциональных групп в полимер на стадии его синтеза позволяет варьировать эффективность катализатора, вследствие чего можно добиться большего выхода целевого продукта, используя меньшую концентрацию катализатора (менее 1 мольного %).

Каталитическая активность полученных каталитических систем исследовалась на реакции циклоприсоединения диоксида углерода к эпихлоргидрину с получением хлорметилэтиленкарбоната.

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030», ННГУ им. Н.И. Лобачевского, проект № Н-474-99_2021-2023.

Список литературы

[1] Fujihara T., Tsuji Y. // *Frontiers in Chemistry*. 2019. №7.

Макропористые композитные прототипы костных имплантатов состава термопластичный полимер/аморфный фосфат кальция

Голубчиков Д.О.¹, Евдокимов П.В.^{1,2}, Путляев В.И.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: dddannn2113@gmail.com

Процесс жизнедеятельности организма включает в себя постоянное обновление костной ткани, что обеспечивает возможность восстановления незначительных повреждений без хирургического вмешательства. Биоматериалы нового поколения должны обладать аналогичной способностью к резорбции – замещению на нативные ткани под контролем остеокластов и остеобластов. Еще одним важным свойством подобных материалов является механическая совместимость с замещаемыми тканями. Отсутствие механической совместимости является существенной проблемой, характерной для металлических имплантатов, имеющих значительно большие модули упругости в сравнении с костной тканью. Перспективными биорезорбируемыми материалами, обладающими механосовместимостью, являются композитные материалы на основе матрицы из термопластичных биополимеров, таких как полилактид (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ) и полигидроксибутират (ПГБ).

С использованием растворного и расплавленного методов были синтезированы композиты с варьируемым соотношением ПЛА/ПКЛ и аморфным фосфатом кальция (АФК), являющимся метастабильной фазой образования гидроксиапатита [1], в качестве наполнителя. Методами термогравиметрии и масс-спектрологии было показано, что растворный метод позволяет получать композитные материалы без остаточного содержания растворителя (CHCl_3) в составе. Биосовместимость полученных композитов была исследована методом термостатирования (37°C) композитных дисков в растворе искусственной межтканевой жидкости 5-SBF в течение 1-7 дней. Наибольшей биосовместимостью обладают композиты с повышенным содержанием ПКЛ в составе. Обработка поверхности композита растворителями (лимонная кислота, гидроксид натрия) приводит к уменьшению краевого угла смачивания (повышению гидрофильности поверхности) за счет взаимодействия с функциональными группами полимеров, выходящими на поверхность. В ближайшее время планируется проведение теста на цитотоксичность композитов (МТТ-тест).

Список литературы

[1] Zuev D.M., Golubchikov D.O., Evdokimov P.V., Putlyayev V.I. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67, №. 7. P. 940-951.

Изучение фармакокинетики в крови и мозге мышей производного монотерпеноида – перспективного агента, обладающего противопаркинсонической активностью

Горина Д.С.^{1,2}, Ластовка А.В.^{1,2}, Рогачев А.Д.^{1,2}, Подтуркина А.В.¹,
Павлова А.В.¹, Волчо К.П.¹

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: d.gorina@g.nsu.ru

Среди нейродегенеративных заболеваний болезнь Паркинсона занимает второе место по распространенности после болезни Альцгеймера. Современные методы терапии позволяют только временно улучшить качество жизни больных, поэтому поиск и разработка высокоэффективных противопаркинсонических агентов нового структурного типа является актуальной задачей в настоящее время.

В отделе медицинской химии НИОХ СО РАН было получено новое производное монотерпеноида с противопаркинсонической активностью, имеющее рабочее название РА-96, которое обладает нейропротекторными свойствами [1]. Для новых соединений с действием на центральную нервную систему важными этапами разработки являются исследования фармакокинетики и транспорта соединения через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ) для понимания схемы его распределения и подтверждения достижения соединением мозговых центров, на которые должен оказываться эффект.

В ходе работы исследовали возможность идентификации и определения соединения РА-96 такими физико-химическими методами, как масс-спектрометрия в сочетании с ГХ, УФ-спектроскопия и тандемная масс-спектрометрия в сочетании с ВЭЖХ. На основе метода ВЭЖХ-МС/МС разработали чувствительные и селективные методики определения производного монотерпеноида в цельной крови и мозге мышей. Валидация методик выполнялась в соответствии с международными стандартами (ЕМА, FDA).

Были получены и исследованы фармакокинетические (ФК) профили соединения в крови и мозге мышей. Распределение изучали при пероральном введении РА-96 в суспензии с твин-80. Определены такие ФК параметры, как биодоступность, общий клиренс, объем распределения, время полувыведения и время достижения максимальной концентрации, значение максимальной концентрации. Полученные данные подтвердили прохождение РА-96 гематоэнцефалического барьера, были определены значение коэффициента прохождения соединения через ГЭБ, отношение концентраций РА-96 в крови/в мозге.

Список литературы

[1] Kotlyarova A., Podturkina A.V., Pavlova A.V., et al.
// Molecules. 2022. V. 27(23). P. 8286.

Улучшенная фотокаталитическая активность тетраподов оксида цинка, модифицированных кислородными вакансиями

Гюлахмедов Р.Р.¹, Муслимов А.Э.², Селимов Д.А.¹, Абдурахманов М.Г.¹, Рабаданова А.А.¹, Шуайбов А.О.¹, Оруджев Ф.Ф.¹.

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

²Кристаллография и фотоника РАН, Москва, Россия

Email: raha.keyt@gmail.com

В данной работе были синтезированы тетраподы оксида цинка (ТП ZnO) пиролизным карботермальным методом [1]. Полученные данным методом тетраподы модифицированы кислородными вакансиями (КВ) за счет образования дефектных уровней в структуре.

Были исследованы морфология тетраподов, их элементный состав. Фотокаталитическую эффективность определяли по разложению органического красителя метиленового синего (МС). Фотография тетраподов представлена на рисунке 1а.

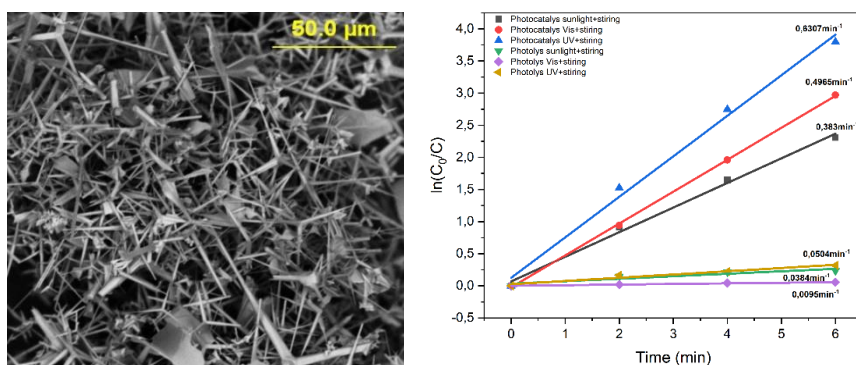


Рис. 1а) Микрофотография ТП ZnO при увеличении 50 мкм. б) Полулогарифмические анаморфозы разложения метиленового синего (МС, 1 мг л⁻¹, 20 мл)

Тетраподы представляют собой 3D-структуры, состоящие из 4-ех стержней гексагональной формы. Эксперименты по разложению МС с помощью ТП ZnO проводились при УФ- облучении (UV), видимом (Vis) и солнечном свете (SL). Эффективность разложения составили 97.8, 94.9 и 92.3% соответственно. Для сравнения были проведены эксперименты по фотолизу в идентичных условиях. Эффективность разложения составили 23.3, 5.6 и 20% для UV, Vis и SL соответственно. Константа скорости (k) (рис.1б) составили 0.6307, 0.4965 и 0.383мин⁻¹ для фотокатализа при UV, Vis и SL соответственно. Для фотолиза значения k составили 0.0504, 0.0095 и 0.0384мин⁻¹ при UV, Vis и SL соответственно. Высокая эффективность разложения связана с тем, что локализованные КВ способны создавать дополнительные энергетические уровни, тем самым увеличивая фоточувствительность ТП ZnO. Также КВ способны захватывать электроны и дырки, тем самым ограничивая их рекомбинацию.

Список литературы

[1] Gundiah G., et al. // Topics in Catalysis. 2003. V. 24. №. 1. P. 137-146.

Исследование влияния содержания высокодисперсного катализатора на результаты крекинга мазута

Докучаев И.С., Максимов Н.М.

Самарский государственный технический университет,

Самара, Россия

E-mail: e2.71@mail.ru

На данный момент в мире, как наиболее перспективное и актуальное, развивается направление проектирования процессов переработки тяжелых нефтяных остатков в slurry реакторах с суспендированным слоем катализатора, который вводится непосредственно в сырье процесса или создается in situ [1].

В работе проведено исследование влияния содержания высокодисперсного регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового образца катализатора гидроочистки на результаты крекинга мазута. Выполнена серия экспериментов в автоклаве при атмосферном давлении с постоянным перемешиванием сырьевой смеси со скоростью 500 об/мин, при температуре 460 °С и времени контакта 30 мин.

В таблице 1 представлен материальный баланс серии экспериментов при различном содержании образца катализатора (фр. 0,5-1,0).

Таблица 1. Материальный баланс процесса при различном содержании катализатора

Статья баланса	Выход, % масс.		
	0,05 % масс.	0,1 % масс.	0,25 % масс.
Приход:			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Расход:			
Газ	0,7	0,5	0,4
фр. нк-180 °С	16,1	17,2	14,9
фр. 180-350 °С	32,5	33,6	33,2
фр. 350-кк	30,3	26,9	31,7
Кокс + потери	20,4	21,8	19,8
Итого:	100,0	100,0	100,0

Результаты серии экспериментов указывают на больший выход бензиновой и дизельной фракций при содержании катализатора в сырьевой смеси в количестве 0,1 % масс. Меньшее количество катализатора способствует меньшей конверсии сырья, а большее значение ведет к увеличению выхода фр. 350-кк, что также свидетельствует об уменьшении эффективности процесса.

Полученные светлые фракции могут быть внедрены в переработку на НПЗ после реализации процессов гидрооблагораживания.

Список литературы

[1] Chen Y., Lu Y., Guan Z., Liu S. // Fuel. 2022. V. 315(9).

Разработка микро-мезопористых композитных носителей в качестве основы высокоэффективных катализаторов гидроочистки смесового сырья

Елизарова В.И.¹, Пимерзин А.А.^{1,2}, Виноградов Н.А.^{1,2}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа, Москва, Россия

E-mail: nicka.elizarova@yandex.ru

В настоящее время растет доля переработки утяжеленного и остаточного сырья, качество которого не позволяет получать продукты, соответствующие строгим экологическим требованиям. Процесс гидроочистки позволяет эффективно удалять из перерабатываемого сырья нежелательные компоненты, в частности, серосодержащие соединения. Основное направление повышения эффективности процесса гидроочистки – совершенствование применяемых катализаторов. Традиционный состав каталитических систем гидроочистки основан на универсальной композиции – $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Использование в процессе гидроочистки модифицированных цеолитами сульфидных катализаторов позволяет значительно увеличить активность катализатора в реакциях гидрогенолиза стерически-затрудненных молекул. Этот эффект обусловлен наличием на поверхности кислотных центров, которые способствуют протеканию реакций изомеризации и трансалкилирования, что решает проблему экранирования атома серы в подобных молекулах. Однако, небольшой размер каналов и полостей налагает диффузионные ограничения на реакции с участием крупных молекул, что не в полной мере раскрывает эффективность использования цеолитных добавок. Применение цеолитов с мезопористой структурой позволяет снять диффузионные ограничения за счет наличия крупных пор, которые способствуют превращению крупных молекул и облегчают транспорт исходных реагентов и продуктов реакции.

Цель работы заключалась в исследовании влияния мезопористых цеолитных добавок на активность каталитических систем в процессе гидроочистки смесового сырья. Были приготовлены носители с варьированием содержания обычной и мезопористой цеолитсодержащей добавки, на основе которых были получены CoMo -катализаторы. Полученные образцы были проанализированы широким спектром физико-химических методов, катализаторы были исследованы в процессе гидроочистки смесовой дизельной фракции.

Выявлено, что добавление мезопористого цеолита в носитель CoMo -катализатора гидроочистки значительно увеличивает активность катализатора в реакциях гидродесульфуризации. Это обусловлено повышенной активностью цеолитов в реакциях изомеризации и трансалкилирования, что позволяет перерабатывать молекулы с экранированными гетероатомами.

Инициирование действия депрессорной присадки добавлением тяжелой фракции в состав дизельного топлива

Ефанова А.О.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: aoe4@tpu.ru

Повышение качества производимого топлива является насущной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. В случае дизельных топлив особое внимание уделяется низкотемпературным свойствам, поскольку топливо должно быть пригодно для эксплуатации на территориях, для которых характерны весьма низкие температуры.

Целью данной работы является исследование возможности инициирования действия депрессорной присадки добавлением тяжелой фракции в состав дизельного топлива.

В качестве объектов исследования выступили 2 набора смесей: дизельное топливо / депрессорная присадка и дизельное топливо / депрессорная присадка / тяжелая фракция (*). Концентрация тяжелой фракции составила 3% об., концентрация депрессорной присадки составила 0,5; 1,0 и 2,0 у.е. (за 1,0 у.е. принята концентрация, рекомендованная производителем).

Результаты определения низкотемпературных свойств, исследуемых образцов представлены на рис. 1.

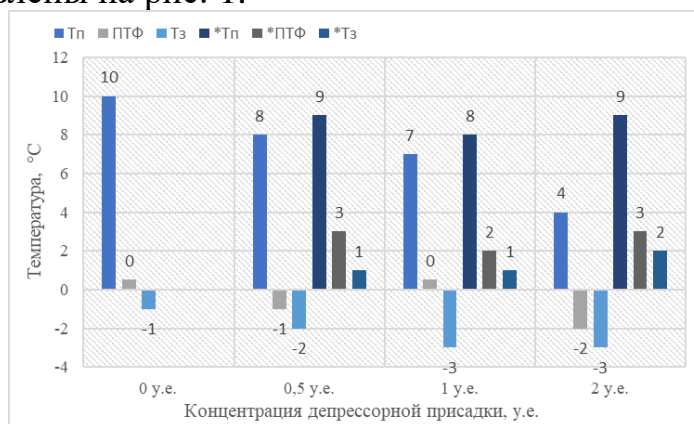


Рис. 1. Низкотемпературные свойства исследуемых образцов

Согласно полученным данным, наилучший результат наблюдается у исследуемого образца дизельного топлива с добавлением депрессорной присадки в концентрации 2 у.е. При вводе тяжелой фракции для всех образцов дизельного топлива характерно ухудшение низкотемпературных показателей относительно образца дизельного топлива с присадкой, но без добавления тяжелой фракции. Полученные результаты свидетельствуют об избыточном количестве кристаллов n-парафинов в составе дизельного топлива при добавлении тяжелой фракции. Установлено, что для инициирования действия депрессорной присадки требуются ввод утяжеляющего компонента в меньшей концентрации.

**Разработка технологии получения поли-N-N-диметил-3,4-
диметиленпирролидоний хлорида**

Глазко И.Л.¹, Иванова А.А.²

¹Самарский государственный политехнический университет, Самара, Россия

²Самарский государственный политехнический университет, Самара, Россия.

E-mail: ivanova00alina@gmail.com

В настоящее время появляется все больший интерес к синтетическим полимерам, в частности к поли-N-N-диметил-3,4-диметиленпирролидоний хлориду. Данный высокомолекулярный катионноактивный полимер применяется для интенсификации процесса очистки сточных вод в нефтеперерабатывающей, горнорудной, целлюлозно-бумажной промышленности, а также представляет собой комплексный полифункциональный регулятор роста растений с выраженными бактерицидным, фунгицидным, антистрессорным эффектами.

Целью данной работы является усовершенствование технологии получения поли-N-N-диметил-3,4-диметиленпирролидоний хлорида. Проведенный литературный обзор показал, что каждая из существующих технологий имеет определенные недостатки. При одностадийном синтезе мономера в конечном продукте накапливается хлорид натрия, который влияет на процесс полимеризации, не позволяя добиться высокой степени полимеризации и большой молекулярной массы полимера. Технологи, дающие возможность получения чистого мономера, являются многостадийными, энергоёмкими и требуют применения экстрагентов. Так же мало исследованы побочные продукты, которые образуются в результате синтеза, а также их влияние на процесс полимеризации. В связи с этим актуальным является исследование побочных продуктов и совершенствование технологии синтеза мономера.

В настоящее время были проведены эксперименты по синтезу и выделению мономера, а также по полимеризации полученных образцов мономера при различных концентрациях инициатора. Была измерена средневязкостная молекулярная масса выделенных полимеров вискозиметрическим методом.

Таблица 1. Полученные данные.

№ опыта	1	2	3	5	10	11
Инициатор	Ди-трет-бутил пероксид, 70%					
Кол-во ин-ра, мг/г	0,103	0,332	1,028	0,202	3,392	3,392
Приведенная вязкость	0,3795	0,4156	0,3668	0,3824	0,5202	0,4133
Средняя ММ*	20178	22542	19357	20365	29641	22390

*Молекулярная масса

Получение наноэмульсий на основе капсулированных эфирных масел для ароматерапевтической отделки текстильных материалов

Ильичева М.Д., Ерзунов К.А., Алехина А.Ф., Анцева Е.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: erzunovk@mail.ru

Текстильные материалы с биоцидной отделкой всё чаще начинают использоваться в медицине в качестве антибактериальных масок, раневых повязок и других изделий. Помимо этого, набирают популярность ткани для ароматерапии. Для их создания применяются специальные ароматические отдушки и аппреты. Однако отделка такими модификаторами требует большого количества препарата, а степень его закрепления зачастую достаточно низкая.

Одним из способов решения этой проблемы является использование препаратов в капсулированном виде. Заключение функциональных препаратов и различных биологически активных веществ в специальные микроконтейнеры позволяет получить частицы, в которых содержание активного вещества было бы максимальным.

Целью исследования является получение наноэмульсий на основе капсулированных ароматических эфирных масел грейпфрута, апельсина и барбариса для отделки текстильных материалов.

Оболочку микрокапсулы формировали методом электростатической сборки разноименнозаряженных полиэлектролитов. В качестве компонентов оболочки использовали анионоактивные и катионоактивные полиэлектролиты: Акремон-ЛК2 и ПДАДМАХ-10 (полидиаллилдиметиламмоний хлорид). Процесс образования оболочки проводили при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки. Для эмульгирования системы дополнительно вводили поверхностно-активные вещества. Ядро капсулы составили эфирные масла грейпфрута, апельсина и барбариса.

При помощи оптического микроскопа с подключенным фотоаналитическим комплексом изучили размер микрокапсул, содержащих эфирные масла. Показано, что для эмульсий, содержащих в ядре микрокапсулы масла грейпфрута и барбариса, размер частиц составил порядка 400-450 нм, для эфирного масла апельсина наблюдали гораздо более мелкие размеры: 200-250 нм. Различия в размерах капсул может быть обусловлено природой используемого эфирного масла, а также его поведением в системе при взаимодействии с остальными компонентами микрокапсулы.

Установлено, что метод капсулирования может быть использован для получения новых эффективных отдушек для ароматерапевтической отделки текстильных материалов. Полученные дисперсии агрегативно устойчивы.

Разработка анодного материала на основе игольчатого кокса из сырья, модифицированного наноструктурными добавками

Камаева Ю.В.

*Российский государственный университет имени И.М. Губкина,
Москва, Россия*

E-mail: julikamey@mail.ru

Рассмотрена возможность применения в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора кокса анизотропной структуры [1], обработанного до температуры графитации – 2800 °С. В качестве сырья коксования был взят Омский тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), модифицированный углеродными нанотрубками Таунит М (рис. 1).

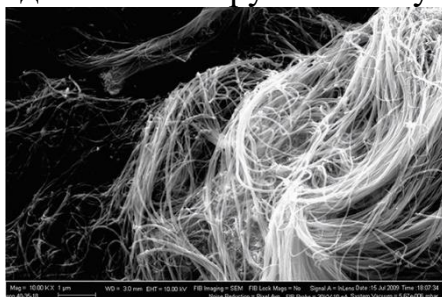


Рис. 1. Нановолокно Таунит-М.

В процессе периодического коксования в кубе из ТГКК были получены три образца кокса различной структуры и свойств. Различие микроструктуры регулировали добавками УНТ Таунит-М разной концентрации (5 и 10 % масс.) в сырье коксования. Проведено исследование влияния температуры прокаливания на свойства и рентгеноструктурные параметры коксов.

Полученные образцы коксов испытаны при получении анодных материалов литий-ионных аккумуляторов и проведено испытание их зарядно-разрядных характеристик и кулоновской эффективности в сравнении с промышленным образцом анода и образцом, полученным из промышленного игольчатого кокса.

Экспериментальные образцы 1 и 2 по первому циклу не уступают промышленному и несколько превосходят его по начальной кулоновской эффективности (77,52% и 85,12% по сравнению с 73,85%). После циклирования в течение 10 циклов показывают схожие характеристики разрядной емкости с выходом на постоянную емкость в пределах 195 мА·ч/г.

Образец кокса 3 по всем характеристикам (емкости и кулоновской эффективности) уступает образцам 1 и 2, т.к. его структура более изотропна, труднее поддается графитации в связи с влиянием на микроструктуру большого количества наноструктур, хотя по кулоновской эффективности он не уступает промышленному образцу на первом и десятом циклах.

Список литературы

[1] Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2015. 400 с.

Предсказание характеристик магнитных наночастиц для биомедицинских применений с помощью алгоритмов машинного обучения

Ким П.В., Кладько Д.В., Виноградов В.В.

Национальный исследовательский университет ИТМО,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kim@scamt-itmo.ru

Получение магнитных наночастиц, эффективных для биомедицинских применений, является эмпирической задачей, которая требует большого количества ресурсов и имеет низкую эффективность. Методы машинного обучения (МО) лишены недостатков экспериментального подхода и могут быть использованы для предсказания значений удельной скорости поглощения (SAR) электромагнитного излучения для приложений гипертермии или τ_1 и τ_2 релаксаций для магнитно-резонансной томографии (МРТ). Целью данной работы является создание регрессионных моделей МО для предсказания значений SAR, τ_1 и τ_2 релаксаций магнитных наночастиц.

В ходе работы с помощью информации из научных статей была составлена база данных, содержащая для каждой из 1071 наночастицы её параметры и данные экспериментов. Из исходных параметров были получены производные от них дескрипторы, используемые моделями машинного обучения.

Значения дескрипторов были нормированы, от значений предсказываемого параметра был взят десятичный алгоритм. Для обучения алгоритмов МО использовалось 80% данных, для тестирования – 20%. Для оценки моделей МО использовалась кросс-валидация с разбиением на 10 секций. Правильность результатов оценивалась с помощью коэффициента детерминации (R^2) и среднеквадратичной ошибки (RMSE).

После оптимизации гиперпараметров моделей МО, лучшим алгоритмом для предсказания значения SAR оказался LGBMRegressor, имеющий $R^2 = 0.86$ и RMSE = 0.27 на кросс-валидации, $R^2 = 0.86$ и RMSE = 0.26 на тестовой выборке. Для предсказания τ_1 и τ_2 после оптимизации гиперпараметров лучший результат показал алгоритм ExtraTreesRegressor с показателями $R^2 = 0.72$, RMSE = 0.31 и $R^2 = 0.63$, RMSE = 0.29 на кросс-валидации для τ_1 и τ_2 соответственно; $R^2 = 0.75$, RMSE = 0.30 и $R^2 = 0.79$, RMSE = 0.21 на тестовой выборке соответственно для τ_1 и τ_2 .

Влияние дескрипторов на предсказываемое значение было исследовано с помощью построения SHAP-диаграмм. Анализ показал зависимости предсказываемого значения от экспериментальных параметров, наблюдаемые в реальных экспериментах, что указывает на интерпретируемость построенных моделей МО.

Таким образом, в работе показано, что для предсказания значения SAR наилучшей моделью МО является LGBMRegressor, а для τ_1 и τ_2 релаксаций – ExtraTreesRegressor. Построенные модели МО с высокой точностью предсказывают значения SAR, τ_1 и τ_2 релаксаций магнитных наночастиц, что может быть использовано исследователями для эффективного поиска частиц с необходимыми биомедицинскими свойствами.

**Изомеризация ксилолов в присутствии цеолитных катализаторов,
синтезированных с использованием природных нанотрубок галлуазита**

Киреев Г.А., Демихова Н.Р., Глотов А.П.
*Российский государственный университет
нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
E-mail: chemist.kireev@gmail.com

Благодаря большому числу кислотных центров Бренстеда и высокой селективности по пара-ксилолу цеолит ZSM-5 является основным компонентом промышленных катализаторов процесса изомеризации ксилолов [1].

Классический гидротермальный синтез цеолита ZSM-5 хорошо изучен и заключается в приготовлении алюмосиликатного геля с органическим темплатом в качестве структурообразующего агента. Среди множества органических темплатов, используемых при синтезе цеолита ZSM-5, наиболее эффективным считается ТРАVr. Однако существуют очевидные недостатки синтеза с использованием структурообразующего агента, такие как высокая стоимость производства, загрязнение сточных вод и воздуха в результате термического разложения органического вещества.

Одно из современных направлений по модификации синтеза ZSM-5 – использование недорогих природных алюмосиликатных материалов в качестве предшественников оксидов кремния и алюминия: золы рисовой шелухи, каолина, галлуазита, ректорита, перлита, диатомита и палыгорскита. Использование этих минералов может значительно снизить стоимость получения цеолитов.

В настоящее время ведется много работ, направленных на разработку экономически выгодного и экологически безопасного способа производства цеолита ZSM-5.

В данной работе был впервые синтезирован цеолит ZSM-5 темплатным и бестемплатным способами в гидротермальных условиях с использованием галлуазитных нанотрубок – прекурсора оксидов кремния и алюминия. Далее функциональные материалы были сформованы с применением бемита в качестве связующего. Нанесение платины осуществляли методом пропитки по влагоемкости раствором $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (расчетное содержание Pt – 0,5 %масс.).

На всех этапах синтеза образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Платиносодержащие цеолитные катализаторы исследовали в гидроизомеризации ароматической фракции С-8 на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 360-420 °С, объемной скорости подачи сырья = 2-6 ч⁻¹, давлении водорода 1,0 МПа и соотношении $H_2/сырье = 1200$ нл/л.

Список литературы

[1] Демихова Н.Р., Рубцова М.И., Винокуров В.А., Глотов А.П. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 737-759.

**Взаимосвязь фракционного состава сырья и продуктов переработки
дизельного топлива на цеолитном катализаторе**

Кокорина Ю.С., Чебанова Е.С., Богданов И.А.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ysk14@tpu.ru, esc14@tpu.ru

Важной характеристикой любого продукта нефтепереработки является его состав. К сожалению, в случае производства моторных топлив говорить об индивидуальном углеводородном составе затруднительно, в силу сложности его определения и большого количества индивидуальных компонентов, входящих в состав топливных фракций. В случае моторных топлив – обычно оперируют понятием фракционного состава. Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи фракционного состава сырья и продуктов переработки дизельного топлива на цеолитном катализаторе. Ранее в работе [1] была показана возможность получения низкозастывающих дизельных топлив переработкой на цеолитном катализаторе. Для используемого в работе сырья и полученных продуктов был определён фракционный состав согласно методике, представленной в [2]. На основании данных по фракционному составу было рассчитано содержание топливных фракций в сырье и продуктах переработки на цеолите. Результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Фракционный состав сырья и продуктов.

Фракция	Содержание, % об									
	Сырьё					Продукт				
	№1	№2	№3	№4	№5	№1	№2	№3	№4	№5
Бензиновая (н.к.-180 °С)	28,5	12,6	19,1	15,6	8,6	30,0	25,2	28,8	34,1	26,5
Керосиновая (180-220 °С)	13,9	18,9	17,6	6,3	21,3	9,0	12,5	16,9	0,8	11,8
Дизельная (220 °С-к.к)	57,6	68,5	63,3	78,1	70,1	61,0	62,3	54,3	65,1	61,7

Согласно полученным результатам, содержание бензиновой фракции в полученных продуктах увеличилось по сравнению с сырьём (в среднем на 12,0 % об.). Содержание керосиновой фракции в продуктах уменьшилось по сравнению с сырьём (в среднем на 5,4 % об.). Содержание дизельной фракции в продуктах уменьшилось по сравнению с сырьём (в среднем на 6,7 % об.), однако для образца №1, содержание увеличилось на 3,4 % об., так как данный образец изначально характеризуется наименьшим содержанием дизельной фракции.

Список литературы

- [1] Богданов И.А., Алтынов А.А., Мартыанова Е.И., Киргина М.В. // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 9. С. 68-74.
[2] ГОСТ 2177-99. «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» Москва: Стандартинформ, 2001. 26 с.

Оценка бактерицидной эффективности фторопластовых мембран, содержащих производные олигогексаметиленгуанидина

Коробова Е.В., Лисовский М.Д., Наумова А.О., Мельников П.В.
 Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА –
 Российский технологический университет, Москва, Россия
 E-mail: korobova.nnov@gmail.com

Определение антимикробной активности образцов мембран, полученных на базе фторопласта 42 (Ф-42), содержащего гидро-п-аминосалицилат олигогексаметиленгуанидина (ОГМГ) или ОГМГ, алкилированного изопропилглицидиловым эфиром, основано на их способности угнетать рост микроорганизмов и проводилось методом диффузии в агар на плотной питательной среде путем сравнения размеров зон угнетения роста микроорганизмов *Mycobacterium smegmatis* ATCC 607 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (рис. 1).

Для исключения влияния ДМСО и Ф-42 на активность микроорганизмов *M. smegmatis* и *P. aeruginosa* были получены образцы пленок без добавления биоцидного компонента и проведены микробиологические испытания (табл. 1).

Таблица 1. Результаты оценки активности испытуемых образцов

Способ получения	Активность в отношении <i>M. smegmatis</i>	Активность в отношении <i>P. aeruginosa</i>
Без добавления биоцидного компонента	нет	нет
С добавлением ДМСО, но без добавления биоцидного компонента	нет	нет
Мембранная пленка на основе гидро-п-аминосалицилата ОГМГ	10,8 мм	6,3 мм
Мембранная пленка на основе изопропилглицидилового эфира ОГМГ	14,4 мм	5,9 мм

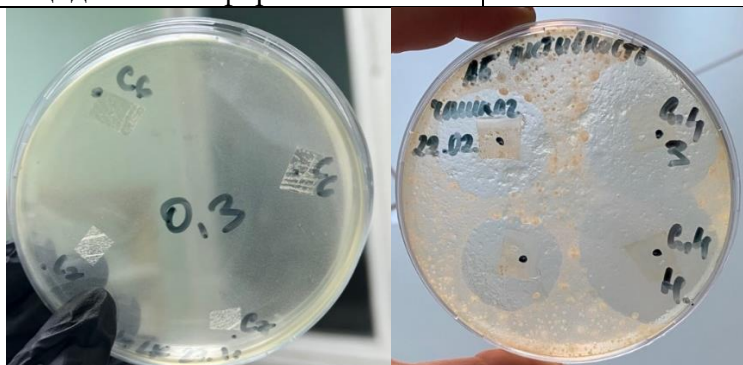


Рис.1. Результаты оценки активности образцов (табл.1) в отношении *M. Smegmatis*

Результаты испытаний показывают наличие выраженной бактерицидной активности у созданного композитного покрытия, что в перспективе может позволить использовать его, например, в качестве сенсорной мембраны, устойчивой к биообрастанию в средах с большим содержанием биомассы.

Определение модели парожидкостного равновесия при ректификации многокомпонентной смеси из природного сырья

Коршунов А.О.¹, Есипович А.Л.¹, Лазарев М.А.^{1,2}, Радбиль А.Б.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

²*Управляющая компания БХХ «Оргхим», Нижний Новгород, Россия
E-mail: korshalexey@gmail.com*

В разработанном способе по переработке таллового пека с получением биологически активных веществ одной из основных стадий является ректификации экстракта неомыляемых веществ [1]. Определение оптимальных условий процесса путем экспериментов является очень сложной задачей. Для решения таких проектных задач эффективны методы математического моделирования. Основная сложность моделирования на первом этапе связана с проблемой выбора адекватной модели и оценки надёжности её параметров, которые позволяют качественно и количественно описать термодинамическое поведение многокомпонентной системы. Выбор модели является важным и необходимым шагом при решении технологической задачи.

Целью настоящей работы являлось определение модели парожидкостного равновесия, адекватно описывающей экспериментальные данные при ректификации экстракта неомыляемых веществ таллового пека.

Для получения экспериментальных данных процесс ректификации проводили на пилотной установке непрерывной ректификации насадочного типа (производство NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH (Германия)) при пониженном давлении. Моделирование парожидкостного равновесия в многокомпонентной системе проводили при помощи программного комплекса AspenOne.

На основании практического опыта использования и общих рекомендаций по применению были рассмотрены три группы математических моделей, имеющих различное представление о структуре молекул и межмолекулярных взаимодействиях – модель локальных составов (ЮНИКВАК), уравнения состояния (Соава-Редлиха-Квонга и Пенга-Робинсона) и групповая модель (ЮНИФАК). Выбор модели производили на основании сопоставления экспериментальных и расчетных данных.

По результатам сравнения установили, что уравнение состояния Пенга-Робинсона наилучшим образом позволяет описывать экспериментальные данные. Также по результатам расчетов была установлена высота, эквивалентная теоретической тарелке, которая составила 42.9 мм, т.е. насадочная колонна длиной 424 мм характеризуется 10 Теоретическими тарелками.

Список литературы

[1] Чернов И.Н., Коршунов А.О., Долинский Т.И. и др. Пат. № 2655444 РФ. МПК C07J 9/00, C07J 75/00.

Многоразовый адсорбент для эффективной очистки воды от антибиотиков

Котьякова К.Ю., Антипина Л.Ю., Штанский Д.В.

Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

E-mail: kristinkagudz@mail.ru

В последнее время появление антибиотиков в источниках питьевой воды, очистных сооружениях питьевой воды и распределительных системах, а также рост распространения генов устойчивости бактерий к антибиотикам вызвало серьезную озабоченность. Загрязнение сточных вод антибиотиками является одной из серьезных социальных и экологических проблем в настоящее время, т.к. их присутствие в водной среде представляет риск для водных организмов, а также отрицательно влияет на здоровье человека и окружающую флору, и фауну. С момента открытия антибиотиков их использование стремительно растет с каждым годом из-за роста населения мира и увеличения спроса. В последние годы в связи с эпидемией COVID-19, при лечении последствий которого широко используются антибактериальные препараты, потребление антибиотиков в России увеличилось почти в треть только за 2020 год. Все это свидетельствует о высокой актуальности и научной значимости данного исследования, направленного на разработку эффективных методов и новых способов обнаружения и удаления антибиотиков из водной среды.

Наноматериалы с высокой удельной поверхностью являются перспективной платформой для недорогих и высокоэффективных сорбентов различных загрязняющих молекул. 2D-материалы имеют большую удельную поверхность и поэтому являются отличными сорбентами для самых разных загрязняющих веществ. Гексагональный нитрид бора (h-BN) выделяется своими уникальными свойствами (нетоксичность, повышенная термическая стабильность, способность к переработке, превосходная стойкость к окислению, высокая удельная поверхность и химическая инертность), которые делают его хорошим адсорбентом. В данной работе мы разработали эффективную платформу на основе покрытия h-BN с высокой удельной поверхностью, образованного многочисленными нанопластинами. Эффективность удаления антибиотиков анализировали при различных начальных концентрациях антибиотиков в растворах (10, 50 и 100 мкг/мл), а также при разной степени кислотности растворов (pH 4, pH 7 и pH 9) в течение 28 дней. Максимальная сорбционная емкость покрытий h-BN составила 502,78 мкг/г для тетрациклина, 315,75 мкг/г для ципрофлоксацина, 400,17 мкг/г для амоксициллина, 269,7 мкг/г для амфотерицина В, что превышает сорбционную емкость многих известных на данный момент материалов. Потеря эффективности при повторном использовании покрытий составляет не более 5-15%, что подтверждает перспективность многоразового использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ проект № 21-79-10411.

Повышение адгезии материала с помощью наноструктурирования поверхности для создания стабильных композитов

Крапивко А.Л., Тихонова А.А., Иванов В.Р.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: annochka-tikhonova@list.ru

Композитные материалы нашли широкое применение во многих отраслях промышленности, благодаря сочетанию различных компонентов они обладают уникальным набором свойств. Для стабильности композитных материалов крайне важно, чтобы компоненты фаз имели хорошую адгезию друг к другу. На данный момент известно множество методов повышения адгезии между полимерной матрицей и наполнителем, основанных на модификации поверхности. В данной работе мы использовали наноструктурирование как перспективный способ усиления адгезионных свойств поверхности за счет увеличения ее площади[1]. В основу работы легла технология анодирования алюминия[2]. На поверхность наноструктурированного алюминия наносились различные полимерные пленки.

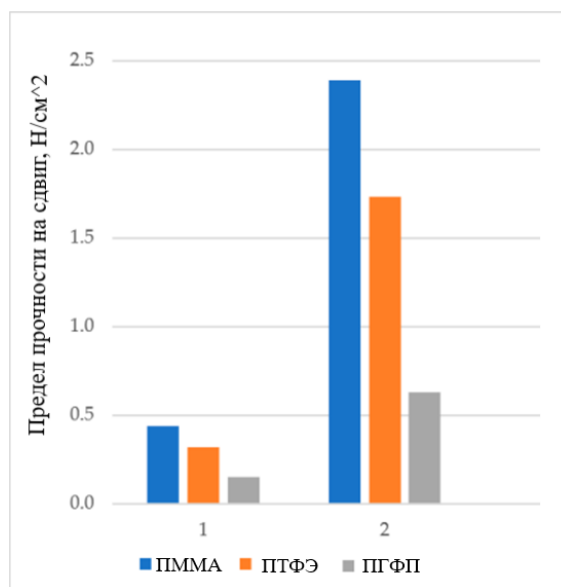


Рис.1 Абсолютная прочность адгезивных систем с вышеупомянутыми полимерами: (1) — необработанная алюминиевая фольга, (2) — анодированная алюминиевая фольга.

Полученные данные свидетельствуют о том, что полимеры лучше прикрепляются к наноструктурированным поверхностям, обладающим большей площадью поверхности и большим числом центров адгезии соответственно.

Список литературы

- [1] Lai Y., Huang J., Cui Z., *et al.* // *Small*. 2016. V. 12(16). P. 2203-2224.
 [2] Antropov A.P., Zaytsev N.K., Ryabkov Y.D., *et al.* // *Fine Chem. Technol.* 2021. V.16. P. 105–112.

**Оценка влияния депрессорной присадки
на прямогонное дизельное топливо**

Кутузова В.П., Морозова Я.П.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: vasilina.kutuzova2000@mail.ru

Область применения дизельного топлива (ДТ) весьма обширна. ДТ применяют в качестве топлива практически во всех видах транспорта (автомобилях, военной и железнодорожной технике, морских судах и т.д.). На данный момент происходит активное освоение и развитие Северных и Арктических регионов РФ, что требует значительного количества ДТ зимней и арктической марок. Для доведения низкотемпературных характеристик до требуемых стандартами и увеличения тем самым объемов производства низкозастывающих топлив используют депрессорные присадки. Введение в состав ДТ данных присадок помогает препятствовать процессу роста и ассоциации кристаллов *n*-парафинов, входящих в состав топлива. Депрессор адсорбируется на поверхности кристалла *n*-парафина, либо происходит их сокристаллизация, что в следствие ведет к улучшению низкотемпературных свойств.

Целью данной работы является оценка влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства образца ДТ. В качестве определяемых низкотемпературных свойств были выбраны: температура помутнения, предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания. В ходе работы согласно методикам, представленным в [1], были определены низкотемпературные свойства исследуемого образца ДТ. Далее к образцу была добавлена депрессорная присадка, а затем аналогично определены свойства полученной смеси. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных свойств.

Образец	Температура помутнения, °С	ПТФ, °С	Температура застывания, °С
ДТ	12	0	-1
ДТ + присадка	1	-13	-15

Исходя из табл. 1 видно, что при добавлении депрессорной присадки в исследуемый образец ДТ происходит улучшение всех низкотемпературных свойств. Стоит отметить, что добавление присадки оказало значительный эффект в отношении ПТФ образца (ПТФ снизилась на 13 °С), что позволило улучшить ДТ с некондиционного до летней марки.

Список литературы

[1] ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.

Взаимосвязь эффективности действия депрессорных присадок и группового состава дизельного топлива

Лакизо Т.А., Морозова Я.П., Киргина М.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: tal6@tpu.ru

Дизельное топливо (ДТ) используется повсеместно, в том числе в условиях сурового климата. Для эксплуатации ДТ при низких температурах используются депрессорные присадки, позволяющие снизить предельную температуру фильтруемости (ПТФ) и получить топливо необходимой марки, а также улучшить другие низкотемпературные характеристики (НТХ), такие как температура застывания (Тз) и температура помутнения (Тп). Установлено, что эффективность действия присадок зависит от состава ДТ.

Целью работы является исследования влияния группового состава двух образцов ДТ на эффективность действия трех депрессорных присадок. На первом этапе работы был определен групповой состав исследуемых образцов ДТ. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения группового состава исследуемых образцов ДТ.

Содержание, % мас.	ДТ №1	ДТ №2
парафинов	60,29	49,62
нафтенов	17,55	23,74
ароматических углеводородов	22,16	26,64

Далее были определены НТХ исследуемых образцов с добавлением и без добавления присадок. В табл. 2 представлены НТХ образцов ДТ, а также изменения (Δ) характеристик полученных смесей относительно образцов без присадок.

Таблица 2. Низкотемпературные характеристики исследуемых образцов.

Образец	ДТ №1			ДТ №2		
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
Исходный образец (ИО)	-1	-2	-15	-4	-7	-11
Образец	Δ Тп, °С	Δ ПТФ, °С	Δ Тз, °С	Δ Тп, °С	Δ ПТФ, °С	Δ Тз, °С
ИО + присадка №1	-2	-6	-39	-1	0	-36
ИО + присадка №2	-2	-3	-18	-2	-1	-22
ИО + присадка №3	-2	-3	-27	-1	-17	-32
Среднее	-2,0	-4,0	-28,0	-1,3	-6,0	-30,0

Исходя из табл. 1 и 2, можно сделать вывод, что эффективность действия депрессорных присадок в отношении ПТФ и Тз выше для образца ДТ №2, что связано с разностью групповых составов образцов. Содержание парафиновых углеводородов, которые влияют на образование кристаллов и ухудшение НТХ, в образце ДТ №1 выше, чем в образце ДТ №2. Таким образом, можно сделать вывод, что чем ниже в образце ДТ содержание парафинов, тем выше эффективность действия депрессорных присадок в отношении ПТФ и Тз.

Новый подход к анализу влияния химических производств на состояние здоровья персонала

Лапшинова Б.О., Кармишин А.М.

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия
e-mail: dir@gosniiokht.ru

На химически производствах объективно наблюдается воздействие тех или иных химических веществ на персонал, что влияет на его здоровье. При оценке изменения состояния здоровья персонала при воздействии различных веществ обычно используются простейшие характеристики гематологических и биохимических показателей крови: среднее значение случайной величины или 95% доверительный интервал [1].

На наш взгляд, для более надежных выводов о возможном изменении состояния здоровья той или иной группы людей необходимо использовать ее наиболее полную характеристику: закон распределения. Обычно на практике используют нормальный закон распределения рассматриваемого показателя и если он “не проходит”, то применяют непараметрические методы сравнения анализируемых показателей для двух групп, одна из которых может быть контрольной.

В результате анализа более 25 различных гематологических и биохимических показателей крови у различных лабораторных объектов и человека было показано, что они являются некоррелированными непрерывными случайными величинами, распределенными по логарифмически нормальному закону (значимость модели $<0,01$) [2].

Изменение состояния здоровья характеризуется отклонением тех или иных гематологических и биохимических показателей крови от нормы и носит случайный (вероятностный) характер. Для количественной оценки вероятности совпадения (различия) рассматриваемого показателя нами предложено использовать совместную площадь под двумя дифференциальными кривыми, описывающими случайный характер анализируемого показателя в группах сравнения, который имеет четкий физический смысл: вероятность совпадения двух законов распределения.

Список литературы

- [1] ГОСТ Р 50779.23-2005. Статистические методы. Статистическое представление данных. Сравнение двух средних в парных наблюдениях. 2005. 8 с.
[2] Кармишин А.М., Жигарловский Б.А., Лапшинова Б.О. и др. // Химия и технология органических веществ. 2022. № 3 (23). С. 71-81.

**Способы введения гидро-п-аминосалицилата
олигогексаметиленгуанидина в матрицу кислородного сенсора**

*Лисовский М.Д., Коробова Е.В., Наумова А.О., Мельников П.В.
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: lisowskij.m.d@gmail.com*

Гидро-п-аминосалицилат олигогексаметиленгуанидина благодаря своему широкому спектру бактерицидного действия потенциально является подходящим вариантом для получения мембран с биоцидными свойствами, способных продлить срок службы сенсорного элемента [1].

В работе изучены различные способы введения производного олигогексаметиленгуанидина в композитную матрицу оптического кислородного сенсора на базе фторопласта 42. Установлено, что при механическом смешении исходных компонентов биоцидная добавка оказывалась неравномерно распределена по объему и поверхности мембраны, что негативно сказывалось на эксплуатационных характеристиках (рис. 1).

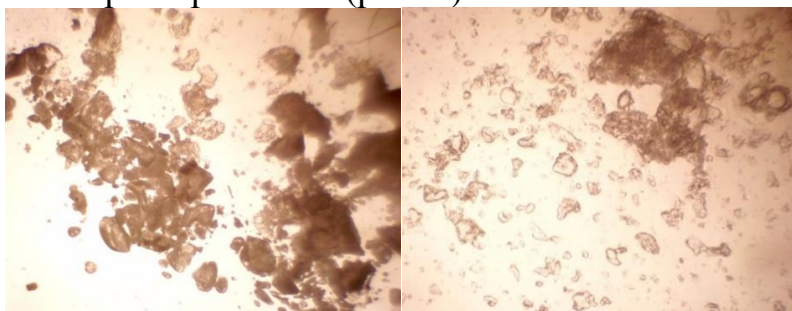


Рис. 1. Образцы мембран, полученных механическим введением

Для устранения недостатка разработали и оптимизировали метод получения мембран путем совместного растворения исходных компонентов [2]. В первоначальном варианте использовали бинарный растворитель ацетон : ДМСО с высокой долей диметилсульфоксида, но при высыхании наблюдались усадка и деформация покрытия с видимым разделением компонентов. Наиболее перспективной для дальнейшего применения оказалась тройная система метанол : ДМСО : ацетон. За счёт оптимизации состава удалось добиться снижения доли ДМСО, что привело к равномерному высыханию сенсорного слоя. При этом в материале, полученном методом совместного растворения фторированного полимера и олигогексаметиленгуанидина, компоненты распределены равномерно по объему, видимые неоднородности отсутствуют.

Список литературы

[1] Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Меркулова М.С. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2021.Т. 63. С. 34-43.

[2] Коробова Е.В., Шеин Д.А., Мотов А.С. // Фармацевтическое образование СамГМУ.: Сборник материалов. Самара: Самарский государственный медицинский университет. 2021. С. 315-320.

Оптимизация условий получения металлсодержащих хитозановых плёнок методом отливания из раствора

Лопашнинова Е.П., Снегирёва А.А., Годзишевская А.А., Николаев А.А.,
Критченков А.С., Курасова М.Н.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: lizalopashinova@yandex.ru

Получение плёнок — это процесс растворения хитозана в определённых растворителях с последующим выпариванием последних. Метод отливания из раствора благодаря его удобству является одним из наиболее широко используемых методов получения пищевых плёнок и покрытий на основе хитозана [1]. При этом образование межмолекулярных электростатических и водородных связей приводит к устойчивой сшитой трёхмерной структуре [2].

Так как хитозан - нерастворимый в воде полисахарид, первым этапом синтеза являлся подбор растворителя. Серией экспериментов были определены: оптимальная масса навески хитозана и объём растворителя. Первоначально в качестве растворителя использовали 0.1М HCl. В ходе эксперимента было установлено, что полученная субстанция после высыхания не отслаивалась от стеклянной подложки.

Для улучшения способности плёнок к отслаиванию была проведена замена растворителя на 5 % раствор CH_3COOH , также для улучшения эластичности плёнок в качестве пластификатора был использован глицерин (пропорциональное увеличение массы добавки от 0.3 до 0.9 г). В полученные коллоидные растворы были введены катионы металлов Rh^{3+} и Ir^{4+} в концентрациях (с учётом разведения) 0.001, 0.002, 0.003 и 0.005 моль/л.

Механические и гидромеханические свойства полученных плёнок были изучены инструментальными методами анализа. Таким образом, было установлено, что замена растворителя и добавление пластификатора значительно увеличили эластичность и гладкость плёнок.

Работа выполнена при поддержке РФФ (22-33-00044).

Список литературы

- [1] El-Hefian E.A., Nasef M.M., Yahaya A.H. // E-journal of chemistry. 2010. V. 7. №. 4. P. 1212-1219.
[2] Muxika A., *et al.* // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. V. 105. P. 1358-1368.

Обнаружение полисахаридов в корнях *Polygonatum officinale*

Макарова Д.Ю., Новикова Е.К.

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: makarova.darya@spspu.ru

Создание лекарственных средств на основе растений, обладающих обширным спектром биологически активных веществ, является неотъемлемой частью современной фармацевтической промышленности. Важными условиями для выпуска препаратов являются безопасность при использовании, приемлемая цена, минимальное количество побочных эффектов и возможность применения в любом возрасте [1]. Перечисленные преимущества могут предложить средства, полученные из растительного сырья. Учитывая особую популярность фитопрепаратов среди населения, изучение химического состава растений позволяет создавать новые лекарственные средства, наделенные необходимыми лечебными эффектами.

В своем составе купена лекарственная содержит полисахариды, которые дают возможность разработки в перспективе лекарственного препарата, обладающего отхаркивающим действием.

В качестве объекта исследования выбраны корни купены лекарственной (*Polygonatum officinale*), собранные в республике Адыгея. Сырье имеет светло-коричневый цвет, с древесным запахом и без вкуса. Купена лекарственная стандартизирована в соответствии с требованиями ГФ XIV издания [2].

Для подтверждения наличия полисахаридов в корнях купены используется гравиметрический метод [2]. В колбу вместимостью 50 мл загружаются корни купены лекарственной фракцией 0,5-2 мм и массой 1,0 г и вода очищенная объемом 30 мл. Смесь нагревается до температуры 85 °С с использованием обратного холодильника на водяной бане в течение 30 мин. Полученное извлечение охлаждается до комнатной температуры и подвергается фильтрованию через плотный марлевый фильтр. Из отфильтрованной вытяжки отбирается аликвота объемом 5 мл, к которой добавляется 20 мл 96% этилового спирта. Содержимое отстаивается, а затем центрифугируется в течение 30 мин со скоростью вращения 5000 об/мин. Жидкость фильтруется, а полученный осадок на бумажном фильтре промывается 15 мл смеси спирта 96% и воды (3:1) и сушится в течение 60 мин. Таким образом, можно обнаружить полисахариды в корнях купены лекарственной.

Список литературы

[1] Самбукова Т.В., Овчинников Б.В., Ганопольский В.П. и др. // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*. 2017. Т.15. №2. С.56–63.

[2] Государственная фармакопея РФ XIV изд. <https://femb.ru/record/pharmacopea14>

**Получение сополимера крахмал-поливиниловый спирт.
Свойства пленок на его основе**

Монина А.П., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: mon.alina99@mail.ru

В настоящее время изготовление пищевых упаковок осуществляется, преимущественно, с использованием полимерных материалов ввиду их легкости, прочности и долговечности. Однако, произведенные на их основе пластиковые изделия с трудом подвергаются биологическому разложению, что отрицательным образом сказывается на состоянии окружающей среды. По этой причине на замену синтетическим продуктам пришел крахмал – природный биоразлагаемый полимер, полноценное применение которого в упаковочных целях требует различного рода модификаций полисахарида.

Целью работы стало получение сополимеров крахмала с винилацетатом, исследование механических и тепло-физических свойств пленок на их основе.

Сополимеризация крахмала и винилацетата была проведена в слабощелочной среде раствора гидроксида натрия при массовом соотношении исходных компонентов 2:1 соответственно в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ как инициатора. Температурный интервал – 70-80°C. По методике, представленной в литературе, была определена степень омыления поливинилацетата до поливинилового спирта (ПВС), которая составила 97-99%. Таким образом, продукт синтеза представляет собой сополимер крахмала с ПВС. Из реакционной смеси были получены пленки, нуждавшиеся в дальнейшей модификации, чтобы соответствовать характеристикам реальных упаковочных материалов. В связи с этим была произведена пластификация пленок с использованием системы полиолов и исследованы их механические свойства (табл.1).

Таблица 1. Влияние массового соотношения пластификаторов на механические свойства пленок

Глицерин	Эритритол	Разрушающее напряжение, МПа	Деформация, %
0	4	30,7	1,9
1	3	13,2	1,2
2	2	18,4	2,5
3	1	19,9	3,4
4	0	12,5	7,1

Лучшие прочностные характеристики наблюдаются у пленок сополимера крахмала и ПВС, содержащих 4 части эритритола (30% от массы крахмала) в отсутствие глицерина. Разрушающее напряжение для них составило 31 МПа, а деформация – 2%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям (УМНИК-22, № У-84568, договор 18045ГУ/2022 от 21.11.2022).

Синтез нанесенного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}$ -УНТ с использованием дисперсий молибденовых синей

Мячина М.А., Аленина О.А., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В., Назаров В.В.

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

E-mail: miachina.m.a@muctr.ru

Развитие топливных элементов, в частности твердополимерных топливных элементов, связано с разработкой эффективного катализатора. Среди предложенных материалов выделяется катализатор на основе карбида молибдена в качестве активного компонента. Выбор в качестве носителя различных углеродных наноматериалов позволяет получить нанесенный катализатор с развитой поверхностью и высокой каталитической активностью. В соответствии с литературными данными, наиболее перспективным углеродным носителем являются азот-допированные углеродные нанотрубки.

Целью данной работы являлся синтез нанесенного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}$ -УНТ золь-гель методом. В качестве углеродного носителя были выбраны азот-допированные углеродные нанотрубки, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) с использованием смеси пропана и аммиака. Микроснимок образца углеродного материала, полученный на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), приведен на рисунке 1.

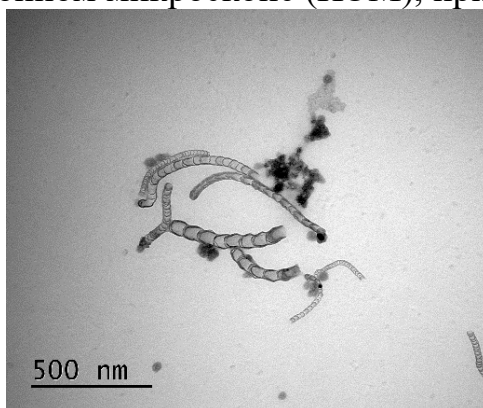


Рис. 1. ПЭМ-изображение N-УНТ.

В качестве прекурсора карбида молибдена использовались дисперсии молибденовых синей, методика получения и свойства которых были описаны ранее. Для синтеза нанесенного катализатора использовались сини с различной концентрацией дисперсной фазы.

Синтезированные образцы были охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ), а также были определены характеристики их пористой структуры и содержание активного компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00303).

Создание композиционных частиц Al-Al₂O₃ с нановискерами

Нарзуллоев У.У., Штанский Д.В., Матвеев А.Т.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

E-mail: umedjon.20129798@gmail.com

Одним из методов повышения механических свойств алюминия (Al) является дисперсное упрочнение, при котором в металлическую матрицу вводятся керамические частицы, такие как Al₂O₃, SiO₂, SiC, TiC и др. Такие композиционные материалы (КМ) находят широкое применение для изготовления конструкционных материалов, работающих при повышенных температурах. При уменьшении размера керамических частиц до нано диапазона свойства металла могут быть существенно улучшены, при чем наиболее высокую прочность можно достигнуть при использовании упрочняющих наночастиц с большим фактором анизотропии. В идеальном случае это нановискеры или нанолиты, которые имеют исключительно высокие механические характеристики. Однако известно, что наночастицы склонны к образованию агрегатов, что препятствует их равномерному распределению в металлической матрице и приводит к снижению механической прочности КМ. В данной работе предлагается новая концепция введения наночастиц в КМ, обеспечивающая их равномерное распределение в матрице, а именно: рост наноструктур оксида алюминия на поверхности частиц алюминия. В данной работе изучалось образование наноструктур за счет кристаллизации поверхностного оксидного слоя.

В работе использовались сферические порошки Al со средним размером частиц от 10 до 20 мкм. На поверхности порошков предварительно формировался оксидный слой определенной толщины. Для этого порошки выдерживались на воздухе при температурах от 500 до 600 °С в течение 15-180 мин. После формирования оксидного слоя проводилась термообработка окисленных порошков в атмосфере аргона с целью кристаллизации поверхностного оксидного слоя. Были исследованы различные температуры кристаллизации в диапазоне от 900 °С до 1200 °С и времени кристаллизации 30 и 60 мин.

После кристаллизации были проведены детальные исследования толщины оксидного слоя Al и морфологии поверхности частиц алюминия методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, включая микроскопию высокого разрешения. Определены режимы (время окисления порошков, температура и время кристаллизации), при которых образуются нановискеры оксида алюминия.

Данные исследования являются перспективными для синтеза КМ на основе алюминия, а также для изготовления сенсоров и катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-29-01103.

Получение биодизельного топлива из отработанного подсолнечного масла

Наурусов А.И., Богданов И.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: ain12@tpu.ru

Биодизельное топливо (биодизель) – топливо, состоящее из смеси моноалкильных эфиров жирных кислот, полученных реакцией переэтерификации при химическом взаимодействии растительных масел или животных жиров со спиртами [1].

В данной работе сырьем для производства биодизеля выступило отработанное подсолнечное масло, полученное с одного из предприятий общественного питания города Томска.

Перед началом синтеза сырье было профильтровано от остатков пищи и осушено от влаги с помощью CaCl_2 .

Для получения биодизеля масло массой 371,6 грамм нагревали до температуры 45 °С при постоянном перемешивании. Затем в нагретое масло вводился спиртовой раствор катализатора (катализатором для синтеза является гидроокись натрия массой 6,5 грамма; катализатор предварительно был растворен в этиловом спирте массой 138 грамм). При достижении маслом требуемой температуры, в масло добавляли спиртовой раствор катализатора, далее при стабилизации температуры засекали время реакции. Время реакции в данной работе составило 1 час.

Далее в полученную реакционную смесь было добавлено 92,9 грамма глицерина. После чего полученную смесь поместили в делительную воронку на сутки для отстаивания. Спустя сутки верхняя выделившаяся фаза была отобрана и на роторном испарителе под вакуумом при температуре 49 °С в течении часа был отогнан непрореагировавший этиловый спирт.

Для полученного продукта были определены плотность и вязкость. Результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Характеристики полученного биотоплива.

Плотность при 20 °С, г/см ³	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа/с
0,9134	25,625	23,406

Выход биодизеля по маслу составил 113,9 грамм (30,65 %).

Список литературы

[1] Кучкина А.Ю., Сущи Н.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. 2014. № 1. С. 14-42.

Стекло́нная подложка с токопроводящими электродами, как основа активного элемента газового сенсора диоксида азота

Низамеева Г.Р.^{1,2}, Низамеев И.Р.¹, Гайнуллин Р.Р.¹, Лебедева Э.М.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН,
Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

E-mail: guliya.riv@gmail.com

В последние годы загрязнение атмосферы различными токсичными газами стало острой проблемой для современного общества. Одним из самых опасных окисляющих газов считается диоксид азота, который при концентрациях выше предельной, оказывает необратимое негативное воздействие на организм человека и на окружающую среду. Решающую роль при обнаружении и детектировании диоксида азота в атмосфере играют полупроводниковые оксиды металлов, которые при взаимодействии с молекулами токсичных газов на их поверхности меняют свое поверхностное сопротивление. Для исследования изменения поверхностного сопротивления таких веществ требуются подложки с токопроводящими электродами.

Данная работа посвящена изучению основных свойств поверхности стеклянной подложки, таких, как морфология и шероховатость, влияющих на адгезию золотых электродов в процессе их нанесения. Морфология и шероховатость стеклянной подложки, который в дальнейшем будет применяться, как основа для нанесения золотых электродов, исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рисунок 1).

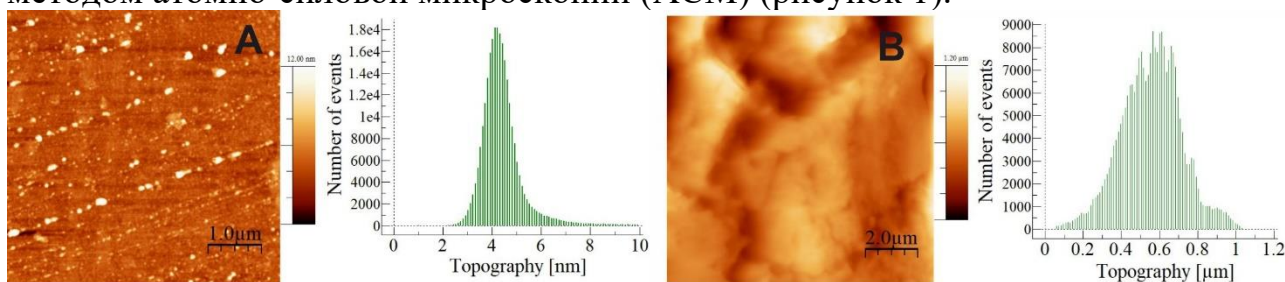


Рисунок 1. АСМ-изображения и соответствующие топографические гистограммы стеклянных подложек: А-до травления; В-после травления

На рисунке 1А видно, что поверхность выбранной стеклянной подложки весьма гладкая, с шероховатостью R_a - 0,55нм. В ходе эксперимента было установлено, что на такой подложке золотые электроды держатся плохо, вследствие плохой адгезии. Для увеличения адгезии золотых электродов к поверхности стеклянной подложки было принято решение увеличить шероховатость поверхности стекла путем травления. После травления шероховатость поверхности R_a подложки составила 165 нм (рис.1В).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Управление процессом диссоциации ДНК-дуплексов с помощью магнитных наночастиц и переменных низкочастотных магнитных полей

Никитин А.А.^{1,2}, Прищепа А.В.¹, Абакумов М.А.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: m1908109@edu.misis.ru

Возможность дистанционно управлять различными процессами, протекающими на молекулярном уровне, открывает новые горизонты для разработки платформ для адресной доставки лекарств, контроля над их высвобождением и протеканием различных каталитических процессов. Одним из активно развивающихся направлений в данной области является магнито-механика. Закрепляя на поверхности магнитных наночастиц (МНЧ) различные макромолекулы и затем обрабатывая полученные наноконъюгаты переменными магнитными полями, можно вызывать контролируемое растяжение, сжатие или изменение конформации таких макромолекул. Главной проблемой магнито-механики остается отсутствие понимания того какие МНЧ (тип материала, форма, размер) и какие магнитные поля необходимо применять для достижения того или иного эффекта. Для решения данной проблемы нами была разработана экспериментальная стратегия, заключающаяся в использовании коротких двухцепочечных олигонуклеотидов с известной энергией комплементарного связывания. Одна комплементарная цепочка была закреплена на поверхности МНЧ, тогда как другая – связана с жесткой подложкой (Рис.1).

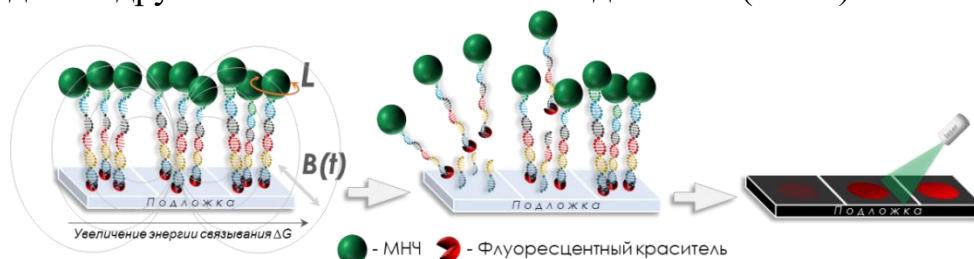


Рис. 1. Схематическое изображение стратегии эксперимента

Длина дуплексов варьировалась от 18 до 60 п.н., что соответствовало энергиям 15 – 90 ккал·моль⁻¹. Ядро МНЧ представляло собой наночастицы (5 – 100 нм) феррита кобальта трех форм: сферы, кубы, стержни. Было показано, что выраженность магнито-механического эффекта напрямую зависит от формы и размера МНЧ, достигая максимума в поле с амплитудой 86 мТл и частотой 250 Гц для стержневидных МНЧ (80 % оторвавшихся олигонуклеотидов, содержащих 18 – 21 п.н.), что обусловлено именно анизотропией формы таких МНЧ. Кроме того, была показана экспоненциальная зависимость выраженности эффекта от продолжительности обработки дуплексов магнитным полем.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00438.

Биополиэлектrolитные комплексы на основе полисахаридов как носители лекарственных форм

Николаев А.А., Хубиев О.М., Богданов Н.А., Годзишевская А.А.,
Курасова М.Н., Критченков А.С.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: nikolaev-anan@rudn.ru

Получение полимерных биоактивных соединений – одна из актуальных задач современной химии полимеров и медицинской химии. Использование для этой цели производных хитина, хитозана и гиалуроновой кислоты особенно интересно, поскольку эти полимеры являются биосовместимыми, биоразлагаемыми и нетоксичными [1]. Высокая биосовместимость полиэлектrolитных комплексов на основе указанных полимеров сочетается с их высокой механической прочностью, физико-химической стабильностью и стабильностью суспензии в течение длительного времени, а также возможностью включения антибиотиков в комплекс [2].

В ходе настоящего исследования были синтезированы полиэлектrolитные комплексы на основе катионного производного хитозана (хитозан-ГТМА) и гиалуроната натрия в качестве полианиона. Были получены полиэлектrolитные комплексы, как пустые, так и загруженные ципрофлоксацином. Соотношение исходных полимеров - 1:1, концентрация исходных растворов - 0,4 мг/мл, степень загрузки антибиотика в комплекс 66%. Для синтезированных комплексов были оценены гидродинамические радиусы и ζ -потенциалы, проведен комплексный инструментальный анализ (РФА, ИК, ДТА), а также спектрофотометрически изучена кинетика высвобождения ципрофлоксацина (рис.1) [3].

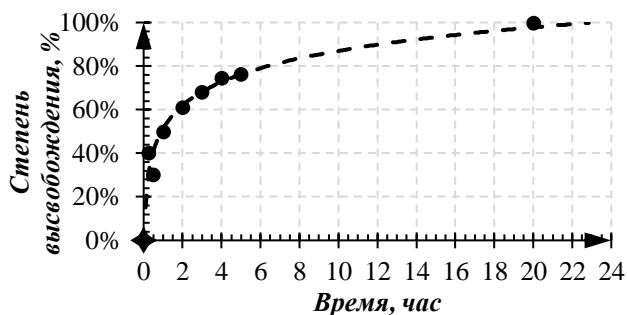


Рис. 1. Кинетика высвобождения ципрофлоксацина

Работа выполнена при поддержке РФФ (23-23-00022).

Список литературы

- [1] Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Полимерные металлические системы хитозана *Bombyx mori*. Ташкент: Фан, 2016. 128 с.
 [2] Lankalapalli S., Kolapalli V.R.M. // *Indian J. Pharm. Sci.* 2009. V. 71, № 5. P. 481–487.
 [3] Cazedey E., Salgado H. // *Currículo Lattes.* 2012. V. 2, № 6. P. 74–79.

Влияние содержания цетана в составе дизельного топлива на эффективность действия различных депрессорных присадок

Новопашин А.О., Морозова Я.П.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: novopashin.art@yandex.ru

Дизельное топливо (ДТ) служит топливом для грузового, железнодорожного транспорта, военной и сельскохозяйственной техники, что обуславливает его широкое применение на территории РФ. В северных регионах страны, где температура может опускаться ниже $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ требуется низкозастывающее ДТ. Зачастую самым удобным и менее затратным способом добиться необходимых характеристик является добавление в ДТ депрессорных присадок. Однако установлено, что содержание определённых n-парафиновых углеводородов в составе топлива влияет на эффективность действия присадок [1]. Следовательно, целью данной работы является исследование влияния содержания цетана в составе ДТ на эффективность действия присадок.

В ходе работы были определены низкотемпературные характеристики (температура помутнения – Тп, температура застывания – Тз и предельная температура фильтруемости – ПТФ) образца ДТ с добавлением двух депрессорных присадок (ДП1 и ДП2), а также 1, 3, 5 и 10 % об. цетана (Ц). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных характеристик.

Смесь	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ДТ + ДП1	-5	-7	-34
ДТ + ДП1 + 1 % об. Ц	-5	-10	-30
ДТ + ДП1 + 3 % об. Ц	-6	-11	-27
ДТ + ДП1 + 5 % об. Ц	-5	-11	-19
ДТ + ДП1 + 10 % об. Ц	-6	-13	-13
ДТ + ДП2	-10	-19	-23
ДТ + ДП2 + 1 % об. Ц	-8	-17	-24
ДТ + ДП2 + 3 % об. Ц	-8	-14	-17
ДТ + ДП2 + 5 % об. Ц	-7	-10	-20
ДТ + ДП2 + 10 % об. Ц	-7	-10	-16

Исходя из табл. 1, видно, что добавление Ц во всех концентрациях из исследуемых положительно влияет на ПТФ образца ДТ + ДП1. Однако в отношении Тп и Тз смеси ДТ + ДП1, а также всех характеристик смесей ДТ + ДП2 + Ц наблюдается негативное влияние добавления Ц.

Таким образом, можно сделать вывод, что эффект, оказываемый цетаном в составе ДТ, на эффективность действия присадки, зависит от состава и природы депрессора.

Список литературы

[1] Богданов И.А., Морозова Я.П., Алтынов А.А., Киргина М.В. // Технологии нефти и газа. 2022. № 1(138). С. 13-18.

Прогнозирование плотности глубоких эвтектических растворителей

Одегова В.С., Лавриненко А.К.

Национальный исследовательский университет ИТМО,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: odegova.vs@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой новый класс многокомпонентных смесей, характеризующихся пониженной температурой плавления по сравнению с чистыми исходными веществами. Они зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты для органического синтеза, нефтехимии и целлюлозно-бумажной промышленности. Однако, на данный момент выбор смеси с оптимальными свойствами для конкретной задачи реализуется эмпирическим путем. В своей работе мы предлагаем использование методов машинного обучения (МО) для решения этой комплексной задачи.

Одним из самых важных свойств ГЭР является плотность, которая влияет на эффективность экстракции, но ранее ее предсказывали только для бинарных ГЭР с определенной структурой. В данной работе была собрана уникальная база данных по плотностям ГЭР, содержащая 4000 бинарных и третичных систем различных типов, классифицируемых по структуре исходных веществ (рис. 1А). Т.к. собранная база данных является несбалансированной относительно некоторых типов ГЭР (рис. 1А), при разработке модели были использованы веса, для повышения важности малочисленных типов.

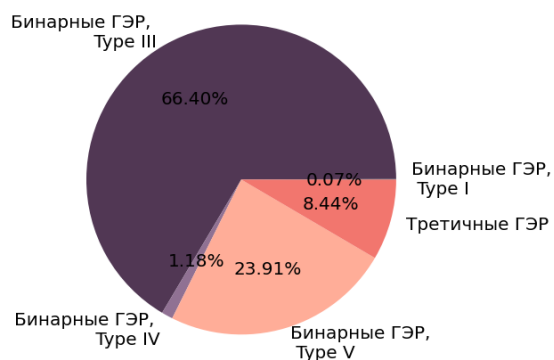


Рис. 1А. Диаграмма распределения ГЭР с различной структурой в собранной базе данных

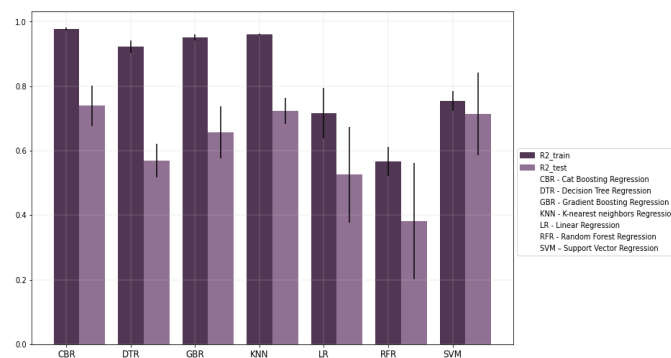


Рис. 1Б. Метрика R^2 (доля дисперсии) для классических моделей МО

В качестве наиболее важных параметров, влияющих на определение плотности, нами были выявлены геометрические свойства молекул, количество структурных групп мочевины, а также экспериментальные дескрипторы, такие как мольная доля и температура, при которых была измерена плотность. Нами была разработана модель на основе классических алгоритмов машинного обучения, которая способна предсказывать плотность бинарных и третичных ГЭР различного состава с точностью на кросс-валидации $R^2 = 0.8$ (рис 1Б).

Изучение изменения гелеобразования клейстеров крахмала полученного из рисовой муки при окислении гипохлоритом натрия

Ортиков Ш.Ш., Шарипов М.С., Сайфиев З.З.

Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан

E-mail: m.s.sharipov@buxdu.uz

Гелеобразование крахмала — сложный процесс, идущий в три основные стадии. Сначала крахмальные зерна обратимо набухают, присоединяя небольшое количество воды. Набухание крахмала происходит вследствие разрыва водородных связей и гидратации макромолекул полисахаридов. На последней стадии растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспендированные в растворе. Такая структура крахмального геля является первичной структурой [1].

Эксперименты проводимые относительно функциональных свойств окисленного нами крахмала полученной из рисовой муки указали некоторые подобию кукурузными или пшеничными крахмалами. Предельно-допустимая концентрация при формировании геля для нативного крахмала оказалось 5 % (m/v) но для окисленного крахмала 7 % (m/v) и влияние концентрации в этом процессе показаны на ниже представленном рисунке.



А

Рис.1. Охлажденные гидрогели клейстеров нативного (а) и окисленного (б) крахмала (соответственно из 5, 6, 7 % ных клейстеров) рисовой муки

Б

Клейстер окисленного рисового крахмала представляет волокнистую реологию, подобно клейстеру крахмала кукурузы. Гели рисового крахмала окисленного гипохлоритом натрия являются типичным примером системам, проявляющие свойства неньютоновской жидкости. Гидрогели окисленных крахмалов риса обладают высокой структурированностью.

Пасты окисленного крахмала были прозрачны в холодном и теплой состоянии. Стабильность при оттаивающей замораживании - важный аспект относительно определения характеристики крахмалов [2]. Из выше сказанных видно, что крахмал представляет собой чрезвычайно сложную систему. Состав и структура такой системы в конечном итоге определяют свойства материалов на основе крахмала.

Список литературы

- [1] Masakuni T., Yukihiro T., Takeshi T., Yasuhito T.. // Food and Nutrition Sciences. 2014. no.5, P.280-291.
[2] Ramírez Y.I., Cruz O.M., et al. // Cyta – Journal of Food. 2018. V. 16, no. 1, P.1003–1017.

Синтез и фотокаталитические свойства сложных оксидов $\text{CsM}_{0.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_6$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) со структурой β -пирохлора

Пархачева А.А., Белоусов А.С., Шотина В.А., Фукина Д.Г.
 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород, Россия
 E-mail: alinaparcheva64802@gmail.com

В данной работе исследована активность соединений $\text{CsM}_{0.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_6$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) со структурой β -пирохлора в разложении метиленового синего (МС) под действием видимого света. Сложные оксиды были получены твердофазным методом. В качестве исходных веществ использовали CsNO_3 , NiCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , CuCO_3 и WO_3 в стехиометрическом количестве. Исходные реагенты прокаливали в течение суток при температуре 900°C . Рентгенофазовый анализ (рис. 1а) показал формирование необходимых фаз в ходе твердофазного синтеза.

Полученные образцы были исследованы в фотокаталитическом разложении МС в водном растворе. Эксперименты проводили при следующих условиях: начальная концентрация красителя – $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, концентрация фотокатализатора – $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, продолжительность процесса – 6 ч, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт. Результаты фотокаталитических экспериментов представлены на рис. 1б (X – степень разложения красителя после 6 ч проведения процесса, %). Из представленных данных видно, что сложный оксид $\text{CsNi}_{0.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_6$ обеспечивает наибольшую степень превращения красителя. Дальнейшее увеличение степени превращения МС может быть достигнуто путем уменьшения размеров частиц образца.

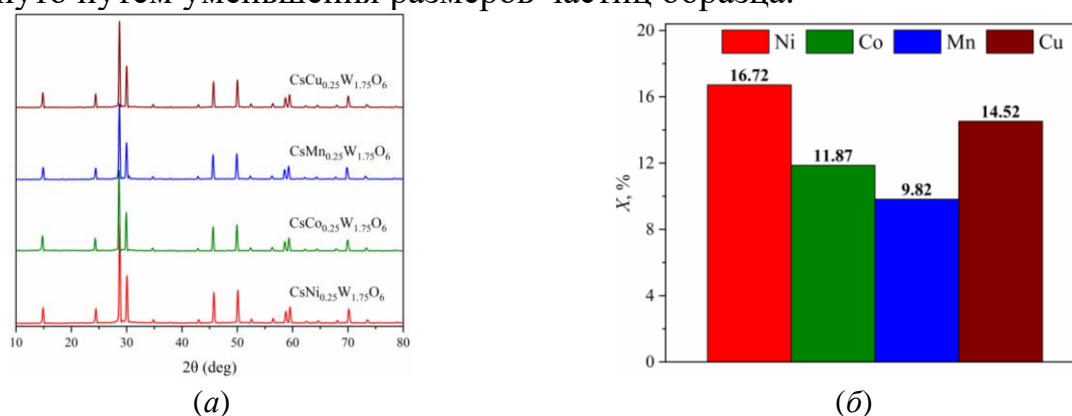


Рис. 1. Рентгенограммы сложных оксидов $\text{CsM}_{0.25}\text{W}_{1.75}\text{O}_6$ (а) и их фотокаталитическая активность в разложении МС (б).

Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).

Исследование изменения массы кокса при высокотемпературной изотермической выдержке

Потемкина А.Г., Стахеев С.Г.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: alexandra.potemkina@mail.ru

Изотермической выдержке был подвергнут углеродистый остаток из угля технологической марки «Ж». Термогравиметрический анализ исследуемого угля выполняли на приборе синхронного термического анализа «Netzsch STA 449 F3 Jupiter» (Германия).

Уголь марки Ж имеет выход летучих веществ $V^{daf} = 34,1 \%$, содержание минеральных примесей $A^d = 7,4 \%$ и толщину пластического слоя $y = 37$ мм.

Условия проведения термогравиметрического анализа: масса навески – 35 ± 1 мг; скорость нагрева – 10 °С/мин; расход продувочного и защитного газа (аргон) – 50 мл/мин; материал тигля – корунд.

Температура изотермической выдержки в опытах составляла $900, 950, 1000, 1050, 1100$ °С. Получаемый углеродистый остаток выдерживали при указанных температурах в течение 2 часов.

В таблице 1 представлены результаты изменения массы кокса в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки. С повышением температуры изотермической выдержки снижение массы кокса увеличивается. Указанная зависимость хорошо аппроксимируется полиномом второй степени с коэффициентом парной детерминации $R^2 = 0,9638$.

Таблица 1. Изменение массы кокса в процессе изотермической выдержки

Температура выдержки, °С	Снижение массы, %					
	20	40	60	80	100	120
900	0,58	0,91	1,26	1,57	1,90	2,26
950	0,59	0,99	1,37	1,74	2,12	2,47
1000	0,87	1,70	2,52	3,31	4,03	4,72
1050	1,05	1,88	2,66	3,42	4,12	4,83
1100	1,52	2,73	3,79	4,88	5,96	6,97

Термогравиметрический анализ, выполненный на приборе «Netzsch STA 449 F3 Jupiter», показал, что после завершения нагрева пробы угля снижение массы кокса не прекращается, а непрерывно продолжается при последующей изотермической выдержке коксового остатка.

Снижение массы кокса наблюдалось в течение всего времени эксперимента, равного двум часам. Снижение массы кокса от времени имеет линейную зависимость, которую по коэффициентам парной детерминации по шкале Чеддока можно охарактеризовать как весьма высокую. С повышением температуры термостатирования, при прочих равных условиях, снижения массы кокса возрастает.

**Улучшение гидрофильных свойств биологических интерфейсов на основе
ПВДФ**

Рабаданова А.А.¹, Гюлахмедов Р.Р.¹, Антипова В.Н.², Омельянчик А.С.²,
Оруджев Ф.Ф.^{1,2}

¹*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

²*Балтийский федеральный университет им. Им. Канта,
Калининград, Россия*

E-mail: rabadanova.alinka@mail.ru

Процесс восстановления дефектов в человеческом организме, связанном с травматическими повреждениями, а также какими-либо возрастными изменениями тканей, до сих пор сопряжен с различными клиническими проблемами из-за сложности проведения хирургических манипуляций и высокого риска развития осложнений, приводящие к снижению качества жизни пациентов [1].

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке новых эффективных методов восстановления тканей, так, например, в тканевой инженерии используют специализированные каркасы (скаффолды) с целью создания оптимальных условий для их ускоренной пролиферации и дифференциации. Исходя из этого, представляет интерес использование биосовместимых композитных полимерных материалов, обладающих магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами, в качестве функциональных интерфейсов. К таким материалам можно отнести магнитоэлектрические композиты на основе пьезоэлектрических полимеров, таких как поливинилиденфторид (ПВДФ), с включением различных магнитных наночастиц [2]. Однако существует недостаток в использовании данных мембранных подложек, на основе ПВДФ, это их гидрофобность. В связи с этим предложено решение в модификации поверхности, позволяющей изменять смачиваемость поверхности субстратов.

В данной работе мы предлагаем метод гелиевой плазменной модификации поверхности в качестве инструмента, позволяющего изменять смачиваемость и нанотопографические характеристики субстратов на основе ПВДФ.

Список литературы

- [1] Ghassemi T., Shahroodi A., Ebrahimzadeh M.H., *et al.* // Arch. Bone Jt. Surg. 2018. V. 6(2). P. 90–99.
[2] Martins P., Lanceros-Méndez S. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 27. P. 3371–3385.

**Фазовый состав и магнитные гистерезисные свойства
механоактивированных порошков гексаферрита стронция**

Разакова Ж.Ж., Савченко А.Г., Бордюжин И.Г.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Москва, Россия*

E-mail: new_flower.98@list.ru

Сплавы на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, благодаря высоким гистерезисным свойствам, экономичности и химической стабильности, широко применяются в автомобилестроении, электроники, для изготовления бытовых приборов и в устройствах магнитной записи и т.д.

Целью данной работы является исследование структуры и магнитных свойств сплавы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ после высокоэнергетического помола в шаровой мельнице в гептановой среде и последующих термообработок.

В данной исследовании как исходный материал использовали порошка стронциевого феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Образцы для исследований получали методом механоактивации (МА) в шаровой планетарной мельнице с добавлением 1 мл гептана. После МА при длительности 0,5-4 ч в порошках кроме основной фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ наблюдается присутствие аморфной фазы (до 12 %), а также некоторое количество фазы Fe_3O_4 (до 52 %). МА порошки отжигали на воздухе при температурах $T_{\text{отж}}$ 925 °С, 1025 °С, 1075 °С, при времени отжига 15 мин, 30 мин и 1 час. Установлено, что после 15 мин отжига при 925 °С в порошках с длительностью МА 4 ч присутствует: 91 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и 9 % Fe_2O_3 . При применении процесса отжига после механохимического синтеза частичная аморфизация исчезла, и была достигнута полная кристаллизация. По мере увеличения $T_{\text{отж}}$ количество фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ резко увеличивается (при одновременном уменьшении содержания Fe_2O_3), достигая 100 % после отжига при 1025 °С. Гистерезисные свойства – удельная остаточная намагниченность (σ_r) и удельная намагниченность насыщения (σ_s) – полностью коррелируют с изменением фазового состава порошков. Коэрцитивная сила (H_c) отожженных порошков после МА длительностью 1 час и менее возрастает с увеличением температура отжига. Наоборот, после МА длительностью 4 ч и более коэрцитивная сила после отжига монотонно снижается, причём тем больше, чем выше температура отжига. Наибольшие значения коэрцитивной силы получены на порошках, МА в течение 4 ч после отжига при температуре 925 °С в течение 15, 30 и 60 минут и равны соответственно 456,4 кА/м (5,73 кЭ), 460,2 кА/м (5,78 кЭ) и 453,6 кА/м (5,70 кЭ).

Оптимальное фазово-структурное состояние с точки зрения формирования высококоэрцитивного состояния в МА порошках достигается после отжига при температуре 925 °С, 30 мин, при этом получено: $H_c = 460,2$ кА/м (5,78 кЭ), $\sigma_s = 30,6$ А·м²/кг, $\sigma_r = 56,2$ А·м²/кг, что превышает соответствующие характеристики промышленно выпускаемых спечённых постоянных магнитов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Особенности распределения изотопов урана в адсорбционной системе на границе полярной и неполярной среды

Румянцева Д.А., Зиновьев В.Г., Митропольский И.А.

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова,

Гатчина, Россия

E-mail: rumyantseva_da@npi.nrcki.ru

Использование спектрометрических методов для определения элементного и изотопного состава растворов остаются актуальными.

Для увеличения чувствительности спектрометрических методов определения содержания урана и его изотопного состава нами использовалась адсорбция комплекса $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ на поверхности полипропилена $(C_3H_6)_n$ в экстракционной системе на основе раствора азотной кислоты и экстрагента трибутилфосфата (ТБФ). Молекула ТБФ является полярной и поверхностно активной молекулой. Такие дифильные молекулы [4], взаимодействуя одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границе раздела полярной и неполярной фаз. Определены величины равновесной адсорбции и избыточной адсорбции по Гиббсу [5]. Получены кинетические кривые адсорбции комплекса $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ в системе азотная кислота – полипропилен.

Методом рентген-флуоресцентного анализа исследовано распределение концентрации урана вдоль границы раздела твердой и жидкой фаз в водной фазе и в органической фазе вдоль оси симметрии стакана в направлении от поверхности раствора до дна стакана. Экспериментально показано, что полипропилен (неполярный компонент) прочно удерживает комплекс $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ в верхней части на границе раздела полярной и неполярной фаз.

Оценка изотопного распределения происходила после обработки и анализа γ -спектров образцов, отобранных на разной глубине от поверхности раствора. Отношения интенсивностей аналитических линий γ -излучения пропорциональны содержанию изотопов урана. Оказалось, что в приграничной области более легкие изотопы урана собираются в верхних слоях. Там концентрация легких изотопов урана увеличилась: по ^{234}U с 0.0016 ± 0.0003 ат.% в исходном растворе до 0.017 ± 0.002 ат.%, по ^{235}U с 0.471 ± 0.007 ат.% в исходном растворе до 1.49 ± 0.02 ат.% [6].

Список литературы

- [1] Крамаренко Е.Ю., Гордиевская Ю.Д. Принципы самоорганизации в растворах амфифильных молекул. // Москва: Российская академия наук, с. 27, 2017.
- [2] Кольцов Л.В., Лосева М.А. Поверхностные явления в дисперсных системах: учеб. Пособ. // – Самара: СамГТУ, с. 140, 2012.
- [3] Зиновьев В.Г., Румянцева Д.А., Митропольский И.А. и др. Способ химического обогащения урана легкими изотопами. // пат. G21C 19/42. RU 2756277 C1, 2021.

Получение наноструктурированных кремниевых золь-гель материалов и изготовление антибактериальных покрытий на их основе

Рябов А.А.^{1,3}, Саверина Е.А.^{1,2}, Деркач Я.В.¹, Каманина О.А.², Арляпов В.А.²,
Верещагин А.Н.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Тульский государственный университет, Тула, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: antonr2310@gmail.com

Возросший спрос на антисептики и дезинфицирующие средства может привести развитию бактериальной резистентности и, как следствие, значительному снижению их эффективности [1]. Одним из основных факторов, способствующих появлению множественной лекарственной устойчивости и развитию толерантности микроорганизмов к противомикробным препаратам является их способность организовываться в колонии в полимерном матриксе, так называемые биопленки. Использование антимикробных покрытий длительного действия представляется перспективным методом предотвращения формирования биопленок и распространения инфекций.

В этом исследовании был проведен синтез пористых кремниевых матриц и изучена возможность загрузки в них антисептического средства – октенидина дигидрохлорида. Предполагается, что полученный материал способен предотвращать развитие биопленок благодаря длительному высвобождению биоцида. Было показано, что лучшие материалы, полученные в ходе работы, демонстрируют постепенное высвобождение вещества с небольшой потерей концентрации даже после 10 разведений (525 часов эксперимента).

Общая методика работы показана на рисунке 1.

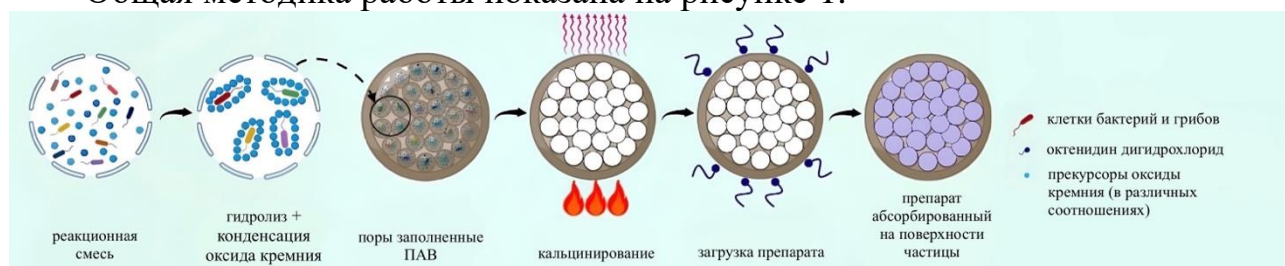


Рис. 1. Общая методика проведения работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез целевых биологически активных ионных соединений и новых биокomпозитных материалов" (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] Murray C.J.L. *et al.* // The Lancet. 2022. V. 399. №. 10325. P. 629-655.

Комплексы фуллеренов с фолиевой кислотой, как основа фармпрепаратов

Рябокoнь И.С.¹, Большакова О.И.¹, Борисенкова А.А.^{1,2}, Седов В.П.¹,

Орлова Д.Н.¹, Суясова М.В.^{1,3}, Саранцева С.В.¹

¹Курчатoвский институт-ПИЯФ, Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ryabokon_is@pnpri.nrcki.ru

Фуллерены благодаря своим уникальным свойствам и низкой токсичности имеют большой потенциал в медицине, в частности, могут являться основой систем для адресной доставки радиоизотопов при лечении онкологических заболеваний [1]. Но недостатком фуллеренов является их нерастворимость в воде и, как следствие, низкая биосовместимость. Поэтому важной задачей является получение их водорастворимых производных, в том числе, комплексов фуллеренов с водорастворимыми полимерами. При этом для адресной доставки непосредственно к очагу заболевания в качестве нацеливающего агента можно использовать фолиевую кислоту (ФК), так как у некоторых видов опухолевых клеток наблюдается повышенная экспрессия фолатных рецепторов [2].

Целью нашей работы являлся синтез комплекса фуллерена C₆₀ с ФК, содержащего в качестве водорастворимого спейсера поливинилпирролидон (ПВП); его физико-химическая характеристика и исследование биологических свойств (токсичность, интернализация в клетки).

Комплекс фуллерена C₆₀ с ФК был получен в результате реакции в растворе ПВП в N,N-диметилформамиде. Полученный комплекс был охарактеризован с помощью УФ- и ИК-спектromетрии, элементного анализа, термогравиметрии. Установлено, что комплекс содержит 8,9% ФК и 2,8 % C₆₀.

Экспериментально установлено, что комплекс не обладает цитостатическими свойствами (не влияет на клеточный цикл), не токсичен *in vitro* и лучше проникает в клетки с высоким уровнем экспрессии фолатных рецепторов по сравнению с клетками, у которых этот показатель низкий. Полученные данные свидетельствуют о перспективности комплекса ФК-ПВП-C₆₀ в качестве системы адресной доставки препаратов для лечения онкологических заболеваний.

Список литературы

- [1] Grebowski J., Litwinienko G. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2022. P. 114481.
[2] Ross J.F., Chaudhuri P.K., Ratnam M. // Cancer. 1994. V. 73. №. 9. P. 2432-2443.

Механохимическая активация оксида титана

Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.,
Никитин К.А., Смирнов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: prozorovda@mail.ru

В промышленности оксид титана может применяться в различных сферах, одной из которых является катализ. Для наибольшей активности катализаторов оксид титана должен обладать хорошими структурными характеристиками. Изменение структуры различных веществ может быть достигнуто различными способами, к которым относится механоактивация.

Механоактивация используется для улучшения диспергирования веществ, в результате чего может увеличиться величина площади удельной поверхности [1]. В работе для механоактивации оксида титана использовали планетарную мельницу типа 2-SL. Активация проводилась в течение 60 секунд при различных частотах вращения.

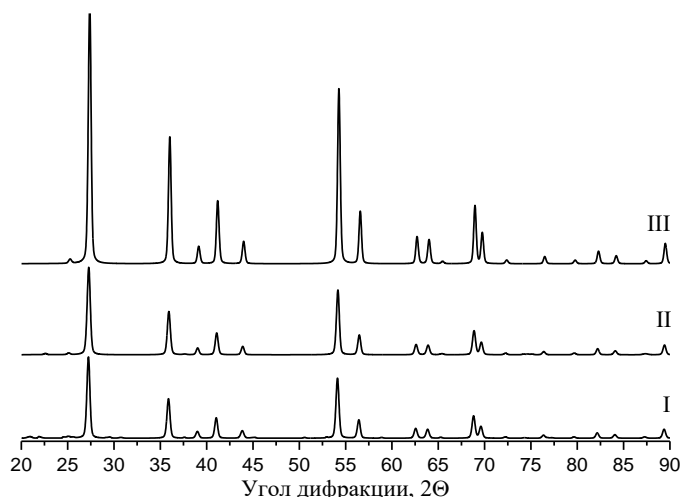


Рис. 1. Рентгенограммы оксида титана, при различных условиях механоактивации в мельнице планетарного типа: I – 60 секунд при 20 Гц; II – 60 секунд при 30 Гц; III – 60 секунд при 40 Гц.

В результате активации оксида титана в механоактиваторе планетарного типа наблюдается увеличение интенсивности пиков, что говорит о повышении кристалличности исследованных образцов. Кроме того, с увеличением частоты вращения происходит небольшое уменьшение межплоскостного расстояния.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2021-0010). Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2022 (№20-03-460-22).

Список литературы

[1] Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А. и др. // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. № 3. С. 439-448.

Исследование зависимости фазового состава бифазной биокерамики гидроксиапатит/трикальцийфосфат от условий синтеза

Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: samofalovpavel638@gmail.com

Ежегодно миллионы людей сталкиваются с костными дефектами, вызванными механическими травмами, опухолями и различными заболеваниями костной ткани, которые можно вылечить лишь с помощью врачебного вмешательства. В настоящее время продолжается поиск оптимального материала для использования в качестве костных имплантатов. Широкое использование имеют различные металлы (титан, алюминий, цирконий) из-за высокой прочности и химической инертности, тем не менее, они могут приводить к разрушению нативной костной ткани и не являются резорбируемыми. В связи с этим, большой интерес вызывает фосфатная биокерамика, которая обладает отличной биосовместимостью и способностью к резорбции. Одним из перспективных составов является бифазная керамика гидроксиапатит(ГАП)/трикальцийфосфат(ТКФ), так как оба вещества обладают отличной биосовместимостью и другими полезными свойствами. Порошки прекурсоров керамики ГАП/ТКФ были получены смешиванием растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в соотношениях Са/Р=1.33, 1.5 и 1,67 с варьированием рН и исходного соотношения Са/Р. Для получения керамики производился обжиг при 1000°C в течение часа.

В ходе работы были изучены состав и свойства бифазной керамики состава ГАП/ТКФ из порошков, синтезированных при заданных рН и t(°C) при фиксированном Са/Р(1,5) и при заданных рН и Са/Р с фиксированной температурой(60°C). Варьируемые в процессе синтеза параметры отражены в таблице 1. Для определения фазового состава керамики был проведен рентгенофазовый анализ (Таблица 1). Полученные порошки и образцы керамики были также исследованы методами динамического лазерного светорассеяния, растровой электронной микроскопии и термогравиметрии.

Таблица 1. Соотношение ГАП/ТКФ в смеси порошков после обжига, %.

Ca/P _{заданное}	рН	6,5	8,5	10,5
	1,33		ГАП: 0%	ГАП: 0%
		ТКФ: 100%	ТКФ: 100%	ТКФ: 100%
1,5		ГАП: 43%	ГАП: 100%	ГАП: 7%
		ТКФ: 57%	ТКФ: 0%	ТКФ: 93%
1,67		ГАП: 67%	ГАП: 100%	ГАП: 75%
		ТКФ: 33%	ТКФ: 0%	ТКФ: 25%

**Подбор концентрации депрессорной присадки для улучшения
низкотемпературных свойств моторного масла**

Сапрыгина А.В., Богданов И.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: avs303@tpu.ru

Моторные масла главным образом предназначены для снижения трения между движущимися деталями двигателей внутреннего сгорания. Для улучшения низкотемпературных свойств масел используют депрессорные присадки, позволяющие маслам сохранять текучесть при низких температурах.

В данной работе была произведена сравнительная оценка низкотемпературных свойств моторного масла при добавлении различных концентраций депрессорной присадки. В качестве образца для исследования было взято масло марки МOTO2T. Начальная температура застывания (Тз) моторного масла до добавления присадки, определенная экспериментальным путем, составила -7°C . Количество присадки, добавляемой в моторное масло, варьировалось от 0,5 до 2 мл на 100 мл масла для выявления концентрации присадки, оказывающей максимальное воздействие на Тз моторного масла.

В таблице 1 отражены результаты определения Тз моторного масла после добавления различных концентраций депрессорной присадки, согласно требованиям стандарта [1].

Таблица 1. Результаты эксперимента

Характеристика	Концентрация присадки		
	0,5 мл	1 мл	2 мл
Тз, $^{\circ}\text{C}$	-19	-15	-12
$\Delta\text{Тз}$, $^{\circ}\text{C}$	-12	-8	-5

Исходя из данных таблицы 1, можно сделать вывод, что при добавлении 0,5 мл присадки Тз моторного масла имеет наилучшее значение (снижение Тз составляет 12°C). Дальнейшее увеличение концентрации присадки приводит к снижению ее эффективности в отношении Тз.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости подбора наиболее эффективной концентрации присадки, что в первую очередь обусловлено составом масла. Кроме того, присадки являются высокомолекулярными соединениями и в высоких концентрациях не улучшают низкотемпературные показатели, а напротив ухудшают их легко кристаллизуясь.

Список литературы

[1] ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». М: Стандартинформ, 2006. 9 с.

**Интегрированный пьезофотокатализ электроформованного ПВДФ/ЦТАБ
путем двойного сбора видимого света и ультразвуковой энергии**

Селимов Д.А.¹, Рабаданова А.А.¹, Гюлахмедов Р.Р.¹, Шуайбов А.О.¹,
Абдурахманов М.Г.¹, Собола Д.С.^{1,2}, Часткова К.²,
Рамазанов Ш.М.³, Оруджев Ф.Ф.¹

¹*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

²*Брненский технологический университет, Чешская Республика*

³*Институт физики им. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия*

Email: daud-selimov@live.com

Технология разработки альтернативных экологически чистых источников энергии привлекает повышенный интерес исследователей к решению проблем, связанных с загрязнением окружающей среды. Среди загрязнителей водных источников органические красители представляют серьезную угрозу. В последнее время удаление загрязняющих веществ с помощью пьезокатализа, фотокатализа и пьезофотокатализа стало перспективной областью исследований для борьбы с ними.

Фотокатализ является многообещающим способом, использующий солнечную энергию для инициирования окислительно-восстановительных реакций для очистки вод. Однако быстрая рекомбинация зарядов подавляет фотокаталитическое применение. Пьезоэлектрические материалы являются решением для подавления тенденции рекомбинации зарядов. Пьезопотенциал, вызванный деформацией, пьезоактивного катализатора, способен индуцировать электрическое поле, которое, является эффективным средством для переноса электронов и дырок. Однако, использование в качестве катализаторов дисперсных наноматериалов, приводит к необходимости отделения воды от катализатора для повторного использования. В этом плане органико-неорганические полимерные сегнетоэлектрики имеют преимущества такие как химическая инертность, нетоксичность, биосовместимость и возможности изготовления их в виде пленок. Среди них ПВДФ (поливинилиденфторид) является идеальным кандидатом, в качестве пьезокатализатора. Исходя из этого, мы предлагаем гибкую нанокомпозитную пленку ПВДФ, модифицированную ЦТАБ (бромид цетилтриметиламмония). В этом исследовании была синтезирована композитная мембрана из нановолокон ПВДФ/ЦТАБ методом электропрядения. Было показано, что добавка ЦТАБ приводит к фотоочувствлению полимера. Впервые показано, что полимерная мембрана ПВДФ проявляет высокую фотокаталитическую активность при разложении органического красителя -метиленового синего (МС).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10091).

Эндометаллофуллерены лютеция: увеличение эффективности электродугового испарения

Сергеев А.А.^{1,2}, Титова А.В.^{1,2}, Седов В.П.¹, Орлова Д.Н.¹,
Шмелькова С.А.^{1,2}, Суясова М.В.^{1,3}

¹Курчатовский институт – ПИЯФ, Гатчина, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sashauchitsya@yandex.ru

Фуллерены рассматриваются в качестве перспективного материала для внедрения в фармацевтическую промышленность. Так фуллерены с атомами металла внутри, называемые эндометаллофуллеренами (ЭМФ), возможно использованы при разработке новых эффективных контрастных материалов, и при получении меченых фуллеренов и радиофармпрепаратов путём активации ядер эндо-атомов, облучённых нейтронами или протонами.

¹⁷⁷Lu представляет наибольший интерес среди других ЭМФ с радиоактивными изотопами, благодаря ядерно-физическим характеристикам. В ряде работ была обнаружена положительная динамика в терапии рака предстательной железы, т.к. достигается хороший радиотерапевтический эффект в сочетании с относительно низкой миелотоксичностью. Радионуклид, защищенный фуллереновым каркасом, не оказывает токсичное воздействие на организм, сохраняя ядерно-физические свойства.

Целью данной работы стал поиск параметров для повышения эффективности электродугового метода получения ЭМФ Lu и его дальнейший анализ. В данном исследовании для наполнения полых графитовых электродов использовались: оксид лютеция (Lu_2O_3) с порошкообразным графитом и пиролизат фталоцианина лютеция (LuC_{32}), Lu брался природного изотопного состава. Среднее содержание Lu в приготовленном электроде 1 ат. %. Электродуговое испарение проводилось при токах от 130 до 180 А. В результате была получена фуллеренсодержащая сажа, экстрагируемая N, N-диметилформамидом, с добавкой 0,2 % (об.) гидразин-гидрата. Полученный экстракт был проанализирован методами ИК-спектроскопии, по данным которого зафиксированы полосы поглощения: 582, 630, 1090, 1459, 1652 и 1710 см^{-1} , характерные для фуллеренов. Методом масс-спектрометрии обнаружены массы, свидетельствующие о наличии Lu@C_{60} , Lu@C_{74} , $\text{Lu}_2\text{@C}_{82}$ и др. и пустотелых фуллеренов C_{2n} (где $n = 30-61$). Установлено, что максимальной производительности можно добиться при использовании электрода, заполненного Lu_2O_3 и порошкообразным графитом при токах от 130 до 140 А. Полученные результаты обсуждаются.

**Изменение группового состава дизельного топлива
в результате безводородной переработки на цеолите**

Соснина Д.В., Алтынов А.А., Киргина М.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Email: dariasosna@mail.ru

В настоящее время на территории РФ наблюдается значительное увеличение потребления моторных топлив, в частности низкозастывающих дизельных топлив, используемых на активно развивающихся северных и арктических территориях. Наряду с возрастающим потреблением моторных топлив наблюдается ужесточение требований, предъявляемых к их качеству.

Ввиду этого актуальными становятся исследования по разработке новых процессов, позволяющих повысить глубину переработки нефти и улучшить качество товарных нефтепродуктов.

В данной работе был исследован процесс переработки прямогонной дизельной фракции (сДФ) на цеолитном катализаторе, реализованный на лабораторной каталитической установке.

Продукт переработки прямогонной дизельной фракции (пДФ), полученный в результате каталитической переработки, характеризуется значительным улучшением физико-химических и низкотемпературных свойств (ПТФ продукта ниже минус 70 °С), которое обусловлено изменением группового состава в процессе каталитической переработки (таблица 1).

Таблица 1. Групповой состав сырья и продукта переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе.

Массовая доля углеводородов, %	сДФ	пДФ
Парафиновые	74,1	49,9
Нафтеновые	8,6	9,8
Ароматические	17,3	40,3

Результаты, представленные в табл. 1 показывают, что в ходе каталитической переработки значительно снижается доля парафиновых углеводородов и увеличивается доля ароматических и нафтеных углеводородов.

Изменение группового состава в результате каталитической переработки обусловлено механизмом химических превращений, протекающих на цеолитных катализаторах. Крекинг длинноцепочечных парафинов приводит к образованию короткоцепочечных парафинов и олефинов, которые вступают в реакции перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов. Улучшение низкотемпературных свойств обусловлено образованием не только ароматических углеводородов, но и изопарафинов, которые застывают при более низких температурах, однако данное заключение требует дополнительных исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00095, <https://rscf.ru/project/21-73-00095/>.

«Твёрдый» углерод на основе борщевика Сосновского для натрий-ионных аккумуляторов

Султанова Я.В.¹, Лакиенко Г.П.¹, Бобылёва З.В.¹, Дрожжин О.А.¹,
Абакумов А.М.², Антипов Е.В.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
E-mail: yana.sultanova2016@yandex.ru

«Твёрдый» углерод является основным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов [1]. Термин «твёрдый» углерод используется для описания углеродного материала, который не графитизируется даже при температурах выше 3000°C. Данный материал показывает высокую ёмкость и стабильную циклируемость, обладает простотой синтеза и большим выбором прекурсоров, в том числе источником может служить растительная биомасса.

В данной работе в качестве источника «твёрдого» углерода использовали инвазивный вид – борщевик Сосновского, были проведены различные методы предобработки исходного сырья, изучено их влияние на состав, микроструктуру и электрохимические свойства «твёрдого» углерода как анодного материала.

Полученные материалы демонстрируют разрядную ёмкость выше 220 мАч г⁻¹, высокие значения кулоновской эффективности на первом цикле, достигающие 87%, и сохранение ёмкости 95% после 100 циклов заряда-разряда в натриевых полужелках.

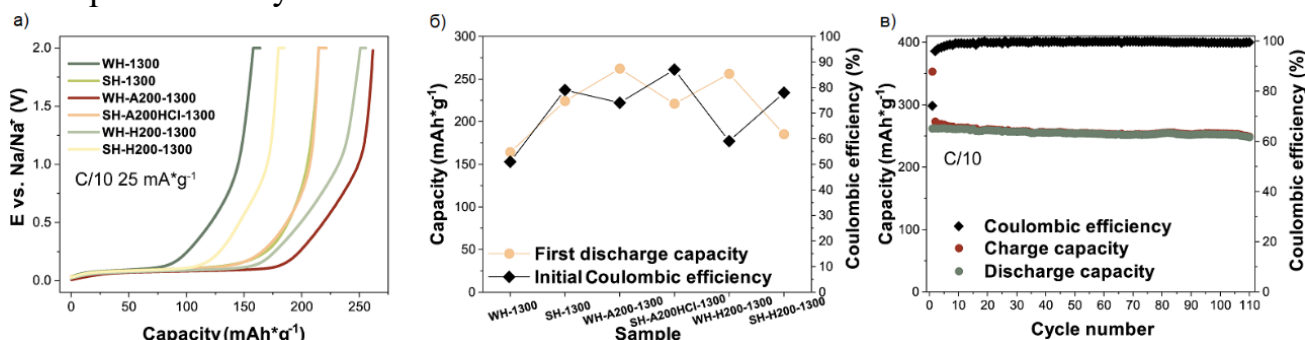


Рис. 1. Разрядные кривые (а), разрядные ёмкости на 1-м цикле и кулоновская эффективность электродов при плотности тока 0.1С (25 мАч/г) (б), зарядные, разрядные ёмкости, кулоновская эффективность для 100 циклов при плотности тока 0.1С (25 мАч/г) для образца WH-A200-1300 (в)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006).

Список литературы

[1]. Saurel D., Orayech B., Xiao B., et al. // Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1703268.

Влияние ингибитора процесса коагуляции асфальтенов на перекачиваемость нефти по трубопроводу

Тарасов В.Е., Кривцова К.Б.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: vet8@tpu.ru

На сегодняшний день в нефтяной отрасли остро встал вопрос борьбы с асфальтовыми отложениями. Авторами [1] рассмотрена возможность применения нативных нефтяных смол для ингибирования коагуляции асфальтенов.

Целью данной работы является изучение влияния ингибиторов коагуляции асфальтенов на основе нативных нефтяных смол на кинематическую вязкость нефти. В качестве объектов исследования выбрана легкая нефть м/р «Верхнесалатское» и средняя нефть м/р «Снежное».

В ходе исследования в образцы нефти было добавлено небольшое количество ингибитора, вязкость определялась через 24 часа (рис. 1).

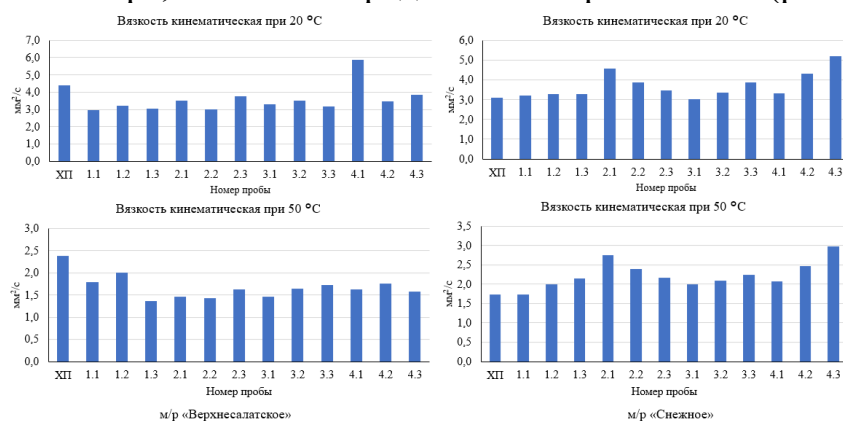


Рис.1. Кинематическая вязкость исходных нефтей и в смеси с ингибиторами.

При внесении ингибиторов в образцы нефти м/р «Верхнесалатское» наблюдается снижение вязкости на 19 % в результате изменения состава ССЕ, при котором вещество из сольватных оболочек переходит в объем нефти и препятствует структурированию парафинов. В случае нефти м/р «Снежное» вязкость возрастает на 12 %, что объясняется образованием прочных связей между слоями ССЕ, с увеличением массовой доли смол в составе нефти.

Таким образом ингибиторы процесса коагуляции асфальтенов на основе нативных нефтяных смол могут также использоваться в качестве добавки, упрощающей перекачку нефти за счет понижения ее вязкости.

Список литературы

[1] Тарасов В.Е., Кривцова К.Б. // Химия нефти и газа : Материалы XII Международной конференции. Томск: ФГБУН ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН, 2022. – С. 156-157.

О влиянии температуры ввода на депрессорные свойства нефтяных смол

Титаев К.М., Орлова А.М., Шафер С.Е.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: kmt5@tpu.ru

В наши дни поиск методик получения низкозастывающих дизельных топлив (ДТ) приобретает все большую актуальность.

Известно, что нефтяные смолы (A_n) являются природными депрессорами и позволяют ДТ оставаться подвижными при более низких температурах.

Однако, при оценке эффективности действия A_n как депрессора, не учитывается температура ввода смол в смесь. Целью данной работы является оценка влияния температуры ввода на депрессорные свойства нефтяных смол.

Объектом исследования в данной работе выступают: образец прямогонного ДТ, а также его смеси, полученные путём ввода смол при температурах 15 и 55 °С в различных концентрациях (табл. 1).

Температура помутнения (T_n), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (T_3) в работе определялись согласно [1–3].

Таблица 1. Низкотемпературные свойства смесей.

Свойство	ДТ	ДТ + A_n при температуре ввода, °С									
		15					55				
		Концентрация, % мас.					Концентрация, % мас.				
		0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05
T_n	0	0	0	0	0	0	-1	-2	-1	-2	-1
ПТФ	0	0	0	-2	-2	-3	-2	-3	-4	-2	-1
T_3	-8	-10	-11	-10	-12	-12	-15	-18	-20	-17	-21

Согласно результатам, представленным в таблице 1, температура ввода смол незначительно влияет на T_n ($\Delta 2$ °С) и ПТФ ($\Delta 2$ °С), но оказывает значимый эффект на T_3 ($\Delta 10$ °С).

Список литературы

[1] ГОСТ 5066-2018 «Межгосударственный стандарт. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания» <http://vsegost.com>, доступ свободный.

[2] ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» <http://vsegost.com>, доступ свободный.

[3] ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». <http://vsegost.com>, доступ свободный.

Использование циклодекстринов для фиксации активных веществ на поверхности целлюлозных материалов

Токарева А.А., Константинова З.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: tokareva087@yandex.ru

Актуальность проводимого исследования заключается в поиске путей направленного изменения характеристик целлюлозных текстильных материалов путем иммобилизации на их поверхности новых комплексных соединений типа «гость-хозяин» с заданными свойствами на основе макроциклических рецепторов и биологически активных молекул, содержащих активное вещество и обеспечивающих пролонгированный эффект модификации. Цель работы - синтез комплексных соединений β -циклодекстринов с биоактивными веществами на основе наносеребра в растворе и последовательное закрепление их на волокнистом материале.

Циклодекстрины - это макроциклы из олигосахаридов, которые состоят из нескольких молекул глюкозы, соединенные друг с другом α -1,4 гликозидными связями [1]. Молекулы CD представляют собой конические цилиндры, центр у таких «колец» гидрофобный, а наружная часть молекулы — гидрофильная. Самая важная характеристика CD - способность включать различные молекулы или их части в гидрофобную полость, образование комплексов включения приводит к появлению новых физико-химических и биологических свойств [2]. Для формирования комплекса включения, молекулы гостя должны иметь размер и форму, которая позволит им хотя бы частично размещаться в полости CD.

В результате проведенных исследований установлено образование комплексов β -циклодекстрина в водных растворах с активными веществами на основе наносеребра, обладающими бактерицидными свойствами. Проведены исследования по закреплению на целлюлозосодержащем волокне наночастиц серебра в полости β -циклодекстрина по принципу «гость-хозяин». Доказана прочность фиксации частиц серебра на волокне и бактерицидность полученного материала. Разработана методика получения комплексных соединений на основе β -циклодекстрина, которые, после нанесения на волокно наиболее эффективно обеспечат его защиту от патогенной флоры, и по возможности придадут волокну антибактериальные характеристики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ Департамента экономического развития и торговли Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370012

Список литературы

- [1] Циклодекстрины. Итоги науки и техники, Т. 20. М.:ВИНИТИ, 1988, 180с.
[2] Szejtli J. // Chemical Review. 1998. V.98. № 5. P. 1743–1754.

Методика модификации цеолитного катализатора раствором соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Торчакова О.М., Богданов И.А., Киргина М.В.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: torchakova05@gmail.com

Производство качественных моторных топлив с улучшенными физико-химическими, эксплуатационными и экологическими свойствами является актуальной задачей для всех НПЗ. Большую долю процессов в нефтепереработке составляют каталитические процессы. Разработка и подбор катализатора для конкретного каталитического процесса является отдельной научной задачей, решение которой, как правило, базируется на эмпирических методах. Цель данной работы заключалась в модификации цеолитного катализатора с помощью соли нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) для улучшения каталитической активности и селективности по отношению к получению углеводородов, входящих в состав моторных топлив.

Модифицирование катализатора различными добавками является эффективным способом изменения его селективности и активности. Для введения активной добавки в структуру катализатора используют различные методы: соосаждение, пропитку, ионный обмен, сплавление, механохимическое смешение. Согласно проведенному литературному обзору, установлено, что метод пропитки является наиболее эффективным. В данной работе исходный цеолитный катализатор пропитывали раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующей сушкой и прокаливанием с целью улучшения каталитической активности и селективности. Ионы Ni^{2+} адсорбируются на поверхности катализатора, адсорбированные компоненты в процессе сушки переходят в промежуточные формы, которые с последующим прокаливанием переходят в активный компонент.

В качестве исходного катализатора для модификации был использован промышленный цеолитный катализатор типа ZSM-5, марки КН-30 с массовой долей цеолита не менее 80 %, насыпной плотностью 0,60-0,86 г/см³, удельной поверхностью не менее 300 м²/г, массовыми долями в порошке цеолита: SiO_2 90,0-97,6 %; Al_2O_3 1,4-2,7 %; Na_2O не более 0,1 %; Fe_2O_3 0,35-1,25 %. Катализатор представлен в виде гранул диаметром 3,0-4,3 мм.

Для модифицирования исходный катализатор был измельчен и отсортирован по размеру частиц, отбиралась фракция размером 0,5-1,0 мм². Пропитка осуществлялась раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 1 % мас. в соотношении 25,5 мл раствора на 15,0 г исходного цеолита при постоянном перемешивании в течение 5 ч, с последующей сушкой при температуре 80 °С в течение 2 ч и прокаливанием при температуре 350 °С в течение 4 ч. Таким образом, методом пропитки был получен никельсодержащий цеолитный катализатор. В дальнейшем эффективность катализатора будет исследована на лабораторной каталитической установке при переработке углеводородного сырья.

Изучение реакции альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона в присутствии основных катализаторов

Точилин Н.В., Керенцева А.В., Галеева Ю.Е., Виноградов Н.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: to4ilin.nickolai@yandex.ru

Истощение традиционных источников сырья нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также ужесточение экологических требований к производству и продукции, заставляет человечество искать пути получения химических соединений из биовозобновляемого сырья.

При переработке древесной биомассы образуются соединения, содержащие карбонильные группы, а значит способные вступать, в частности, в реакции альдольной конденсации. В данной работе изучается реакция между фурфуролом и циклогексаноном (рис. 1) в присутствии оксидов металлов – Al_2O_3 , MgO , ZnO , реконструированных двойных гидроксидов состава Mg-Al , Zn-Al , Ba-Al .

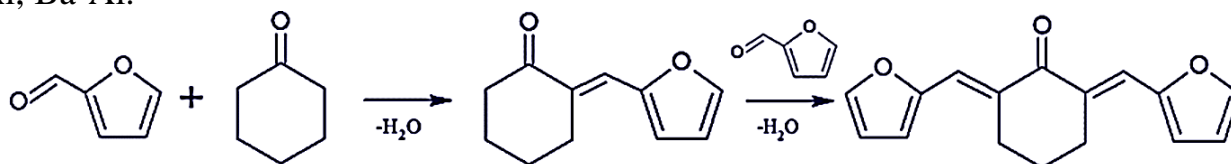


Рис. 1. Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона

Конверсия исходных реагентов в присутствии катализаторов разного состава приведена на рисунке 2.

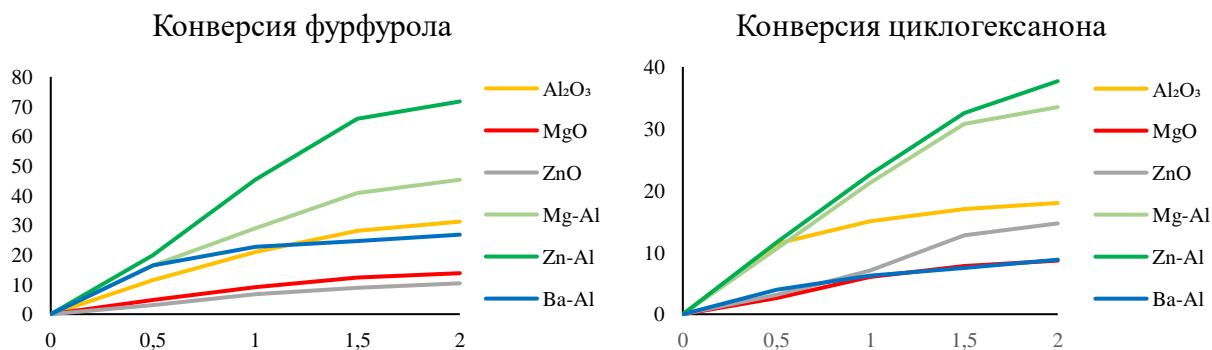


Рис. 2. Конверсия исходных реагентов

Полученные соединения могут быть использованы как компонент реактивного топлива, высокооктановая добавка, сырьё для производства дизельного топлива.

Формирование наноразмерных цинксодержащих антибактериальных покрытий на текстильных материалах методом печати

Трегубов А.В., Ерзунов К.А., Одинцова О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

E-mail: erzunovk@mail.ru

В настоящее время все больше растет спрос на текстильные материалы с заданными функциональными и многофункциональными свойствами. В частности, в областях атомной энергетики, космических станциях, военных частях требуются текстильные материалы с нанесенными покрытиями, которые бы полностью обеспечивали защиту от различных химических и биологических загрязнителей. Перспективными модификаторами могут служить наноразмерные препараты на основе переходных металлов и их оксидов.

Целью исследования является получение наноразмерных цинксодержащих препаратов и их нанесение на текстильные материалы методом печати для придания ткани новых функциональных свойств. Технологию печати использовали для достижения большей равномерности покрытия на поверхности ткани.

Для получения наночастиц цинка в качестве прекурсоров использовали хлорид цинка, а также ацетат цинка. Процесс синтеза проводили при постоянном перемешивании с добавлением осадителей гидроксида натрия и этилового спирта. Размер частиц, полученных из ацетата цинка, составил порядка 90 нм, для наночастиц из хлорида цинка – 70-80 нм.

Технология нанесения частиц включала печать композиции, содержащей наноразмерные препараты, а также загуститель метилцеллюлозу, через сетчатый шаблон, контактную сушку при 90-100⁰С и термофиксацию при 140-150⁰С в течение 3 минут.

Проведено исследование антибактериальных свойств отделанных тканей методом дисков по отношению к кишечной палочке и золотистому стафилококку. Показано, что образцы с нанесенным функциональным покрытием не подвергаются воздействию бактерий. Достигнутый эффект не ослабевает после стирки.

Изучены самоочищающиеся и УФ-защитные свойства полученных материалов. Для исследования фотоактивных свойств покрытий проводили их облучение УФ-светом с длиной волны 270 нм и 365 нм. Сравнительную оценку проводили по изменению окраски пятна красителя, нанесенного на обработанную и необработанную ткань. Установлено, что скорость обесцвечивания красителя для материала с покрытием гораздо выше при облучении светом с длиной волны 365 нм. При облучении более жестким ультрафиолетом наблюдается сохранение интенсивности окраски.

Изучение сорбции слоистых двойных гидроксидов на основе магния и алюминия

Фадеев В.В., Тронов. А.П., Толчев А.В.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: vladislav_fadeev98@mail.ru

Целью данной работы является получение высокопористых материалов на основе слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, как перспективных сорбентов.

Синтез проводили по двум разным методикам осаждения – низкого и высокого насыщения смеси. Эти методы отличаются друг от друга мольными соотношениями добавляемых реагентов, концентрацией и природой щелочного агента, в котором происходит осаждение, временем полного осаждения и "старения", температурой. Полученные образцы были исследованы методами термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, рентгеновской дифрактометрии, электронно-растровой микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, инфракрасной спектроскопии.

На рисунке 1 приведены кривые изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение мезопор и микропор для всех полученных образцов. Предполагается, что наименьшие результаты поровых характеристик в методике высокого насыщения связаны с большой скоростью зародышеобразования, при которой поверхностно-активные частицы не успевают полностью сформироваться, и на их поверхности уже образуются новые продукты реакции.

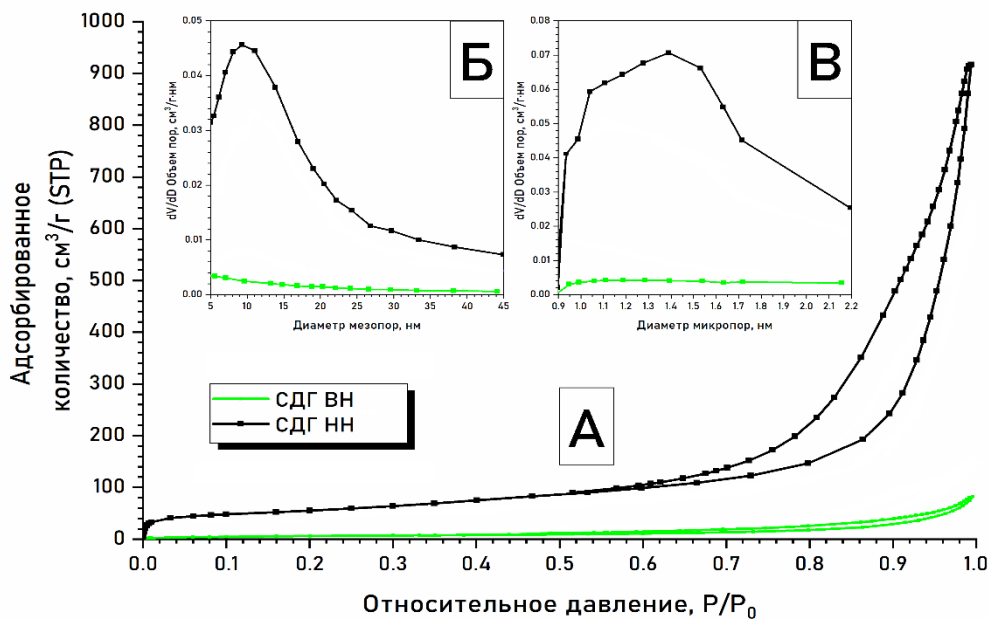


Рис. 1. Кривые: (А) изотермы адсорбции-десорбции азота, (Б) распределения мезопор и (В) микропор по размерам образцов, полученных методами высокого и низкого насыщения

Определение альфа-излучателей в образцах твердых радиоактивных отходов приповерхностного хранилища АО ЧМЗ

Фомин А.В., Семенищев В.С., Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Наливайко К.А.

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: Andreska7734@gmail.com

В настоящее время ожидают кондиционирования твердые радиоактивные отходы (ТРО), находящиеся в приповерхностных хранилищах АО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов). Для реализации проекта кондиционирования отходов требуется их паспортизация по радионуклидному составу и удельной активности. В августе 2022 года было отобрано 28 проб ТРО с приповерхностного хранилища. По результатам γ -спектрометрии было определено, что радионуклидный состав образцов ТРО преимущественно представлен ^{226}Ra (до 100 кБк/кг) и его дочерними короткоживущими продуктами распада, однако встречаются образцы, с преимущественным содержанием ^{238}U в равновесии с ^{234}Th , ^{234}Pa (до 30 кБк/кг) и ^{210}Pb (70 кБк/кг). Анализ суммарной удельной α - и β -активности проб показал, что суммарные α -активности проб находятся в диапазоне от 1,2 до 1250 кБк/кг, а суммарные β -активности – от 1,1 до 560 кБк/кг. При этом вопреки ожиданиям в большинстве проб суммарная α -активность существенно превышала суммарную β -активность (до 3,5 раз), что указывает на наличие в пробах α -излучающих радионуклидов, которые не определяются методом γ -спектрометрии.

Для уточнения радионуклидного состава отходов были проведены дополнительные α -спектрометрические измерения. Навески проб массой 1,5 г выщелачивали 20 мл 3М азотной кислоты, фильтровали и нейтрализовали аммиаком до $\text{pH} = 6 - 7$. Из полученного раствора проводили сорбцию на тонкослойном сорбенте $\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$ и измеряли сорбент на α -спектрометре. Было установлено наличие в пробах радионуклидов ^{230}Th и ^{210}Po , которые практически не имеют γ -излучения.

Поскольку находящийся в ТРО уран потенциально может представлять коммерческую ценность при его извлечении, было интересно определить его изотопный состав. Пробы ТРО выщелачивали серной кислотой либо карбонатом натрия, после чего из полученных растворов сорбировали уран на анионите АМП для очистки от мешающих α -излучателей. Десорбцию урана с АМП осуществляли раствором нитрата аммония, после чего из полученного раствора электролизом осаждали уран на стальной диск и измеряли на α -спектрометре. Было определено, что в ТРО присутствует как природный (коммерчески интересен), так и обедненный (не интересен) уран. Таким образом, для извлечения урана потребуются картирование хранилища по изотопному составу урана и удельной активности ТРО.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846, <https://rscf.ru/project/22-29-00846/>

**Исследование ионного сшивания альгината
методом жидкостной спектроскопии ЯМР**

Форысенкова А.А.¹, Иванова В.А.²

¹*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
E-mail: aforysenkova@gmail.com*

В биомедицинском материаловедении существует проблема создания антиадгезивных материалов с контролируемой скоростью биорезорбции. Применяемые в хирургической практике гели на основе полисахаридов (гиалуроновой кислоты, метилцеллюлозы) имеют свойство рассасываться быстрее, чем происходит заживление тканей. В случае альгинатных гелей возможно предотвращение слишком быстрого их рассасывания путем ионного сшивания, однако в этом случае сшитые ионами металлов альгинатные гели теряют способность к биорезорбции, а также увеличивается жесткость, что приводит к травмированию мягких тканей.

В данной работе исследовано сшивание альгината биоактивными ионами Ca(II), Sr(II), Zn(II) методом жидкостной спектроскопии ЯМР (растворитель D₂O). Для образцов были получены одномерные спектры на ядрах ¹H (частота 500 МГц) с увеличенной релаксационной задержкой 5 с и длительным накоплением (256 сканирований).

Для каждого иона регистрировали спектры с различными концентрациями и по изменениям спектра (химические сдвиги сигналов, снижение разрешенности спектров) делали вывод о полноте протекания реакции сшивания. Показано, что ионы Ca(II), Sr(II), Zn(II) в одинаковых концентрациях сшивают альгинат в различной степени. Наибольшее сшивающее действие оказывают ионы Zn(II): даже при малых концентрациях были получены неразрешенные спектры ЯМР. В образцах, сшитых ионами Ca(II) и Sr(II), изменение спектры остаются разрешенными в широком диапазоне концентраций ионов, при этом реакция сшивания подтверждается изменением химических сдвигов сигналов. Для образцов, сшитых Sr(II), полнота сшивания достигается при несколько меньших концентрациях: спектр остается стабильным при повышении концентрации стронция в растворе альгината.

Подобраны сшивающие ионы (Ca(II) и Sr(II)) и их предельные концентрации в растворе альгината, которые обеспечивают оптимальную степень сшивания. Результаты будут использованы для создания биорезорбируемых материалов с заданными свойствами для применения в хирургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Проект №22-23-00278)

Исследование влияния типа цеолитной добавки на процесс совместной гидроизомеризации прямогонной дизельной фракции и триглицеридного сырья

Цилимбаева Е.А.¹, Виноградов Н.А.¹, Глотов А.П.², Вутолкина А.В.²,
Пимерзин А.А.^{1,2,3}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²Московский государственный университет, Москва, Россия

³Газпромнефть – Промышленные Инновации, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: miss.ardakova@gmail.com

В настоящее время перспективным направлением развития нефтепереработки является вовлечение в процессы биовозобновляемого сырья. В качестве такого сырья эффективно использовать растительные непищевые масла, которые состоят преимущественно из триглицеридов жирных кислот (олеиновой, линолевой, стеариновой и др.). Для производства из масел компонентов топлив их необходимо подвергнуть гидродеоксигенации с последующей гидроизомеризацией, поскольку большая доля образующихся линейных алканов негативно сказывается на низкотемпературных характеристиках топлив.

Катализаторами гидроизомеризации выступают бифункциональные системы с использованием сульфидной активной фазы металлов Ni и Mo, нанесенной на кислотный носитель. Чем больше кислотных активных центров на поверхности носителя, тем больше протекают реакции изомеризации и крекинга парафинов. Для увеличения кислотности классического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ предлагается использовать цеолитные добавки различных типов (USY, ZSM-5, ZSM-23 и Beta) с различными силикатными модулями.

В результате работы была синтезирована серия цеолитсодержащих носителей с 10 % мас. добавки. Носители пропитывали по влагоемкости, затем сушили и загружали в проточный микрореактор лабораторной установки. В качестве сырья использовалась смесь прямогонной дизельной фракции и 15 % мас. неочищенного рапсового масла. Все образцы носителей и катализаторов исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH_3 , РФА и ПЭМ.

Полученные жидкие продукты исследовались методами ГХМС и газовой хроматографии для определения количественного содержания линейных и изомерных структур. В результате исследования было изучено влияние типа цеолитной добавки, а также изменения силикатного модуля некоторых типов цеолитов, на процесс совместной гидроизомеризации нефтяного и триглицеридного сырья.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-79-10140).

Получение, изучение строения и биоактивности молекулярных конъюгатов *L*-аскорбиновой кислоты

Комолева В.А., Третьякова В.А., Черепанов И.С.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

E-mail: cherchem@mail.ru

В последние несколько лет существенно возрос интерес к изучению молекулярных комплексов *L*-аскорбиновой кислоты с различными биоактивными веществами, в частности, с катехинами, антоцианами, фосфатидилхолином, протеинами, углеводами, природными карбоновыми кислотами; описаны комплексы внедрения с ксилоглюканом и циклодекстрином. Образующиеся конъюгаты проявляют широкий спектр биологической активности при введении в фармпрепараты, пищевые системы, косметические препараты и др. [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования процессов образования и строения продуктов взаимодействия *L*-аскорбиновой кислоты с кислород-(изомальтит - эквимольная смесь 1-*O*- α -*D*-глюкопиранозил-*D*-маннита и 6-*O*- α -*D*-глюкопиранозил-*D*-сорбита) и азот-(*n*-аминоацетанилид) содержащими биоактивными компонентами.

Получение целевых продуктов проводили термостатированием водно-этанольных растворов, содержащих эквимольные (0.001 моль) количества компонентов (50 °С, 1 час) с последующим удалением растворителя в течение 24 часов. Очистку и выделение конечных продуктов выполняли промывкой твердых фаз четыреххлористым углеродом, безводным эфиром и его смесями с этанолом. Динамику процессов контролировали методом электронной спектроскопии, индивидуальность и строение конъюгатов подтверждали определением температур плавления, данными элементного анализа и отнесением полос поглощения в колебательных спектрах пропускания и диффузионного отражения в средней и ближней ИК-областях.

На основании полученных экспериментальных данных показано, что в системе *L*-аскорбиновая кислота – изомальтит образуется молекулярный комплекс за счет формирования Н-связей между ОН-группами ендиольного фрагмента кислоты и вторичными гидроксильными группами ациклической формы спирта. Из *L*-аскорбиновая кислота – *n*-аминоацетанилид выделен продукт сокристаллизации, образующийся посредством нековалентного взаимодействия С=О-группы лактонного цикла с N-H-фрагментом ариламина. Комплексная оценка биоактивности выделенных продуктов показала перспективность их применения в качестве стабилизирующих антиокислительных добавок.

Список литературы

[1] Zhang H., Zeng H., Li M., *et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 7998.

**Механическая и термоокислительная стабильность
полиалкилметакрилатов, полученных методом обратимой передачи цепи**

Шанвар С., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: Sameehshanwar.1995@gmail.com

Полимеры широко применяются в качестве депрессорных или вязкостных компонентов для нефти и нефтепродуктов. В рабочем режиме двигателя в зависимости от нагрузки и внешних факторов высокомолекулярные соединения эффективно деструктируют с образованием как газообразных низкомолекулярных продуктов, так и труднорастворимого нагара [1]. В этой связи в процессе эксплуатации нефтепродуктов с введенными полимерными присадками особое внимание уделяется механической, термической и термоокислительной деструкции макромолекул, а разработка полимеров, стабильных к указанным видам деструкции, является весьма актуальной задачей нефтеперерабатывающей отрасли [2].

В представленной работе проведен синтез полиалкилметакрилатов (ПАМА), содержащих эфирные фрагменты C₁-C₁₈, как путем традиционной радикальной полимеризации, так и методом обратимой передачи цепи в присутствии 2-пропил-2-цианодитиобензоата (ПТБ). Анализ кинетики полимеризации, молекулярно-массовых характеристик полимеров и их концевых групп методом MALDI-TOF однозначно свидетельствует о реализации контролируемой полимеризации в присутствии ПТБ. Предлагаемый метод обладает такими важными преимуществами, как простота осуществления процесса и возможность синтеза присадок с четко заданными молекулярными массами и полидисперсностью.

Стабильность ПАМА, полученных в условиях обратимой передачи цепи, была оценена методом ТГА, а также путем анализа данных термоокислительной и механической деструкции. На примере ПАМА различной природы показано, что скорость разложения полимеров в присутствии кислорода воздуха, энергия активации термоокислительной деструкции определяются строением полимеров, их исходными молекулярно-массовыми характеристиками, а также наличием концевых групп (дитиоэфирного фрагмента, двойных связей, кислородсодержащих радикалов). Выявлено, что низкомолекулярные полимеры, содержащие дитиоэфирные концевые фрагменты также характеризуются более высокой стабильностью к термической и механической деструкции.

Список литературы

- [1] Krupa I., Luyt A.S. // Polymer degradation and stability. 2001. V. 72. №3. P. 505-508.
[2] Oishi E., Takamura M., Takahashi T. // Polymers. 2021. V. 13. №33. 4169.

**Усиление эффекта действия депрессорных присадок
добавлением нефтяных смол**

Шафер С.Е., Орлова А.М., Титаев К.М.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: ses17@tpu.ru

Данные, представленные в [1, 2] с 2017 г. по 2021 г., демонстрируют увеличение объемов производства и потребления дизельного топлива (ДТ), в том числе низкозастывающего ДТ. Наиболее выгодным с экономической и технологической точки зрения способом получения низкозастывающего ДТ является добавление депрессорных присадок (депрессоров), на эффективность действия которых влияет добавление спиртобензольных смол (Сб). Температура помутнения (Тп), температура застывания (Тз) определялись по методикам, представленным в [3, 4].

Таблица 1. Влияние добавочных концентраций нефтяной спиртобензольной смолы на низкотемпературные свойства смеси ДТ/депрессор

Образец	Тп, °С	Δ Тп, °С	Тз, °С	Δ Тз, °С
ДТ		-1,0		-15
ДТ + Сб (0,005 % мас.)	-4,0	3,0	-18,5	3,5
ДТ + Сб (0,01 % мас.)	-1,0	0,0	-20,0	5,0
ДТ + Сб (0,025 % масю)	-2,5	1,5	-17,0	2,0
ДТ + G	-2,0	1,0	-37,0	22,0
ДТ + Сб (0,005 % мас.) + G	+1,0	2,0	-39,0	24,0
ДТ + Сб (0,01 % мас.) + G	-1,5	0,5	-33,0	18,0
ДТ + Сб (0,025 % мас.) + G	-3,0	2,0	-27,0	12,0

Согласно данным, представленным в Таблице 1, добавление смол к прямогонному ДТ улучшает его Тп и Тз, наилучший эффект оказывает добавление Сб в концентрации 0,005% мас. Добавление присадки G к прямогонному ДТ также улучшает Тп и Тз. Наиболее явное улучшение свойств ДТ можно получить при добавлении G и Сб в концентрации 0,025 % мас.

Список литературы

- [1] Росстат: федеральная служба государственной статистики: <https://rosstat.gov.ru>
- [2] Министерство энергетики РФ: <https://minenergo.gov.ru>
- [3] ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» <http://docs.cntd.ru>.
- [4] ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» <http://docs.cntd.ru>.

Полимерные нанокомпозиты полититаноксида, легированного наночастицами Ag или Au, как гетерогенные фотокатализаторы разложения органических загрязнителей воды

Шелудько П.Н., Саломатина Е.В., Буланов Е.Н., Смирнова Л.А.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: sheludko2014@yandex.ru*

В настоящее время TiO_2 анатазного типа рассматривается как наиболее эффективный и экологически чистый гетерогенный фотокатализатор в реакциях разложения органических загрязнителей воды и воздуха (фенолов и др.), многих бактерий при действии УФ-света. Усилить фотокаталитические свойства оксида и обеспечить его активность в условиях воздействия видимого света можно благодаря иммобилизации на поверхности TiO_2 наночастиц (НЧ) благородных металлов.

При разработке новых типов фотокаталитически активных материалов необходимо определить их оптимальную концентрацию в системе, которая обеспечивает максимальное разложение органических загрязнителей при минимальном содержании фотокатализатора. В связи с этим целью работы является синтез органо-неорганических нанокомпозитов (НК), содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО), модифицированный НЧ Au или Ag, и оптимизация условий проведения фотокаталитического разложения загрязнителя воды в присутствии полученных материалов в нескольких циклах использования. НК были получены на основе тетраизопропоксида титана и монометакрилата этиленгликоля при мольном соотношении компонентов 1:4. НЧ Au или Ag формировали в полимерной матрице НК при УФ-восстановлении AgNO_3 или HAuCl_4 , введенных в мономерную смесь на стадии смешивания компонентов. Установлено, что в процессе синтеза формируется ПТО в виде НЧ размером 6-8 нм, который имеет структуру, близкую к анатазной. Средний размер НЧ металлов составляет 15 и 9 нм для Au и Ag, соответственно. При УФ-воздействии на материалы происходит одноэлектронный переход $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, что подтверждает их способность проявлять фотокаталитические свойства. Последние были исследованы при разложении метиленового оранжевого (МО) в водном растворе (0.005 масс.%). Выявлена повышенная активность материалов, содержащих наночастицы металлов по сравнению с НК, содержащих только ПТО. Так глубина разложения МО в первом случае составляла 84 – 90 %, а во втором – лишь 60%. Установлено оптимальное содержание фотокатализатора в системе ~ 1 г/л. Фотокаталитическая активность материалов сохраняется в нескольких циклах использования. На примере разложения фенола и его производных показана фотокаталитическая активность материалов, содержащих наноструктурированный ПТО, легированный наночастицами золота и серебра, при действии видимого света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (номер гранта МК-2195.2021.1.3).

Получение магнитных целлюлозных волокон

Шмелькова С.А.^{1,2}, Седов В.П.¹, Орлова Д.Н.¹, Сергеев А.А.^{1,2}, Суясова М.В.^{1,3}

¹Курчатовский институт – ПИЯФ, Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: *shmelkova.sabina@gmail.com*

Целлюлоза – наиболее распространенный биополимер в природе. В последнее время большое внимание уделяется наноккомпозитам целлюлозы, благодаря их уникальной структуре [1]. Одним из перспективных объектов исследования является магнитовосприимчивая целлюлоза. Модификация целлюлозных волокон магнитными частицами предполагает ряд преимуществ, к примеру, позволит обеспечить возможность манипулирования ориентацией и флокуляцией взвешенных волокон после приложения магнитного поля. Кроме того, модифицированная магнитовосприимчивая целлюлоза может использоваться при производстве магнитной бумаги для кодирования и хранения информации, мультитепачи и магнитной защиты [2]. Модифицированную целлюлозу можно получить методом загрузки просвета с использованием отбеленной микрокристаллической целлюлозы и наночастиц феррита кобальта (CoFe_2O_4) [2]. Целью данной работы является получение магнитовосприимчивой целлюлозы с использованием разных магнитных соединений, таких как феррит кобальта, магнетит, ферромагнитная жидкость (ФМЖ) и сажа, содержащая эндометаллофуллерены железа вида $\text{Fe}@C_{2n}$ (где $n=30\div 60$), проэкстрагированная диметилформамидом с добавкой гидразин гидрата. Магнитные волокна были получены двумя способами: методом загрузки просвета и синтезом *in situ*. Способом загрузки просвета магнитные наночастицы феррита/сажи были введены внутрь просвета волокон с помощью процесса физического осаждения. Синтез частиц ФМЖ был выполнен *in situ* внутри целлюлозной матрицы. В полученных образцах методом ИК-спектроскопии было установлено наличие полос поглощения, характерных для целлюлозы при 1053 см^{-1} , 1160 см^{-1} , 1375 см^{-1} , 1430 см^{-1} , 1515 см^{-1} , 1652 см^{-1} , а также полос, характеризующих связь металл-кислород: 441 см^{-1} , 524 см^{-1} . В качестве эталонного образца использовался образец микрокристаллической целлюлозы с ферритом кобальта. Результаты экспериментов по идентификации образца с целлюлозой и эндометаллофуллереном железа обсуждаются.

Список литературы

[1] Alavi M. // e-Polymers. 2019. P.1-7.

[2]. Sánchez J., Quintana G., Herrera A. // Tappi Journal. 2021. V. 20. №6. P. 393-403.

Влияние СВЧ излучения на взаимодействие крахмала с терефталевой кислотой

Протопопов А.В., Шумилова Е.Ю.
Алтайский государственный технический
университет им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров крахмала с терефталевой кислотой в поле СВЧ при температурах 80, 100 и 120°C. Синтез проводили путем выдерживания смеси терефталевой кислоты и крахмала в воде в присутствии катализатора в микроволновом поле при разной продолжительности процесса. Впоследствии для полученных продуктов определяли степень замещения.

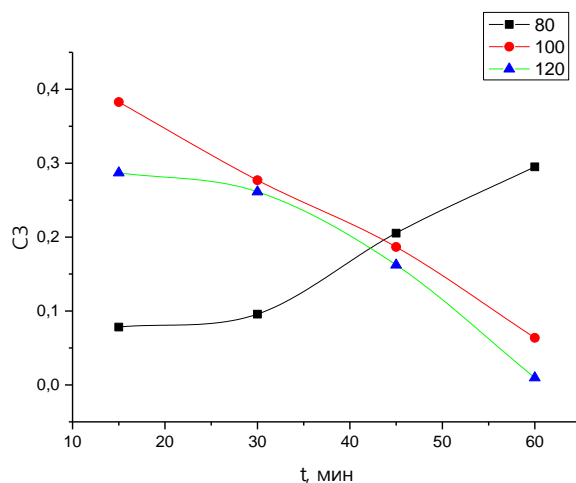


Рис. 1. Степень замещения терефталатов крахмала

При проведении процесса при температурах 80°C наблюдается возрастание степени замещения с увеличением продолжительности выдержки образца. При более высоких температурах на начальном периоде выдержки наблюдается более высокая степень замещения, однако впоследствии при увеличении продолжительности выдержки происходит ее снижение, при этом увеличение температуры отрицательно сказывается на взаимодействии крахмала с терефталевой кислотой. Увеличение температуры в данных условиях проведения синтеза приводит к деструкции крахмала до сахаридов и их распаду.

Полученные сложные эфиры крахмала были исследованы методом ИК-спектроскопии. Как свидетельствуют приведенные ИК-спектры, в продуктах взаимодействия крахмала наблюдаются полосы поглощения в области 1730 см⁻¹ и 1280 см⁻¹ ответственные за колебания сложноэфирной связи. Характерные две полосы поглощения в области 2650 см⁻¹ и 2550 см⁻¹, отвечающие за колебания карбоксильной группы, говорят о том, что реакция протекает только по одной карбоксильной группе.

Комплексообразование Au³⁺ с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата в водном растворе

Яруллин Д.Н., Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Куранова Н.Н.
 Ивановский государственный химико-технологический университет,
 Иваново, Россия
 E-mail: yarullin_dn@isuct.ru

В настоящее время комплексы золота(I) и золота(III) считаются многообещающими препаратами для лечения бактериальных инфекций и онкологических заболеваний, соответственно. Представляет интерес расширить область возможного применения соединений золота(III) и на терапию заболеваний, вызванных патогенными микроорганизмами. Первым шагом на пути к разработке новых антибактериальных средств, основанных на комплексах Au³⁺ является изучение их устойчивости в водном растворе. В настоящей работе сообщаются результаты исследования комплексообразования золота(III) с пятью гидразонами, производными известного биологически активного соединения, пиридоксаль-5-фосфата (одной из альдегидных форм витамина B₆). Комплексообразование в водном растворе подтверждается данными масс-спектрометрии и флуоресцентной спектроскопии.

Состав образующихся комплексов и их константы устойчивости определены методом спектрофотометрического титрования (табл.).

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов золота(III) с гидразонами, производными пиридоксаль-5-фосфата при T = 298.2 K, I ~ 0

Гидразон ¹	PLP-INH	PLP-F2H	PLP-F3H	PLP-T2H	PLP-T3H
log β (AuL)	11.2±0.5	12.4±0.9	12.0±0.5	13.1±0.8	12.5±1.0
log β (AuHL)	17.8±0.8	18.5±0.6	18.6±0.6	20.3±0.6	18.4±0.3
log β (AuH ₂ L)	23.7±±0.9	24.1±0.7	24.7±0.7	26.0±0.5	24.2±0.2
log K _{a1}	6.6±0.9	6.1±1.1	6.6±0.8	7.2±1.0	5.9±1.0
log K _{a2}	5.9±1.2	5.6±0.9	6.1±0.9	5.7±0.8	5.8±0.4
log K _{f1}	6.4±0.9	7.1±0.6	7.2±0.6	8.8±0.6	6.9±1.0
log K _{f2}	4.1±0.9	4.4±0.7	5.0±0.8	6.2±0.7	4.9±0.4

¹Гидразоны, производные пиридоксаль-5-фосфата (PLP) и изониазида (INH), 2-фууроилгидразида (F2H), 2-метил-3-фууроилгидразида (F3H), тиофен-2-карбогидразида (T2H), тиофен-3-карбогидразида (T3H)

Комплексы достаточно устойчивы при физиологических значениях pH, как показывают диаграммы распределения. Результаты работы будут полезны в будущих исследованиях взаимодействия комплексов золота(III) с биомакромолекулами.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009>).

РАБОТЫ УЧАЩИХСЯ ШКОЛ

Новый подход к созданию скаффолдов на основе рыбного коллагена

Артеменко К.Р.¹, Гущина К.С.²

¹Школа №44, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: cherri2010@inbox.ru

Актуальной задачей современной медицины является восстановление поврежденных тканей. Для решения данной задачи требуется создание клеточных матриц – скаффолдов [1]. Задачей химии является синтез материалов – прекурсоров скаффолдов, представляющих собой упругие гидрогели, что может быть достигнуто за счет формирования сшитой трехмерной структуры при синтезе сополимера. Наиболее перспективными с точки зрения скаффолд-технологий являются коллаген и его сополимеры. Были синтезированы привитые сополимеры рыбного коллагена и полиметилметакрилата в присутствии трибутилборана и трибутилборана совместно с *n*-хиноном. Биосовместимость и биоразлагаемость позволяет использовать рыбный коллаген в регенеративной медицине. Для улучшения его механических характеристик, его модифицируют с помощью химической прививки цепей синтетического полимера. Трибутилборан принимает участие во всех элементарных стадиях полимеризации, что позволяет получать сополимер трехмерной структуры. Синтез сополимеров рыбного коллагена и полиметилметакрилата осуществляли в две стадии: 1) борирование коллагена алкилбораном (“grafting from”) [3]; 2) привитая полимеризация метилметакрилата по механизму обратимого ингибирования (“grafting to”) [3]. Такое сочетание приводит к образованию сополимера сшитой трехмерной структуры. Введение *n*-хинона увеличивает долю сшитого сополимера.

Определено количество непрореагировавшего мономера, состав образующегося сополимера, молекулярно-массовые характеристики продуктов. Морфология сополимеров свидетельствует о денатурации коллагена и формировании сшитой структуры. Исследован ферментативный гидролиз сополимеров различными ферментами в качестве модели биоразложения в организме. Данные по изучению цитотоксичности сополимеров показали, что они не только не обладают токсичностью, но и оказывают стимулирующий эффект на клетки.

Таким образом, на основе полученных данных полученные сополимеры можно отнести к потенциальным прекурсорам скаффолдов.

Список литературы

[1] Sundar G., *et al.* // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2021. V. 70. №. 9. P. 593-604.

[2] Kuznetsova Yu., *et al.* // Polymers. 2022. V. 14. №. 16. P. 3290.

Гексаметафосфат натрия – новый стеклообразователь теллуридных стекол

Баданова В.А., Тихонова Е.Л.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: 9092855985@mail.ru

Гексаметафосфат натрия находит широкое применение как эффективный умягчитель воды, эмульгатор, ингибитор коррозии и стабилизатор пищевых продуктов, при этом его способность к стеклообразованию практически не востребована.

Мы предлагаем использование гексаметафосфата натрия в качестве стеклообразователя в двойных, тройных и более сложных системах. В двойных системах показана возможность получения устойчивых стекол с использованием в качестве второго компонента оксидов теллура (IV), молибдена (VI), ванадия (V), в тройных системах – с использованием пар оксид теллура (IV) – оксид вольфрама (VI), оксид теллура (IV) – оксид молибдена (VI), оксид теллура (IV) – оксид цинка.

Наиболее подробно изучено стеклообразование в бинарной системе TeO_2 – $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Определены границы стеклования, изучены термические и оптические характеристики синтезированных стекол, выявлены потенциальные области возможного практического применения их свойств.

Стекла синтезировали расплавным методом, в качестве исходных веществ использовали диоксид теллура квалификации осч 7 – 4 по ТУ 6-09-4833-80 и гексаметафосфат натрия квалификации «чистый». Параметры синтеза – температура 850°C, время – 20 минут, параметры отжига – температура 310°C, время – 3 часа. Наличие стеклообразного состояния подтверждали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-600. Установлено, что устойчивые стекла образуются во всем интервале составов.

Изучение термических и термодинамических свойств проводили с использованием дифференциально-сканирующего калориметра DSC 204F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau).

Для изучения оптических характеристик стекла подвергали оптической полировке по 4 классу чистоты (ГОСТ 11141-84). Спектры пропускания стекол регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-3600 (в диапазоне длин волн 310 – 3100 нм) и Shimadzu FTIR-Prestige-21 (в диапазоне 1280 – 4500 нм).

Важным преимуществом предлагаемой системы является возможность введения оксидов редкоземельных элементов (лантана, гольмия, неодима, иттербия, тербия и др.), что открывает перспективы использования стекол системы диоксид теллура – гексаметафосфат натрия в качестве матрицы для генерации лазерного излучения в диапазоне длин волн 2 мкм, востребованного при изготовлении медицинских лазеров.

Определение малых количеств церия в водных растворах методом фотометрического титрования

Гордина А.А.¹, Тумаева О.Н.²

¹Специализированный учебный научный центр ННГУ, Балахна, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: gordinaarina23@mail.ru

Фотометрия, в частности фотометрическое титрование, является одним из наиболее подходящих методов определения редкоземельных элементов в различных анализируемых объектах. В сравнении с прямой фотометрией фотометрическое титрование имеет ряд преимуществ. Выбор специфического титранта и инструментальный контроль изменения окраски индикатора позволяет достичь лучшей чувствительности и селективности определения.

Авторами разработана фотометрическая методика определения содержания церия в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений на уровне концентраций 10^{-4} моль/л. Исследованы спектральные характеристики церия с индикатором и влияние кислотности на величину оптической плотности раствора.

В качестве титранта был использован раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) с концентрацией 10^{-3} моль/л, так как он образует прочные комплексы с церием. Индикатором для фотометрического определения был выбран краситель трифенилметанового ряда – ксиленоловый оранжевый (КО), который характеризуется большим значением молярного коэффициента поглощения. Установлено, что оптимальными условиями является $\lambda=541$ нм и рН раствора 5,5-6,25. Данные условия соответствуют максимуму поглощения комплекса церия с КО и позволяют достичь наибольшей чувствительности фотометрического определения. Фотометрическое титрование проводили при выбранной длине волны и толщине поглощающего слоя кюветы 5 см, добавляя титрант с помощью микробюретки порциями по 0,1 мл. Точку эквивалентности находили по пересечению 2 и 3 участков кривой фотометрического титрования комплекса Се (III) с КО раствором трилона Б, представленной на рисунке 1. Концентрацию церия рассчитывали по основному уравнению титриметрии.

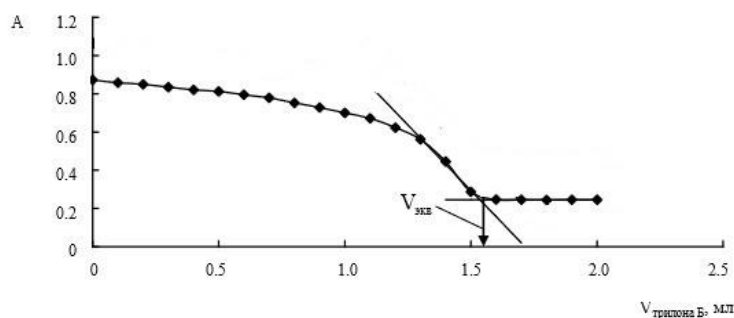


Рис. 1. Кривая фотометрического титрования

Рентгенофлуоресцентное определение таллия в соединениях и смесях сложного состава

Демичева Ю.С.¹, Бахметьев М.О.²

¹Специализированный учебный научный центр ННГУ, Балахна, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: demichevajuli@icloud.com

Таллий – рассеянный элемент, находящий применение в инфракрасной оптике в виде солей таллия (I) и в медицине в виде изотопа ²⁰¹Tl. Таллий близок к щелочным элементам по химическим свойствам, а его изотопы образуются в ходе радиоактивного распада урана (ряды ²³⁸U и ²³⁵U), что делает возможным и вероятным образование минералоподобных соединений таллия с ураном. Это создаёт необходимость определения таллия в твердых смесях и соединениях сложного состава.

Для достижения этой цели предлагается использование рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Для уменьшения матричных эффектов и линеаризации градуировочных зависимостей анализ проводится мокрым путём после растворения заданной массы обезвоженного образца в водном растворе азотной кислоты. В зависимости от краев поглощения сопутствующих элементов таллий определяется по аналитическим линиям TlLα (10.269 кэВ) или TlLβ (12.214 кэВ). Уравнения полученных градуировочных зависимостей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Уравнения градуировочных зависимостей определения таллия по аналитическим линиям TlLα и TlLβ

Аналитическая линия	Уравнение	R ²
TlLα (10.269 кэВ)	$I = (481 \pm 3) \cdot C_{Tl} + (0.071 \pm 0.007)$	0.999
TlLβ (12.214 кэВ)	$I = (450 \pm 5) \cdot C_{Tl} + (0.094 \pm 0.004)$	0.999

Используемая методика позволяет проводить определения таллия с относительной погрешность 1 – 2% в соединениях и твердых смесях вне зависимости от степени окисления элемента. Относительный редел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для аналитической линии TlLα и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л для аналитической линии TlLβ, абсолютный – 0.8 мг и 1.0 мг соответственно. Проверка правильности результатов проводилась методом добавок.

Синтез производных триметилсурьмы(V) бензойными кислотами

Железнова А.Г.¹, Гущин А.В.²¹Научное объединение «Школа юного исследователя» Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: anna.zheleznova.07@mail.ru

В настоящее время химия металлорганических соединений сурьмы является актуальной и быстроразвивающейся областью. Сурьмаорганические соединения находят применение в разнообразных областях научной деятельности. Например, Некоторые известные сополимеры различных ненасыщенных соединений сурьмы с органическими мономерами уже использованы для синтеза металлосодержащих органических полимеров, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность. В частности, они активно используются в медицине: синтезируются соединения сурьмы с различными органическими кислотами, в перспективе являющиеся противораковыми агентами и препаратами против лейшманиоза.

Для синтеза металлорганических соединений сурьмы общей формулы Me_3SbX_2 были выбраны салициловая (*орто*-гидроксibenзойная) и ацетилсалициловая (*орто*-ацетилоксибензойная) кислоты, в связи с доступностью и безопасностью работы с ними, а также широким списком их фармакологических свойств

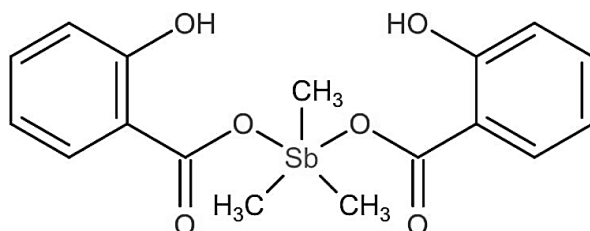


Рис. 1 Дисалицилат триметилсурьмы

В данной работе был синтезирован дисалицилат триметилсурьмы из салициловой кислоты, дибромида триметилсурьмы и диэтиламина с выходом 56%. Это же соединение было получено при гидролизе в этаноле маслообразного диацетилсалицилата триметилсурьмы, синтезированного из ацетилсалициловой кислоты, дибромида триметилсурьмы и диэтиламина. Состав полученных соединений был подтвержден ¹H ЯМР анализом. Были получены данные о летучести салициловой и ацетилсалициловой кислоты, а также дихлорида триметилсурьмы.

Показано, что ацетилсалицилатное производное триметилсурьмы может вступать в реакцию со спиртовым раствором хлороводорода с выделением ацетилсалициловой кислоты и дихлорида триметилсурьмы.

Исследование термической устойчивости и теплоемкости ребамипида

Елопов Ф.Н.¹, Сологубов С.С.²¹ Научное объединение «Школа юного исследователя» Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: fedot10101010@mail.ru

Ребамипид (CAS # 90098-04-7) – цитопротектор, который улучшает защитные свойства слизистой оболочки пищевода и кишечника и применяется для лечения язвенной болезни желудка и хронического гастрита [1, 2]. Он был впервые синтезирован и одобрен в Японии около 30 лет назад, а в настоящее время является активным фармацевтическим ингредиентом, который входит в состав производимых лекарственных препаратов. Пространственное расположение атомов в молекуле ребамипида представлено на рис. 1.

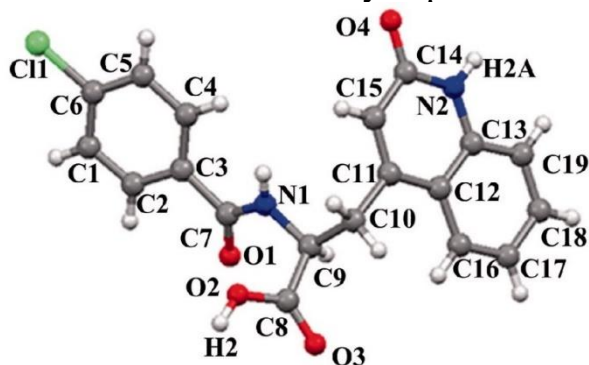


Рис. 1. Пространственное расположение атомов в молекуле ребамипида $C_{19}H_{15}ClN_2O_4$

В работе проведено исследование термической устойчивости двух образцов фармацевтической субстанции ребамипида различных производителей из Китая методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 300–800 К. Впервые методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определена теплоемкость ребамипида в температурной области 300–600 К; на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции ребамипида (энтальпия, энтропия, функция Гиббса). Полученные результаты могут быть востребованы при решении задач в области развития фармацевтической и медицинской промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

Список литературы

- [1] Arakawa T., Kobayashi K., Yoshikawa T., Tarnawski A. // Digestive Diseases and Sciences. 1998. V. 43. P. 5S–13S.
 [2] Симаненков В.И., Лутаенко Е.А., Никогосян А.А. // Медицинский совет. 2016. № 19. С. 88–95.

Сравнение свойств полимеров

Иванов С.А.¹, Васина Я.А.²

¹Лицей № 28 им. академика Б. А. Королёва, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
Нижний Новгород, Россия

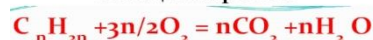
E-mail: vasinayanina@yandex.ru

Спектр экологических проблем, связанных с утилизацией полимеров достаточно широк. Замена синтетических полимеров [1] на биоразлагаемые полимеры является отличным решением. Как и любой продукт современной промышленности, биополимеры имеют свои сильные и слабые стороны. Иначе они бы за минимальные сроки вытеснили бы синтетические полимеры из обихода. Главное преимущество – это полное разложение биополимеров в процессе незначительного промежутка времени: от нескольких месяцев до нескольких лет с низкой токсичностью продуктов разложения. Продукты разложения биополимеров можно использовать в качестве удобрения.

Целью работы являлось сравнение свойств синтетических и биополимеров. Объекты исследования: одноразовая посуда, медицинские маска и бахилы, полиаспарагиновая (ПАСП), полиглутаминовая (ПГЛУ) кислоты. Исследовали разложение синтетических полимеров на открытом воздухе в течение года. Воздействовали на измельченные образцы водой с углекислотой, которую получали из аппарата Киппа. Внешний вид и масса без изменений. Установлена химическая стойкость и инертность к действию кислот и щелочей. ПАСП, ПГЛУ растворимы в воде, имеют нейтральную среду, взаимодействуют с кислотами и щелочами. Это обусловлено амфотерными свойствами биополимеров на основе природных аминокислот: АСП и ГЛУ [2]. Деструктивное разложение полимеров в лабораторных условиях доказали сжиганием образцов. Все образцы, кроме биополимеров, горят тлеющим и коптящим пламенем разной интенсивности, имеют остаток. Значит, сжигание синтетических полимеров не может быть правильным решением их утилизации.



Реакция горения



Список литературы

[1] Тагер А.А. Физико-химия полимеров // М.: Научный мир, 2007. С. 573

[2] Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.А. Биоорганическая химия // М.: Дрофа, 2010. С. 544

Синтез и исследование протонированных фаз Диона-Якобсона

Лепентеева Д.¹, Крашенинникова О.В.²

¹ *Специализированный учебный научный центр ННГУ, Балахна, Россия*

² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: demichevajuli@icloud.com

Среди сложных оксидов одним из наиболее изученных классов соединений являются слоистые перовскиты. Внутри этого класса особый интерес представляют фазы Диона-Якобсона, проявляющие, в зависимости от состава, фотокаталитические, сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства. В качестве объектов исследования были выбран гомологический ряд слоистых перовскитов $A'LaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+1}$ ($A' = Rb, H; n = 2, 3, 4$), а именно $RbLaNb_2O_7$, $RbLaNaNb_3O_{10}$, $RbLaNa_2Nb_4O_{13}$, получение их протонированных форм с последующим изучением термической устойчивости, структурных особенностей и фотокаталитической активности всех полученных соединений.

Для получения протонированных форм фаз Диона – Якобсона использовался метод ионообменной реакции в растворе. Твердые кислоты получали при реакции рубидиевых фаз с шестимолярным раствором соляной кислоты при небольшом нагреве и постоянном перемешивании в течение недели. Полученные вещества промывали дистиллированной водой и аккуратно сушили на воздухе.

Химический состав и полноту протекания ионообменной реакции контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. При получении твердых кислот реакцию считали завершенной при содержании рубидия в образцах менее одной десятой атомного процента. Известно, что метастабильные фазы Диона-Якобсона склонны к образованию кристаллогидратов. Наличие кристаллизационной воды в протонированных образцах было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Необходимо отметить, что с ростом числа эн сигнал кристаллизационной воды в спектре уменьшается, и для тетраниобата уже практически неразличим. Однако, по данным термогравиметрического анализа, в образце она присутствует.

Фотоиницированный синтез соединений феноксазинового ряда

Лукоянова Е.А.¹, Гиричева М.А.²

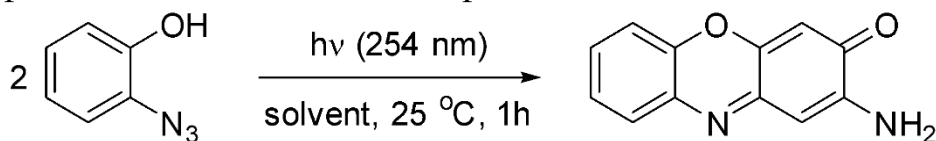
¹Научное объединение «Школа юного исследователя» Института прикладной физики РАН, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Email: lucoyanov.a.l.e@gmail.com

Соединения феноксазинового ряда встречаются в различных биологических системах, включая пигменты и антибиотики. Например, Актиномицин представляет собой антибиотик, образованный феноксазиносинтетазой - ферментом из видов *Streptomyces* [1].

На данный момент соединения феноксазинового ряда синтезируются с помощью ферментативного катализа, а также окислительной циклоконденсацией 2-аминофенола. Интерес представляет проведение более доступного фотоиницируемого синтеза соединений феноксазинового ряда. Таким образом, целью данной работы стала разработка методики синтеза 2-амино-3Н-феноксазин-3-она из 2-азидофенола.



В результате проведения синтеза целевого соединения в различных растворителях (табл. 1) установлено, что максимальный выход 2-амино-3Н-феноксазин-3-она (99%) достигается при его фотоиницируемом синтезе из 2-азидофенола (1 мг/мл) в смеси этанол-вода (2:1) и времени облучения 1 час (254 нм).

Таблица 1. Влияние растворителей на выход 2-амино-3Н-феноксазин-3-она

Растворитель	Выход, %
1,4-Диоксан	59
Тetraгидрофуран	67
Ацетонитрил	83
Этанол	85
Этанол/Вода (2/1)	99

Структура выделенного соединения подтверждена методом ЯМР и УФ-спектроскопии.

Список литературы

[1] Smith A.W., *et al.* // *Biochemistry*. 2006. V. 45. №. 14. P. 4378-4387.

Газохроматографическое определение диэтилфталата в парфюмерии

Неймышева М.А.

Специализированный учебный научный центр ННГУ, Балахна, Россия

E-mail: neumyshevamaria@gmail.com

При производстве парфюмерных вод и духов применяется денатурированный диэтилфталатом этиловый спирт. Диэтилфталат выполняет роль фиксатора запаха. Его преимуществами является то, что он не меняет физических свойств парфюмерной композиции (практически не имеет запаха, бесцветный). Диэтилфталат – сложный эфир фталевой кислоты. Он относится к категории среднетоксичных веществ со слабо выраженным кумулятивным действием. В основе работы лежит изучение поведения диэтилфталата на коже, поступающего из парфюмерии. При попадании на кожные покровы концентрация его со временем уменьшается, но на скорость этого процесса также оказывают влияние и внешние факторы, исследованные в ходе работы.

В качестве растворителя выбран этиловый спирт. Был проведён холостой опыт со спиртом для определения чистоты растворителя. Диэтилфталат в спиртосодержащих жидкостях (парфюмерии) определён путём сравнения времен удерживания компонентов образца и времён удерживания индивидуальных веществ. Далее образцы подвергались анализу на предмет количественных характеристик, содержащегося в них диэтилфталата. Для изучения зависимости количества остаточного диэтилфталата от времени удерживания на материале, имитирующем кожу, наносили модельный раствор на поверхность при температуре 37°C на разные временные промежутки. Газохроматографический анализ показал, что в течение времени концентрация искомого вещества в смывах уменьшается по сравнению с изначальной: через 15 минут в 1,28 раза, через 60 минут в 18,7 раза. Далее был проведён анализ экстракта диэтилфталата с материала, имитирующего кожу, образец которого находился под тканью. Установлено, что в этом случае концентрация диэтилфталата в экстракте изменяется незначительно по сравнению с экспериментом с открытой поверхностью.

Из проведенных опытов можно сделать вывод, что диэтилфталат частично впитывается, причем количество впитавшегося вещества зависит от времени нахождения на поверхности и наличия ткани, препятствующей испарению.

Синтез и выделение 2-азидо-4-нитрофенола

Чиби́ряев И.О.¹, Гиричева М.А.²

¹Специализированный учебный научный центр ННГУ, Балахна, Россия

²Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: ilyachibiraev93212@mail.ru

Азиды используются в производстве химикатов и в металлургии, для очистки сточных вод, добавок к пищевым продуктам и т.д. Ароматические азиды имеют широкое применение в органическом синтезе. В ходе данной работы осуществлён синтез и выделение 2-азидо-4-нитрофенола из 2-амино-4-нитрофенола в 3 стадии.

К навеске 0,5 г (0,003 моль) 2-амино-4-нитрофенола добавляли 2 мл воды. К полученному смеси прилили 3 мл концентрированной соляной кислоты для образования соли амина. Далее 0,3 г (0,004 моль) нитрита натрия NaNO_2 растворили в 2 мл воды, небольшими порциями приливали к раствору соли 2-амино-4-нитрофенола и соляной кислоты. Нитрит натрия реагирует с избытком соляной кислоты, в результате чего образуется азотистая кислота, которая и вступает в реакцию с полученной солью амина. Для устранения избытка азотистой кислоты в реакционную смесь добавляли раствор мочевины: к 2г (0,033 моль) карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ добавляли 2 мл воды. Полученные растворы смешивали и наблюдали образование пузырьков (выделение азота и углекислого газа). Далее 0,5 г (0,008 моль) азидата натрия NaN_3 растворяли в 4 мл воды, полученный раствор приливали в колбу, в результате чего в молекулу интермедиата вводится азидогруппа. Оставляли раствор на 20 минут для полного реагирования веществ, периодически помешивая его.

Для выделения 2-азидо-4-нитрофенола через фильтровальную бумагу пропускали полученный раствор и остаток оставляли высыхать в эксикаторе. Полученный 2-азидо-4-нитрофенол представляет собой жёлтый мелкокристаллический порошок. Строение соединения подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии.

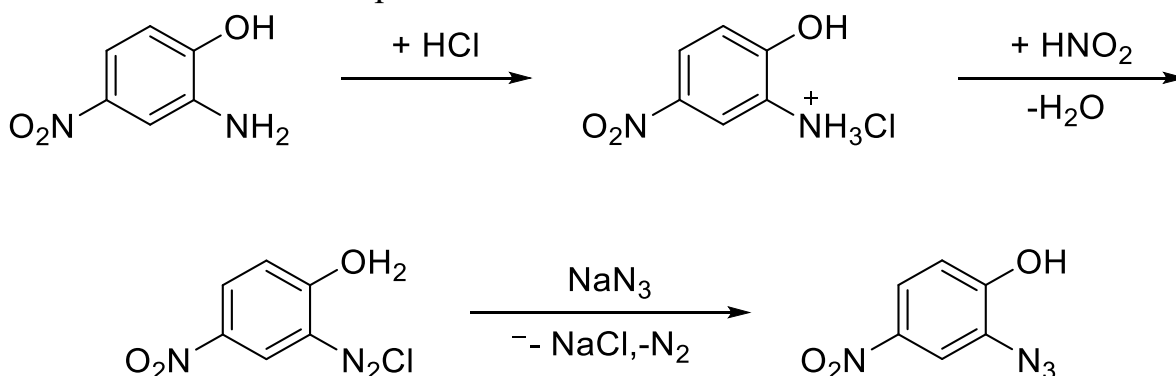


Рис. 1 Схема осуществлённых химических реакций

Изучение динамики аккумуляирования гексахлорбензола в различных типах почв

Чумаков И.П.

*Школа юного исследователя, Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: vanek121005@gmail.com

Пестициды являются распространенными и высокотоксичными токсикантами, содержание которых необходимо контролировать в окружающей среде на уровне низких концентраций. Предельно допустимая концентрация гексахлорбензола в воде водоемов 0,001 мг/л. В литературе приводится большой массив данных по определению пестицидов в тканях растений, почве, природной воде методами газовой, жидкостной хроматографии с предварительным экстракционным извлечением аналитов. Однако практически отсутствует информация о закономерностях аккумуляирования пестицидов в различных тканях растений и почве, в том числе в зависимости от природы почвы. Также отсутствует информация о его накоплении в тканях растений, в том числе в зависимости от природы растения.

В данной работе исследована динамика снижения остаточного количества гексахлорбензола в супеси, черноземе и суглинке при пропускании воды через образцы грунта. Остаточное содержание аналита рассчитывалось исходя из концентрации удаленного в дренажную воду гексахлорбензола. Концентрирование аналита проводилось методом жидкостной микроэкстракции. Исследован процесс микроэкстракции гексахлорбензола различными растворителями и выбран оптимальный экстрагент. Анализ экстракта проводился методом газовой хроматографии с электрозахватным детектированием. Исследована динамика накопления гексахлорбензола в тканях растений при его внесении на поверхность растительной ткани и в грунт, в который высажены растения. Остаточное количество рассчитывалось исходя из разницы между внесенной концентрацией гексахлорбензола и его концентрации в тканях растений.

Установлена обратно экспоненциальная зависимость остаточного содержания гексахлорбензола в почвах. Определены объемы полувывывания данного токсиканта для каждого типа почв. С использованием разработанной методики были проанализированы реальные образцы почвенных объектов. Проанализированы реальные образцы растений. Определено остаточное количество данного пестицида в тканях растений.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Afanasieva M.A.	159	Oganov A.R.	10	Агзамов Р.З.	181
Agapitova M.M.	442	Orlov A.V.	445		238
Aliyeva S.B.	158	Pak A.Ya.	10	Акйол К.И.	84
Al-Karawi A.M.	244	Panchenko P.A.	13	Александрийский В.В.	20
Arkipova D.M.	444	Pavlova M.A.	13		211
Baembitova G.R.	444	Polyutov S.P.	344	Александров А.А.	248
Bakirova E.R.	443	Rybkovskiy D.V.	10	Алексеева А.Ю.	249
Balandina A.V.	243	Shekhova S.A.	446	Алексеева Л.С.	272
Bespalova T.S.	246	Shotina V.A.	245		450
Butorova I.A.	447	Shurshina A.S.	159	Алекторов Е.А.	394
Chikunova E.I.	12	Somov N.V.	244	Аленина О.А.	486
Chistyakov E.M.	445	Suleimanov E.V.	245	Алехина А.Ф.	470
	447	Sysoeva P.I.	447	Алешонкова А.А.	347
	448	Tamboura B.	448	Аликпарова Э.Р.	163
Chugunov D.B.	243	Tsapkov V.I.	246	Алистер Д.А.	322
Dhyaaldain H.M.	244	Tuguldurova V.P.	346	Алтынов А.А.	507
Dobrynina V.A.	448	Ulchina Ia.I.	246	Аль-Карави А.М.	250
Dubovtsev A.Yu.	12	Vas da Cruz V.	344	Альтшулер Г.Н.	426
Ermolaev V.V.	444	Vlasov A.M.	160	Альтшулер О.Г.	426
Fateev A.V.	346	Yudaev P.A.	445	Амарантов С.В.	179
Fedorova O.A.	13		447	Анаников В.П.	354
Fukina D.G.	245		448		451
Garbuz O.S.	246	Zaitsev S.D.	160	Ананичева С.А.	356
Gel'mukhanov F.	344	Абаимова К.А.	161	Андина А.В.	382
Graur V.O.	246	Абакумов А.М.	508	Андреев П.В.	272
Grigoreva A.O.	160	Абакумов М.А.	139		450
Gulea A.P.	246		387	Андреева О.И.	461
Idrissi A.	347		490	Андрейчев В.В.	26
Ignatova N.	344	Абашкин И.А.	449	Андропова М.С.	395
Jalolov F.N.	345	Абдурахманов И.Г.	178	Анисимова Н.А.	14
Kimberg V.	344	Абдурахманов М.Г.	465	Анищенко Д.В.	396
Knyazev A.V.	243		505	Антина Е.В.	409
	244	Абдурахмонов Ф.Р.	212	Антина Л.А.	409
Konstantinova A.O.	445		220	Антипин И.С.	84
Korokin V.Zh.	244	Абдюшева А.Р.	393		102
Kotov A.V.	346	Абражеев Р.В.	290		109
Kulish E.I.	443	Абрамова Е.О.	247	Антипина Л.Ю.	477
Kvashnin A.G.	10	Абрамова К.С.	162	Антипов Е.В.	508
	345		188	Антипова В.Н.	497
Lazdina M.Yu.	159		199	Антонов Г.А.	231
	443	Абсалямов Д.З.	357	Антонова М.М.	23
Miluykov V.A.	444	Агеева Т.А.	50	Анцева Е.С.	470
Nikitina V.A.	442		153	Апенкина М.А.	15
	446		205	Апратина К.В.	184
Novozhilov D.A.	443		211		485
Odelius M.	344		229	Аралбаева Г.И.	176

Арляпов В.А.	500	Барыкин А.В.	253	Бова П.А.	23
Арсенов М.А.	16	Батракова А.А.	20	Богаченков А.С.	108
Арсеньева К.В.	63	Бахметьев М.О.	254	Богданов Н.А.	491
Артеменко К.Р.	526		291	Богданов И.А.	474
Артемов А.Н.	40		315		488
	54		529		504
	66	Башилова А.Д.	21		512
	232	Бедняков В.А.	99	Бокач Н.А.	34
Артюшенко П.В.	392	Белецан О.Б.	349	Болдин М.С.	248
Архипов В.А.	452	Беликов А.А.	85		272
Архипова Д.М.	451	Беликов М.Ю.	22		450
Архипова Н.Ю.	113	Белов К.В.	398	Болдырев Н.П.	24
Асаченко А.Ф.	239		436	Большакова О.И.	501
Асеева Ю.В.	17	Белозерова А.А.	255	Бондаренко Г.Н.	122
Аслоповский В.Р.	348	Белоконова Н.В.	456	Бордюжин И.Г.	498
Аурова Е.А.	413	Белоусов А.С.	495	Борисенкова А.А.	501
Афинеевский А.В.	502	Белоусова А.А.	399	Борисова Ю.Г.	90
Ахмедов А.А.	36	Белый А.Ю.	58	Боронин Е.Н.	25
	104		75		35
Ахмедов О.Р.	164		119	Бочаров П.С.	400
Ахмедова Н.Ф.	453		129		401
	454		148	Боченкова А.В.	348
Ахметнабиева К.А.	393	Белых Д.В.	150		349
Ахметов И.Г.	181	Беляев А.В.	305		355
	238	Беляев Э.Л.	114		379
Бабаев Э.М.	397		118	Бразаускайте М.Р.	257
Бабаева Б.А.	397		154		320
Бабаева Т.А.	423	Беляева Е.А.	256	Брусина М.А.	71
	454	Бережная В.Н.	117		88
Багиев В.Л.	414	Березин М.Б.	409	Брызгалов И.И.	401
	421	Березина Г.Р.	115	Бугаенко Д.И.	26
Баданова В.А.	527		149	Будевич В.А.	27
Бадикова А.Г.	165	Бермешев М.В.	206	Будкова А.В.	28
Баембитова Г.Р.	451		239	Будников А.С.	72
Баженова С.В.	18	Бермешева Е.В.	206	Буланов А.Д.	342
Бажина Д.О.	455		239	Буланов Е.Н.	258
Базанов А.А.	19	Бикеева К.А.	98		262
Байгильдин В.А.	197	Биличенко Ю.В.	236		522
Байдаченко В.Е.	101	Бирюкова Т.Ю.	350	Булатов А.В.	252
Бакай К.А.	251	Битюков О.В.	140		275
	316	Блинкова А.А.	167		286
Балакина М.Ю.	174	Блохин А.Н.	168		287
Балашов М.С.	217		191		288
	227	Бобков А.С.	380		298
Балова И.А.	97		391		299
Баранников М.В.	166	Боброва В.А.	320		301
Барбаянов К.А.	252	Бобрышева Н.П.	314		311
Бардина М.Н.	255	Бобылёва З.В.	508	Бурилов В.А.	84

	102	Викулова Е.С.	318		183
	109	Виль В.А.	140	Галичева А.В.	46
Бурмистров В.А.	20	Виноградов В.В.	472	Галынская К.С.	177
	256	Виноградов Н.А.	458	Галаметдинов Ю.Г.	378
Бурова С.А.	351		467		404
	371		513	Гамиров Р.Р.	36
Буслаева Е.С.	259		518	Гамов Г.А.	276
	457	Виноградова Л.В.	32		415
Бутов А.А.	29		69		525
Быкова С.К.	260	Винокуров А.Д.	33	Ганина О.Г.	122
	319	Витковская Н.М.	391	Ганов А.С.	263
Бычкова А.Н.	48	Витовская О.П.	380	Гаранина В.А.	37
	60	Вихирева А.Д.	171	Гаркушина И.С.	209
	261	Власов А.М.	201		213
Ваганова Л.Б.	200	Власов Р.Р.	172	Гахраманов Т.О.	459
Валетова Н.Б.	214		222	Герасимов Д.Р.	51
Валиахметов Э.А.	352		223	Герасимова Д.П.	38
Валиев Р.Р.	353		224		145
Валиулина Л.И.	353	Власова В.В.	34	Герасимова Е.А.	141
Варанкина В.А.	30	Власова Ю.Н.	86	Герасимова Э.В.	356
Варьян И.А.	169	Власова Ю.С.	354	Гермов А.А.	460
	170	Вознесенский М.А.	314	Герчиков А.Я.	394
	234	Возняк А.И.	206	Гиричева М.А.	534
Василин В.К.	62	Воинов В.А.	90		536
Васильева А.А.	258	Войнова Е.Г.	173	Глазко И.Л.	469
	262	Волдаева О.Н.	355	Глебов Е.М.	367
Васильева Е.Н.	31		379	Глотов А.П.	458
Васильченко Д.Б.	367	Волков А.А.	26		473
Васина Я.А.	532	Вологжанина А.В.	127		518
Вахонина Т.А.	174		336	Гнатовский Г.Р.	357
Вашурин А.С.	48	Володина Н.Ю.	403	Годзишевская А.А.	461
	60	Волчо К.П.	464		483
	91	Воробьев И.И.	35		491
	121	Воронина А.В.	327	Голикова А.Д.	405
	261		456		434
	329	Вутолкина А.В.	458	Голицына О.Н.	258
	407		518	Голованов А.А.	59
	430	Гаврилова Н.Н.	486		127
Вдовина О.Ю.	176	Газизов А.С.	126	Головачева А.А.	462
Вельмузов А.П.	333	Гайнуллин Р.Р.	489	Голубева Ю.А.	273
	428	Гайсин А.И.	174	Голубева Ю.Ю.	110
Вельмузова И.А.	402	Галанин Н.Е.	57	Голубчиков Д.О.	463
Венедиктов Е.А.	153		83		503
Вербило К.М.	27		92	Гомзяк В.И.	178
	78	Галеев И.И.	175	Гомонов К.А.	39
Верещагин А.Н.	33	Галеева А.И.	404	Горбунова А.Ю.	264
	500	Галеева Ю.Е.	513	Горбунова Е.В.	406
Верещак А.В.	46	Галимуллин Р.Р.	176	Гордеева Е.А.	332

Гордина А.А.	528	Денисова А.А.	268	Елеев Ю.А.	449
Горина Д.С.	464	Дербенева П.Д.	407	Елизаров В.В.	114
Горшкова А.Р.	179	Деревеньков И.А.	427	Елизарова В.И.	467
Горяник Е.В.	46	Деркач Я.В.	500	Елипашева Е.В.	257
Горячев Н.С.	112	Деркачева А.С.	42		320
Гостев А.И.	197	Джек Д.В.Р.	269	Елопов Ф.Н.	531
Гофман И.В.	231	Джумаев Ш.Ш.	90	Емельянов В.В.	280
Граждан К.В.	417	Диаалдаин Х.М.	250	Еремеев И.Е.	48
Грачев С.А.	265	Дильман А.Д.	56	Еремина А.И.	410
Грачёва Е.В.	247		138	Ерзунов Д.А.	121
Григорьев А.О.	201	Диниахметова Д.Р.	352		329
Григорьев Д.А.	358	Дмитриев Д.Н.	270	Ерзунов К.А.	470
Григорьева А.О.	171		408		514
	240	Догадасва С.А.	409	Ермакова Е.А.	273
Гримова И.Т.	359	Додонов В.А.	73	Ермолаев В.В.	451
Грицкова И.А.	178	Дойников Д.А.	277	Ермолаева В.Д.	274
Гришин А.В.	40	Докучаев И.С.	466	Ерошин А.В.	360
Гришин Д.Ф.	161	Долганов А.В.	341		411
	196	Долганов Е.Д.	161	Есипович А.Л.	82
	200	Должанская Т.Р.	271		101
	242	Долженко В.Д.	260		131
	520		302		476
Гришин И.Д.	21		319	Ефанова А.О.	468
	68		338	Ефимова А.С.	49
	185	Доронин М.М.	43	Ефимова Е.А.	50
	190	Доценко В.В.	77		229
Гришина Н.Ю.	40		146	Ефремова И.Е.	51
Гуди Е.Я.	266		390	Жабанов Ю.А.	360
Гулакова Е.Н.	387	Дрожжин О.А.	508	Жаворонок М.Ф.И.	275
Гущин А.А.	413	Дрожилкин П.Д.	272	Жарков М.Н.	28
Гущин А.В.	530		450	Железнова А.Г.	530
Гущина К.С.	180	Дубовик Н.Д.	44	Жураев М.А.	212
	526	Дубовцев А.Ю.	45		220
Гырдымова Ю.В.	108	Дуглав Д.П.	109	Заборова О.В.	300
Гюлахмедов Р.Р.	465	Душамов Д.А.	136	Завалишин М.Н.	276
	497	Дышин А.А.	398		525
	505		436	Завгородний А.С.	277
Давлетбаев Р.Р.	181	Дятлов В.А.	167	Заикина Л.А.	52
Давлетбаева И.М.	182		241	Зайцев А.К.	31
	225	Дяченко И.В.	46		53
Данилова Е.А.	133	Евдокимов П.В.	463		137
Дворецкий А.	41	Егоров А.Р.	461	Зайцев С.Д.	171
	103	Егоров Д.М.	96		201
	123		125		240
Демидов Д.Н.	267		128	Зайцева Ю.А.	54
Демин Д.Ю.	151		141		66
Демихова Н.Р.	473	Егорова А.В.	47	Закиров И.Н.	182
Демичева Ю.С.	529		80	Замятин О.А.	310

Колесова А.С.	54	Крашенинникова О.В.	253		491
	66		295	Курбатов В.Г.	165
Колоколов С.Г.	67		323	Куропатов В.А.	29
Колпакова Т.В.	68		325		85
Колякина Е.В.	173	Крестиненко В.А.	118	Курскова А.О.	77
	186	Крестова А.Н.	365	Кустова Т.В.	15
	198	Крехова Ф.М.	288		135
	242		301	Кутузова В.П.	479
	520	Кривдин Л.Б.	358	Кутын А.Д.	428
Комарова К.Ю.	32		388	Кучинский Е.В.	449
	69		389	Кучкина Н.В.	208
Комиссарова Г.М.	114	Кривенко К.А.	195	Кушнир Р.А.	433
	118	Кривоколыско С.Г.	77	Лавриненко А.К.	431
	154		146		493
Комолева В.А.	519	Кривцова К.Б.	509	Лазарев М.А.	476
Комшина М.Е.	342	Критченков А.С.	483	Лакиенко Г.П.	508
Кондратьев Е.А.	101		491	Лакизо Т.А.	480
Коновалова Н.В.	279	Криуличев И.П.	196	Лапин А.В.	292
Кононевич Ю.Н.	202	Кропачева П.П.	71	Лаптева Е.А.	162
Кононова П.И.	193	Крутая М.Д.	289		188
Константинова З.А.	511	Крутин Д.В.	156		199
Копачев Д.Г.	78	Крыгина Д.М.	197	Лапутин И.В.	332
Коржикова-Влах Е.Г.	231	Крылов И.Б.	72	Лапшин Д.А.	72
Коржиков-Влах В.А.	163		81	Лапшинова Б.О.	481
Кормухина А.Ю.	70	Крылова Л.В.	76	Ластовка А.В.	72
Корнева А.О.	430	Крюченкова А.А.	73		464
Корниенко П.В.	226	Ксенофонтов А.А.	372	Латыпова А.Р.	166
Коробова Е.В.	475		377	Лебедева Д.В.	98
	482		400	Лебедева Э.М.	489
Коровина А.В.	368		401	Леванова С.В.	280
Коршунов А.О.	476	Ксенофонтова К.В.	365	Левин В.В.	370
Коршунова М.В.	194	Куанчу Нжеуджи Н.И.	290	Левченко К.С.	151
Кособоков М.Д.	56	Кудрявцева Е.Н.	93	Леднев Д.А.	419
Костикова Н.А.	23	Кудряшова Е.С.	74	Леонков Д.А.	78
Котова Ю.В.	413	Куземко М.В.	291	Лепентеева Д.	533
Котякова К.Ю.	477	Кузнецова А.Н.	75	Лившиц Г.Д.	351
Кочаев А.И.	369	Кузнецова В.М.	237		371
Кочелаков Д.В.	318	Кузьмина М.А.	135	Лидер Е.В.	361
Кочеткова М.А.	287	Кузьмина Н.С.	76		390
Кошкин В.А.	305		100	Лизякина О.С.	200
Крайнева О.Д.	417	Кулёв В.А.	418	Липин В.А.	219
Крапивин Г.Д.	62	Кулова Т.Л.	399		235
	132	Кундышева Е.А.	198		237
Крапивко А.Л.	478	Куранова Н.Н.	525		429
Красных Е.Л.	187	Курасова М.Н.	461	Липушкина Е.А.	201
	280		483	Лисицына Е.А.	79
	410			Лисовский М.Д.	475
	440				482

Литвиненко В.В.	58	Малахова Ю.Н.	203	Мелесова М.А.	299
	119		207	Мелькова Д.А.	14
	129	Малеева А.В.	130	Мельников И.Н.	376
Литвинова Л.С.	189		152	Мельников П.В.	475
Лихонина А.Е.	293	Маленков М.Ю.	61		482
Лобанов А.В.	169		110	Мендгазиев Р.И.	424
Лобанова К.С.	233	Мальшев А.С.	455		441
Лобанова Н.А.	217	Мальцева В.Е.	373	Меньшиков М.А.	88
	227	Мамаева Е.А.	24	Меркулов В.Г.	28
Лобова А.М.	80	Мамардашвили Г.М.	364	Меркушев Д.А.	64
Логинов Д.А.	16	Мамардашвили Н.Ж.	293		365
	147	Мамедли Ш.Р.	421	Меснянкина Е.А.	300
Логинова С.М.	294	Мамедов С.Э.	397	Мещева Д.А.	301
Логунова Д.В.	296		453	Мигулин Д.А.	221
Лодочникова О.А.	38		454	Микушева А.Д.	203
	145		459		207
Ложечко Е.А.	425	Мамедов Э.С.	459	Миловидова А.Г.	22
Локтева Д.А.	202	Мамедова А.З.	397	Милошевская О.В.	377
Ломакин М.С.	295		454	Милых А.С.	302
Лопатин М.А.	85	Мамедова Б.А.	423	Минакова П.В.	303
Лопатьева Е.Р.	72	Манахов А.М.	215	Минеева К.О.	177
	81	Манжуева А.А.	374	Миняев М.Е.	93
Лопатинова Е.П.	483		422		451
Лудин Д.В.	232	Маньшина А.А.	47	Мирзалиева С.Э.	453
Луканов М.М.	372		80	Миронова Д.А.	84
	377	Маркин А.В.	395		109
Лукин А.Ю.	32	Маркин Г.В.	85	Митропольский И.А.	499
	69	Марков В.Ф.	192	Митрофанова А.В.	289
Лукоянов А.Н.	85	Маркова У.О.	298		317
Лукоянова Е.А.	534	Мартыненко Е.А.	337		339
Лунина Д.М.	82	Мартьянов О.Н.	307	Михайлов В.Н.	97
Лырщиков С.Ю.	426		366	Михальченко А.В.	208
Любимцев А.В.	50	Марфин Ю.С.	365	Мишина Е.С.	425
Майзлиш В.Е.	111	Маскаева Л.Н.	192	Монина А.П.	485
Майорова А.В.	255	Маслов М.М.	369	Морнов А.А.	194
Майорова Е.И.	83	Маслова А.Е.	320	Морозова П.Ю.	209
Макаревич Ю.Е.	297	Масталиева В.А.	279	Морозова О.Т.	23
Макаренко А.М.	318	Матвеев А.Т.	487	Морозова Я.П.	460
Макаренко С.В.	39	Матвеева Т.С.	86		479
Макаров Е.Г.	84	Матис М.Е.	153		480
	102		205		492
Макаров Н.А.	343	Матрохина А.Н.	20	Москалев М.В.	19
Макарова Д.Ю.	484	Махмудова Н.И.	423	Московцева Е.Д.	89
Макарова С.В.	420	Махмутова Л.И.	87	Музафаров А.М.	202
Максимов Н.М.	466	Мацокин Н.А.	375		221
Максимова А.Д.	297	Медведева А.С.	205	Музипов З.М.	378
	306	Меденцева Е.И.	206	Мулина О.М.	43
Малахов С.Н.	204		239		52

Муравский А.А.	210		491	Орлюк Ю.А.	380
Муравьев Н.В.	376	Николич Ф.	309	Ортиков Ш.Ш.	494
Мурашов А.А.	248	Нипрук О.В.	254	Оруджев Ф.Ф.	465
Мурашова Н.М.	412		268		497
	425		285		505
Мусин А.И.	90		291	Осипенко А.А.	209
Муслимов А.Э.	465		315		213
Мухарова Т.Э.	304		324		381
Мухина В.А.	411		332	Осипов А.К.	341
Мухтаров А.Ш.	174		334	Осмоловская О.М.	314
Мыкина Е.А.	48	Новиков И.В.	20	Осмоловский М.Г.	314
	60		211	Осокин В.С.	427
	91	Новикова А.В.	309	Отвагин В.Ф.	74
Мячина М.А.	486	Новикова В.О.	94		76
Набасов А.А.	92	Новикова Е.К.	484		100
Назаров В.В.	486	Новопашин А.О.	492		157
Назарова А.А.	134	Номуротов Ж.Б.	212	Отопкова К.В.	101
	143		220	Очереднюк Е.А.	102
Назарова В.И.	379	Норков С.В.	29	Павельев С.А.	41
Назмутдинов М.Д.	254	Носкова В.С.	95		103
	305	Носов З.К.	310		123
Наливайко К.А.	328	Носова Н.А.	96		142
	516	Нуруллаев М.О.	212	Павлова А.В.	464
Нарзуллоев У.У.	487		220	Павлова К.В.	311
Насырова Д.И.	93	Нючев А.В.	25	Павловская М.В.	161
Наумова А.О.	475		35		196
	482		76	Падерина А.В.	247
Наурусов А.И.	488		100	Панина Ю.В.	104
Неймышева М.А.	535		157	Панов Н.М.	225
Некрасов В.Н.	426	Овсянников Д.В.	370	Пантин А.В.	312
Непloh В.В.	279	Огурцова А.Д.	97	Панферова Л.И.	56
Нестеренко И.С.	251	Одегова В.С.	493	Панфилов Д.А.	210
	316	Один И.С.	59	Панченко П.А.	107
Нестеренко М.Ю.	297	Одинцова О.И.	514	Панчук В.В.	343
	306	Озерова О.Ю.	51	Панькин Д.В.	47
Нестеров Н.С.	307		98	Парахина П.Б.	374
Нефедова Ю.Б.	210	Ольхов А.А.	169		422
Нечаев И.И.	178		234	Пархачева А.А.	495
Низамеев И.Р.	489	Омельянчик А.С.	497	Пасько А.В.	105
Низамеева Г.Р.	489	Орел В.Б.	357	Патрушев Д.О.	428
Низов Е.Р.	308		374	Пашева Е.Ю.	236
Никитин А.А.	437		422	Пегеев Н.Л.	214
	452	Орехов Д.В.	99	Пелипко В.В.	39
	490	Орлова Д.Н.	501	Пеньков Т.Д.	265
Никитин Г.А.	276		506	Перепелицина Е.О.	165
Никитин К.А.	502		523		186
Никитина Л.Е.	400	Орлова А.М.	510		198
Николаев А.А.	483		521	Пермин Д.А.	305

	309	Портнова С.В.	187	Рассолова А.Е.	111
Пермякова Е.С.	215		440	Рахимов А.Х.	212
Пестерев А.Н.	440	Постнов А.С.	430		220
Пестов С.М.	416	Потемкина А.Г.	496	Рахманов А.А.	219
Петракова В.В.	216	Потороченко А.Н.	108	Рахманов Т.Р.	431
Петренко А.А.	304	Почивалов А.С.	275	Рахмонкулов Ж.Э.	212
	455		311		220
Петрова Ю.А.	429		335	Ревина Д.В.	112
Петухова Е.А.	133	Пошвина Т.А.	235	Редина Е.А.	113
Печникова Н.Л.	50		237	Решетова Е.М.	114
	229		429	Ризбаева Т.С.	126
Пивкина А.Н.	376	Прадедова А.Г.	383	Рихтер Э.А.	318
Пикулин А.В.	179	Прийма А.Д.	251	Рогачев А.Д.	464
	232		316	Рогова А.В.	392
Пилюгин Н.П.	382	Приходько И.В.	403	Родин Е.А.	385
Пимерзин А.А.	458	Приходько С.А.	366	Родионова Е.В.	385
	467	Приходько В.В.	23	Родыгин К.С.	7
	518	Прищеп А.В.	490		108
Пискунов А.В.	63	Продаевич В.В.	218		120
	65	Прозоров Д.А.	259	Рожков А.В.	386
Письменский А.В.	118		435	Розанова Ю.В.	221
Платонов Д.Н.	58		502	Розенкова А.Д.	115
	119	Прокопов Н.И.	177	Романенко Ю.В.	111
Плехович А.Д.	350	Протопопов А.В.	524	Румянцев Е.В.	365
	428	Прохорова А.А.	187	Румянцев Р.В.	85
Плехович С.Д.	342	Прудников В.А.	46	Румянцева Д.А.	499
	350	Пудовик М.А.	126	Румянцева Т.А.	57
	359	Пузиков И.С.	317		83
Погодина Е.И.	313	Путляев В.И.	463		92
	415		503	Русакова И.Л.	388
Подтуркина А.В.	464	Пучков А.А.	207	Рыбкин А.Ю.	112
Подурец А.А.	314	Пучкова Ю.А.	207	Рыжков С.А.	231
Поздняков И.П.	361	Пушкин Д.В.	281	Рыжов И.В.	360
	390		331	Рысина Ю.Д.	116
Поздова Т.С.	315		336	Рычков В.Н.	282
Покидова О.В.	70	Рабаданова А.А.	465	Рычкова В.И.	190
	94		497	Рябов А.А.	500
	106		505	Рябов Н.А.	223
Польнский М.В.	354	Рабчинский М.К.	231	Рябов С.А.	172
Полякова А.С.	107	Радаев Д.Д.	109		222
Пономарева Д.А.	217	Радбиль А.Б.	476		223
	227	Раджабова С.Ю.	136		224
Попов А.А.	169	Радина А.Д.	384	Рябова Д.И.	172
	170	Разакова Ж.Ж.	498		222
	234	Разина А.Б.	168		223
	248	Рамазанов Ш.М.	505		224
	450	Раскильдина Г.З.	90	Рябокоть И.С.	501
Порсев В.В.	362	Рассказова В.В.	110	Рязанов Н.Д.	117

Саварец А.Р.	260		316	Ситдикова А.Р.	124
Саврина Е.А.	500	Сачкова А.А.	116	Скатава А.А.	19
Савина А.И.	118	Светлакова М.М.	25	Скворцова С.В.	321
Савиных Д.О.	248	Светлов Д.А.	270	Скрипченко С.Ю.	328
Савченко А.Г.	498		408		516
Сазонов О.О.	182	Свирщевская Е.В.	55	Скрылькова А.С.	125
	225	Свищев В.Н.	122	Скубенич А.Ю.	228
Сазонова Е.В.	40	Сегидя О.О.	103	Скудин В.В.	486
	54		123	Сметанина К.Е.	272
	66		142		450
Сайфиев З.З.	494	Седов В.П.	501	Смирнов А.А.	434
Сайфутярова А.Э.	387		506	Смирнов А.В.	352
Сак Ю.В.	131		523	Смирнов А.С.	229
Саликов Р.Ф.	31	Селиванова Н.М.	404	Смирнов Д.В.	435
	53	Селимов Д.А.	465		502
	58		505	Смирнов Е.П.	435
	119	Семенов В.С.	274	Смирнов М.А.	230
	129		304	Смирнов М.К.	114
	137		328		118
Салимгареева Л.А.	90		330		154
Саломатина Е.В.	179		455	Смирнов С.М.	323
	228		516	Смирнова Е.А.	322
	232	Семенов А.П.	419	Смирнова К.С.	361
	522		424		390
Сальникова Н.В.	502		441	Смирнова Л.А.	179
Самадов А.С.	439	Семенов В.А.	358		184
Самаров А.А.	403		388		228
Самигуллина А.И.	432		389		232
	451	Семеньева Л.Л.	218		485
Самойленко Д.Е.	120	Семешкина Д.Д.	260		522
Самофалов П.С.	503		302	Смирнова Я.М.	294
Самульцев Д.О.	388		319	Смолобочкин А.В.	126
Санина Н.А.	70		338	Смыслов Р.Ю.	392
	94	Сергеев А.А.	506	Снегирёва А.А.	483
	106		523	Снетов В.Н.	420
Сапрыгина А.В.	504	Серегина Т.С.	167	Собола Д.С.	505
Саранцева С.В.	501		241	Соборнова В.В.	398
Сарвин И.А.	121	Серхачева Н.С.	177		436
Сарханова А.А.	265		217	Соков С.А.	127
Сарычев М.Н.	304		227	Соколов А.А.	128
	455	Сивохин А.П.	230	Соколов Д.В.	324
Сатурина Е.В.	433	Сивцов Е.В.	197	Соколова А.Д.	58
Сафарова И.В.	394	Сизов Л.Р.	112		119
Сафонов А.Н.	226	Силантьева Е.В.	217		129
Сафроненко М.Г.	289		227	Соловьева А.О.	215
	317	Симдянов И.В.	156	Соловьева Е.А.	130
	339	Сироткин Р.Г.	257	Соловьева С.Е.	84
Сафронова В.А.	251		320		109

Сологубов С.С.	395	Темников М.Н.	202	Топоркова В.Д.	330
	531	Теньковцев А.В.	168	Топчий М.А.	239
Соломаха О.А.	231		191	Торчакова О.М.	512
Сонин Н.О.	47	Тепляшин Н.В.	391	Тохтобин Е.Д.	137
Сорокин А.В.	251	Терентьев А.О.	41	Точилин Н.В.	513
Сорокин И.С.	325		43	Трайнов К.П.	75
Сорокина С.А.	208		52	Грашаева П.И.	331
Сорокоумов В.Н.	97		72	Трегубов А.В.	514
Соснина Д.В.	507		81	Третьяков А.В.	265
Сосунов Е.А.	326		103	Третьяков Е.В.	93
Сохадзе Л.А.	110		123	Третьякова В.А.	519
Старцева О.М.	150		140	Трифонов А.Л.	138
Стахеев С.Г.	496		142	Тронов А.П.	264
Степанова М.А.	231	Тимофеева И.И.	252		515
Степнова А.Ф.	439		287	Трофимова О.Ю.	65
Стойков И.И.	36	Тимошкин А.Ю.	277	Трошин О.Ю.	278
	87	Тимченко Е.А.	162		294
	104		188		342
	134		199	Тумаева О.Н.	332
	143	Титаев К.М.	510		528
Столповская Н.В.	17		521	Тупиков А.С.	79
Стопорев А.С.	441	Титова А.В.	506		105
Страхова В.И.	131	Титова С.М.	282		175
Строганова Т.А.	132		304		193
Ступников А.А.	203		328	Турьгин В.В.	61
Субботин Д.И.	420		330	Тусеева Е.К.	399
Суворова Ю.В.	133		455	Тюбаева П.М.	169
Судакова М.Е.	437		516		170
Суегина А.К.	327	Тихомирова Т.В.	48		234
Сулейманов Е.В.	263		60	Тюрина Е.А.	333
	386		91	Удалов И.Д.	285
Султанаев В.Р.	134		95		334
Султанова Э.Д.	109		261	Устимова М.А.	49
Султанова Я.В.	508		407		139
Сундарева Ю.А.	232	Тихонова А.А.	478	Устинов И.И.	86
Сустаева К.С.	180	Тихонова Е.Л.	527	Устюжанин А.О.	140
Суханов М.В.	342	Тоирова Г.Х.	212	Фадеев В.В.	515
Суясова М.В.	501		220	Фадин А.Ф.	235
	506	Тойкка М.А.	434	Фазлеева Г.М.	155
	523	Тойкка Ю.Н.	34		174
Сыров Е.В.	253	Токарева А.А.	511	Файзуллозода Э.Ф.	439
	323	Толчев А.В.	264	Фам Ван Тхуан	236
	325		515	Фатеева Е.С.	203
Танасевич В.А.	135	Томилин О.Б.	385	Фатуев Е.Д.	141
Тарасов А.Е.	165	Томилин Ф.Н.	392	Федоров А.Ю.	25
Тарасов В.Е.	509	Томс Р.В.	177		35
Татьяненко Л.В.	106	Тонкова С.С.	329		55
Тахиров Ю.Р.	136	Тонконог А.Д.	253		74

76			
100			
116			
144			
124			
157			
Федоров М.С.	438		
Федоров Ю.В.	107		
	139		
	387		
Фёдорова А.В.	335		
Федорова К.А.	235		
Федорова О.А.	49		
	107		
	139		
	387		
Федорова У.В.	103		
	123		
	142		
Федоскин И.А.	237		
Федюшкин И.Л.	19		
	73		
Федянин И.В.	432		
Филимонова Д.А.	143		
Филиппов А.А.	307		
	438		
Филиппов Д.В.	283		
Флигинских Д.Е.	350		
Фомин А.В.	516		
Фомин В.М.	406		
Фомина В.А.	336		
Фомина И.О.	404		
Фоминых О.Д.	174		
Фонарёва И.П.	55		
	144		
Фортальнова Е.А.	289		
	317		
	339		
Форысенкова А.А.	517		
Французова Л.В.	145		
Френкель Е.Д.	337		
Фролов К.А.	77		
Фролов К.А.	146		
Фукин Г.К.	85		
Фукина Д.Г.	263		
	495		
Хайдукова М.М.	343		
Хакимов Дж.Н.	439		
Хаматгаллимов А.Р.	174		
Ханин Д.А.	202		
Харитонов В.Б.	147		
Хасанов М.Н.	238		
Хашеватская В.И.	338		
Хисматуллин З.М.	182		
Хитров М.Д.	148		
Хлытин Н.В.	86		
Ходов И.А.	11		
	398		
	436		
Хрычкова А.П.	206		
	239		
Хуан Ч.	339		
Хубиев О.М.	491		
Цаплинская М.В.	51		
Центалович Ю.П.	367		
Цилимбаева Е.А.	518		
Часова В.О.	214		
Часткова К.	505		
Чвалун С.Н.	178		
	203		
	204		
	207		
Чебанова Е.С.	474		
Червякова П.Д.	231		
Черепанов В.М.	437		
Черепанов И.С.	519		
Черкасов В.К.	29		
Черкасова Е.И.	184		
Чернавчиц Н.А.	27		
Черникова Е.В.	177		
Чернова К.А.	149		
Черномыз М.С.	340		
Чернышева Е.А.	150		
Чибиряев И.О.	536		
Чиркова Е.В.	399		
Чичаров А.А.	240		
Чичева Д.С.	410		
Чичева П.А.	151		
Чмелюк Н.С.	139		
	387		
Чувашкин С.И.	178		
Чугунов Д.Б.	341		
Чулкова Т.Г.	156		
	189		
Чумаков И.П.	537		
Шавердина А.А.	152		
Шайморданова Г.М.	394		
Шакун В.А.	280		
Шалыгин А.С.	366		
Шамилов Р.Р.	378		
Шанвар С.	520		
Шарипов М.С.	494		
Шарипова С.М.	155		
Шафер С.Е.	510		
	521		
Шварёва А.Г.	262		
Шевченко М.И.	72		
Шелковников В.В.	117		
Шеломенцев И.В.	241		
Шелудько П.Н.	522		
Шиловская М.В.	153		
Шипова Т.Е.	154		
Ширинова С.М.	453		
Ширшин К.К.	131		
Шитиков Н.В.	132		
Шифрина З.Б.	208		
Шихалиев Х.С.	17		
Шишликова М.А.	22		
Шишлова А.А.	261		
Шишов А.Ю.	271		
	286		
	288		
	298		
	299		
	301		
	308		
Шмелев А.Г.	174		
Шмелькова С.А.	506		
	523		
Шоипова Ф.Х.	242		
Шоназаров А.Р.	136		
Шотина В.А.	495		
Штанский Д.В.	215		
	477		
	487		
Шуайбов А.О.	465		
	505		
Шуклина Н.Н.	406		
Шумилова Е.Ю.	524		
Шумовская К.Ф.	342		
Шурпик Д.Н.	36		
	87		
	104		
Шустиков А.А.	155		

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Щегравина Е.С.	55		67	Ямщикова Ю.Ф.	440
	116	Юрени А.Ю.	437	Янкович П.	157
	124	Юськина Е.А.	343	Ярахмедов М.Б.	441
	144	Якиманский А.А.	156	Яруллин Д.Н.	525
Щербак Г.В.	248		189	Яшкин С.Н.	270
	450	Якиманский А.В.	156		408
Щербаков А.М.	55		189	Яшкина Е.А.	270
Щугорева И.А.	392	Якимова Л.С.	134		
Эленберг Е.В.	98		143		
Эшкурбонов Ф.Б.	212	Якушев И.А.	297		
	220		306		
Юдашкин А.В.	18		326		

**XXVI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(с международным участием)**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 г.

Печатается в авторской редакции

Ответственный за выпуск:
Е.Н. Буланов

Оригинал-макет:
Е.Н. Буланов