



Международная научная конференция  
студентов, аспирантов и молодых учёных

# ЛОМОНОСОВ – 2023

Секция «Химия»

10–21 апреля 2023

## Материалы конференции

[lomonosov2023.chem.msu.ru](http://lomonosov2023.chem.msu.ru)





УДК 54  
ББК 24я43  
М34

Отв. ред.: Дзубан А.В.

М34 **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», секция «Химия».** – М.: Издательство «Перо», 2023. – 121 МБ. [Электронное издание]. – Систем. требования: процессор x86 с тактовой частотой 500 МГц и выше; 512 Мб ОЗУ; Windows XP/7/8; видеокарта SVGA 1280x1024 High Color (32 bit). – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-00218-214-5

ISBN 978-5-00218-214-5

УДК 54  
ББК 24я43

© Авторы статей, 2023





## О КОНФЕРЕНЦИИ

В 2023 году традиционная **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»** проходила с 10 по 21 апреля в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова в рамках Международного молодёжного научного форума «Ломоносов». Председателем центрального оргкомитета является ректор МГУ академик Виктор Антонович Садовничий.

Основная цель конференции «Ломоносов» — развитие творческой активности студентов, аспирантов и молодых учёных, привлечение их к решению актуальных задач современной науки, сохранение и развитие единого международного научно-образовательного пространства, установление контактов между будущими коллегами.

Для участия в конференции приглашались студенты (специалисты, бакалавры или магистры), аспиранты, соискатели и молодые учёные (без степени кандидата наук) любой страны мира в возрасте до 35 лет (включительно) — учащиеся или сотрудники российских и зарубежных вузов, аспиранты и сотрудники научных учреждений.

Официальные языки конференции: русский и английский.

В 2023 году работа конференции проходила по 40 секциям, отражающим все основные направления современной фундаментальной и прикладной науки.

**Секция «Химия»** традиционно включала в себя следующие подсекции:

1. Аналитическая химия
2. Высокомолекулярные соединения
3. Дисперсные системы и поверхностные явления
4. История химии
5. Катализ
6. Неорганическая химия I (студенты)
7. Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)
8. Органическая химия
9. Радиохимия и радиоэкология
10. Физическая химия I: молекулярное моделирование, спектроскопия, лазерная химия
11. Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика
12. Физическая химия III: процессы с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах (электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия)
13. Химическая технология и новые материалы
14. Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии

Было подано 1513 заявок, принято 1439, из них 577 устных докладов и 862 стендовых. 1221 автор принял участие.

Секция «Химия» в 2023 году работала в очном формате на базе химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3). В силу особых обстоятельств у участников часть докладов была также заслушана дистанционно с помощью систем видео-конференц-связи.

Вся информация о содержании секции «Химия» и итогах её работы доступна на сайте <https://lomonosov2023.chem.msu.ru/>.





## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

**Председатель:** Карлов Сергей Сергеевич, *д.х.н., проф., и.о. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**Заместитель председателя:** Зверева Мария Эмильевна, *д.х.н., проф., зам. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе*

Авдеев Виктор Васильевич, *д.х.н., проф.*

Белоглазкина Елена Кимовна, *д.х.н., проф.*

Борщевский Андрей Яковлевич, *д.х.н., проф.*

Клячко Наталья Львовна, *д.х.н., проф.*

Матвеев Владимир Николаевич, *д.х.н., проф.*

Ростовщикова Татьяна Николаевна, *д.х.н., проф.*

Фельдман Владимир Исаевич, *д.х.н., проф.*

Бадун Геннадий Александрович, *к.х.н., доц.*

Богатова Татьяна Витальевна, *к.х.н., доц.*

Глебов Илья Олегович, *к.ф.-м.н., доц.*

Ефимова Анна Александровна, *к.х.н., доц.*

Истомин Сергей Яковлевич, *к.х.н., доц.*

Розова Марина Геннадьевна, *к.х.н., доц.*

Ставрианиди Андрей Николаевич, *к.х.н., доц.*

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Председатель:** Карлов Сергей Сергеевич, *д.х.н., проф., и.о. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**Заместитель председателя:** Зверева Мария Эмильевна, *д.х.н., проф., зам. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе*

Ивашко Сергей Валерьевич, *пресс-секретарь химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**Ученый секретариат:**

Лиханов Максим Сергеевич, *к.х.н., н.с., председатель совета молодых учёных химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

Дубинина Татьяна Валентиновна, *к.х.н., в.н.с.*

Дзубан Александр Владимирович, *м.н.с.*

Чернышева Мария Григорьевна, *д.х.н., доц.*

Карпушкин Евгений Александрович, *к.ф.-м.н., доц.*

Касьянов Иван Алексеевич, *к.х.н., доц.*

Беркович Анна Константиновна, *к.х.н., с.н.с.*

Гачок Ирина Владимировна, *к.х.н., с.н.с.*

Комкова Мария Андреевна, *к.х.н., с.н.с.*

Пуголовкин Леонид Витальевич, *к.х.н., н.с.*

Клещина Надежда Николаевна, *к.х.н., н.с.*

Косая Мария Петровна, *к.х.н., м.н.с.*

Жуковская Евгения Сергеевна, *к.х.н.*

Куртина Дарья Андреевна

Полевик Алексей Олегович





## ПАРТНЁРЫ



Международный молодёжный научный форум  
«Ломоносов–2023»

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Совет молодых учёных химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова



Химия и жизнь  
научно-популярный журнал  
издается с 1965 года

Научно-популярный журнал «Химия и жизнь»





## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПОДСЕКЦИЯ</b>	<b>стр.</b>
Аналитическая химия	6
Высокомолекулярные соединения	100
Дисперсные системы и поверхностные явления	235
История химии	273
Катализ	278
Неорганическая химия I (студенты)	349
Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)	448
Органическая химия	491
Радиохимия и радиозэкология	797
Физическая химия I: молекулярное моделирование, спектроскопия, лазерная химия	867
Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика	918
Физическая химия III: процессы с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах (электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия)	957
Химическая технология и новые материалы	992
Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	1149





## ПОДСЕКЦИЯ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- анализ с применением методов ИК-, КР-, ГКР-Фурье-спектроскопии, цветометрии, хемилюминометрии, атомной спектроскопии, масс-спектрометрии, термооптической спектроскопии, оптодов.
- Развитие хроматографических методов анализа. Новые материалы как неподвижные фазы, аппаратное оформление методов, применение хроматографических методов для решения задач промышленности, экомониторинга и др. с использованием новых методов пробоподготовки, дериватизации, разделения и детектирования. Обработка данных хроматографического анализа. Современные варианты двумерной газовой и жидкостной хроматографии, сверхкритической-флюидной хроматографии, ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии. Применение комбинированных сорбентов, монолитных сорбентов, капиллярных и поликапиллярных колонок для газовой и жидкостной хроматографии. Миниатюризированные и портативные хроматографические системы.
- Новые методики разделения и концентрирования веществ. Новые сорбенты. Наноматериалы в химическом анализе. Экстракционные растворители нового поколения.
- Сенсоры и сенсорные системы. Электрохимические сенсоры и биосенсоры. Ферментные электроды. Новые сенсорные материалы, включая электрокатализаторы, проводящие и редокс-активные полимеры, полимеры с молекулярными отпечатками, синтетические рецепторы, биомиметики, функциональные наноматериалы, наноматериалы для модификации электродов. Иммуносенсоры.
- Оптические сенсорные системы. Аналитические системы, основанные на методах гигантского комбинационного рассеяния. Оптические мультисенсорные устройства.
- Спектрофотометрические и флуоресцентные индикаторные системы.

### Жюри:

Ставрианиди Андрей Николаевич, *к.х.н., доц. (председатель)*

Комкова Мария Андреевна, *к.х.н., с.н.с. (секретарь)*

Ревельский Александр Игоревич, *д.х.н., в.н.с.*

Горбунова Мария Владимировна, *к.х.н., доц.*

Филатова Дарья Геннадьевна, *к.х.н., доц.*

Михеев Иван Владимирович, *к.х.н., ст. преп.*

Фурлетов Алексей Алексеевич, *к.х.н., ст. преп.*

Попов Александр Сергеевич, *к.х.н., асс.*

Андреев Егор Андреевич, *к.х.н., с.н.с.*

Левкина Валентина Владимировна, *к.х.н., м.н.с.*

Самохин Андрей Сергеевич, *к.х.н., м.н.с.*





## Целевое профилирование аминокислот и низкомолекулярных карбоновых кислот в сыворотке крови больных с диагнозом эндометриоз и миома матки

*Арасланова А.Т., Лазаретова А.И., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [araslanova1903@gmail.com](mailto:araslanova1903@gmail.com)*

В данном исследовании разработаны аналитические подходы для высокочувствительного и селективного определения низкомолекулярных жирных кислот (НМЖК) методом ГХ-МС и аминокислот методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием в сыворотке крови и проведен сравнительный анализ метаболомных профилей анализов у больных с эндометриозом и с миомой матки.

Эндометриоз – одно из распространенных заболеваний женской репродуктивной системы, точная этиология которого до сих пор неизвестна. Это обусловлено в первую очередь сложностью клинической картины и схожими симптомами с другими гинекологическими заболеваниями. Таким образом, разработка надежных неинвазивных диагностических тестов для ранней диагностики эндометриоза остается крайне актуальной задачей. Имеющиеся литературные данные о метаболомных исследованиях биологических объектов при эндометриозе весьма разнообразны и противоречивы. Во многих исследованиях в качестве ключевых метаболитов при эндометриозе отмечают аминокислоты и НМЖК, которые могут служить биомаркерами такого заболевания. Таким образом, целью данного исследования явилось получение и анализ хроматографических профилей аминокислот и НМЖК в сыворотке крови больных с эндометриозом и миомой матки для выявления их диагностической значимости в качестве биомаркеров.

В ходе исследования разработаны аналитические подходы для высокочувствительного определения органических кислот (аминокислоты и НМЖК) в сыворотке крови больных с эндометриозом. Определение аминокислот проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием с предварительной дериватизацией дансилхлоридом. Получаемые производные характеризуются стабильностью и обеспечивают высокую чувствительность при определении спектрофотометрическим и флуориметрическим детекторами. Выбраны условия градиентного элюирования для селективного разделения 23 аминокислот и выявлены основные факторы, влияющие на параметры разделения (рН подвижной фазы, природа растворителя и буферного раствора, профиль градиентного режима). Определение короткоцепочечных жирных кислот проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Традиционный газохроматографический способ определения метаболитов в форме силильных производных не обеспечил требуемой чувствительности определения этих анализов, высокая летучесть которых уже на стадии пробоподготовки приводила к значительным потерям и невоспроизводимости результатов. Применение метода ион-эксклюзионной хроматографии с рефрактометрическим детектированием не позволило достигнуть требуемой чувствительности при определении органических кислот. В работе оптимизированы условия для этих анализов методом ГХ-МС на полярной неподвижной фазе без дериватизации. На модельных системах предложена схема подготовки сыворотки крови к анализу (осаждение белков и очистка от липидов) и условия селективного разделения (температурный градиент 70–230 °С). Проведена оценка метрологических характеристик разработанных методик.

Получены хроматографические профили органических кислот в сыворотках крови больных с эндометриозом и с миомой матки (в качестве контроля) с последующей хемометрической обработкой для выявления потенциальных биомаркеров заболевания.





## Роль полиэлектролитов в разработке сенсорных систем

*Балдина А.А., Евдокимов А.А.*

*Аспирант, 4 курс*

*Национальный исследовательский университет ИТМО, НОЦ инфохимии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [aastekolshchikova@itmo.ru](mailto:aastekolshchikova@itmo.ru)*

Разработка сенсорных покрытий как важных сенсорных элементов, сочетающих в себе функциональность, простоту, химическую и физическую стабильность, играет важную роль в тенденциях развития электрохимических сенсорных систем. Простые и универсальные процедуры сборки делают полиэлектролиты очень удобными для использования в электрохимических датчиках. Работа посвящена архитектуре сенсорных слоев и роли полиэлектролитов в разработке сенсорных систем.

Полиэлектролиты использованы в архитектуре электрохимических сенсоров для захвата различных материалов в чувствительные слои. Полиэлектролиты также обеспечивают перенос электронов между аналитом и преобразователем.

Методами приготовления чувствительных слоев на основе полиэлектролитов являются послойный и метод литья. В отличие от многих других способов модификации поверхности электрода, показано, что послойная полиэлектролитная сборка позволяет адаптировать процесс модификации к различным типам подложек.

Основными результатами работы является разработанный новый универсальный метод модификации планарных и микроэлектродов с улучшенными характеристиками по долговременной стабильности и уменьшенной стоимостью и простоты изготовления по сравнению с существующими аналогами. Универсальность метода подтверждается применением многослойных полиэлектролитных слоев для создания различных типов сенсоров, таких как ионоселективные электроды [1], иммуносенсоры [2], биосенсоры [3].

Полиэлектролитные структуры позволяют создавать датчик на ионы натрия и калия с псевдо-внутренним раствором на планарной подложке. Это позволяет улучшить аналитические характеристики сенсора, благодаря устранению блокирования передачи электронной проводимости в ионную [1].

Полиэлектролиты увеличивают адсорбцию слоев антител и антигенов на подложке, тем самым повышая чувствительность анализа. Гидрофильные свойства подавляют неспецифическую адсорбцию, тем самым повышая специфичность сенсора. Полиэлектролитные слои упростили процесс блокирования поверхности (без блокирующего агента). Применяя предложенный метод, разработан иммуноферментный сенсор для определения вируса клещевого энцефалита [2] и бактерии золотистого стафилококка.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 21-73-10185.*

### Литература

1. Stekolshchikova A. A. et al. Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled onto the carbon adhesive tape //ACS omega. 2019. Vol. 13. P. 15421-15427.
2. Baldina A. A. et al. Immunochemical biosensor for single virus particle detection based on molecular crowding polyelectrolyte system //Journal of Applied Polymer Science. 2022. Vol. 24. P. 52360.
3. Baldina A. A. et al. Uricase crowding via polyelectrolyte layers coacervation for carbon fiber-based electrochemical detection of uric acid //Polymers. 2022. Vol. 23. P. 5145.





## Влияние величины потенциала разомкнутой цепи на удерживание анионных и незаряженных ароматических соединений в режиме электромодулированной хроматографии на углеродном сорбенте

**Банникова В.М.**

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [vasilisa.bannikova@chemistry.msu.ru](mailto:vasilisa.bannikova@chemistry.msu.ru)

Одним из перспективных направлений развития жидкостной хроматографии является так называемая «электромодулированная жидкостная хроматография» (ЭМЖХ, *electromodulated liquid chromatography*) — метод, объединяющий хроматографический эксперимент и приложение потенциала к электропроводящему сорбенту. В результате такого воздействия сорбционные характеристики неподвижной фазы плавно меняются.

Для проведения ЭМЖХ необходимы малодоступные комплекующие, такие как пористая стальная колонка. В нашей работе предложена модифицированная конструкция установки, и модифицированная методика проведения ЭМЖХ-эксперимента. В качестве основной характеристики состояния сорбента предложено использовать величину потенциала разомкнутой цепи. Нами было показано, что этот параметр хорошо коррелирует с изменением сорбционных свойств, остается стабильным при прекращении приложения к системе внешнего потенциала, и его стабильность не зависит от величины приложенного потенциала.

В качестве неподвижной фазы мы использовали углеродный сорбент Hypercarb. Среди графитированных углеродных сорбентов этот материал занимает особое место, так как, по утверждению разработчиков и производителей, не имеет на поверхности функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям с аналитами в растворе. Согласно одной из гипотез, изменение сорбционных свойств этого сорбента в ходе ЭМЖХ обусловлено возникновением электростатических взаимодействий между заряженной поверхностью сорбента и заряженным аналитом [1]. В этом случае, очевидно, перезарядка сорбента не должна влиять на удерживание незаряженных аналитов.

В ходе нашей работы были изучены 5 тестовых аналитов, 2 из которых — анионной природы (соли ароматических сульфокислот, данные по ЭМЖХ с которыми были известны из литературы), а 3 — в условиях эксперимента остаются в виде незаряженных молекул.

Полученные в нашем эксперименте результаты для заряженных аналитов совпадают с литературными [1]. Удерживание анионов прямо пропорционально величине потенциала разомкнутой цепи, причем угол наклона  $\log k(E)$  для двухзарядного аналита примерно вдвое больше, чем для однозарядного.

Времена удерживания двух из трех незаряженных аналитов тоже линейно зависят от потенциала разомкнутой цепи, хотя угол наклона соответствующих прямых  $\log k(E)$  примерно в 5 раз меньше, чем у однозарядного аниона. Можно предположить, что наравне с предполагаемым электростатическим взаимодействием, присутствует некое дополнительное, не учтенное в простейшей модели. Для уточнения природы этого взаимодействия (или комплекса взаимодействий) необходимо расширить список незаряженных аналитов.

### Литература

1. Soto R. J., Hayes M. A., Porter M. D. Electrochemically modulated liquid chromatography in fused silica capillary columns // *Anal. Chem.* 2019. Vol. 91. P. 13994-14001





## Использование метода Нелдера-Мида для оптимизации операционных параметров ионного источника масс-спектрометра в системе ГХ-МС

*Белоносова В.А., Данилов Д.А.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [bielonosova@gmail.com](mailto:bielonosova@gmail.com)*

ГХ-МС — это практически единственный метод качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных систем, состоящих из веществ, способных к существованию в газообразном состоянии. Газовый хроматограф позволяет выделять индивидуальные компоненты из их смесей, а масс-спектрометр проводить качественный и количественный анализ. В качественном анализе особо зарекомендовал себя ионный источник электронного удара, позволяющий регистрировать масс-спектры веществ. Такие системы могут работать в двух режимах: измерения масс-спектра электронного удара в широком диапазоне масс (качественный анализ) и регистрации ионного тока избранного иона (количественный анализ).

Данная работа посвящена оптимизации операционных параметров ионного источника масс-спектрометра с целью получения наилучшего отношения сигнал-шум в режиме измерения избранных ионов. Такими ионами были выбраны осколки с отношением  $m/z$  равным 206 и 219. Данная область масс-спектра близка к одному из биомаркеров, применяемого при идентификации типа нефтесодержащих систем. Массовое число 219 соответствует одному из осколков перфтортрибутиламина, калибровочного газа. А 206 использовано для наблюдения за изменением фонового сигнала. Операционными параметрами были выбраны: напряжения на 1 и 2 линзах ионной оптики, отражающего электрода и тока анода. Измерения проводили на ГХ-МС Clarus 600 (Perkin Elmer).

В ходе эксперимента проводилась съемка хроматограмм калибровочного газа (перфтортрибутиламин) в потоке газа носителя (гелия) 1 мл в минуту. На первом этапе были построены однофакторные зависимости параметров ионного источника с определенным шагом: напряжения на 1 и 2 линзах, тока анода от 0 до 200 В с шагом 40, напряжение на отражающем электроде от 0 до 10 В с шагом 2. Далее был применён метод многофакторной оптимизации Нелдера-Мида, где полученное значение ионного тока являлось значением функции, а параметры ионного источника координатами точек, образующих симплекс.

В ходе сравнения результатов многофакторной оптимизации методом Нелдера – Мида с алгоритмом, рекомендуемым производителями ГХ-МС (однофакторный) было выявлено многократное улучшение показателей. Полученная оптимизация в дальнейшем будет использована при проведении количественного анализа нефтесодержащих систем.





**Пьезоэлектрический сенсор на основе многостенных углеродных нанотрубок, наночастиц магнетита и молекулярно импринтированных полимеров «ядро-оболочка» для определения макролидных антибиотиков**

**Бизина Е.В., Ефросинина А.В., Ермолаева Т.Н.**

*Аспирант, 3 года обучения*

*Липецкий государственный технический университет,*

*Металлургический институт, Липецк, Россия*

*E-mail: [katarina.bizina1821@mail.ru](mailto:katarina.bizina1821@mail.ru)*

Разработан пьезоэлектрический сенсор с распознающим слоем на основе магнитных углеродных нанокомпозитов (МУНК), включающих многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), магнитные наночастицы  $Fe_3O_4$  (МНЧ) и наносферы полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) эритромицина и азитромицина, синтезированные методом «ядро-оболочка». В качестве ядер использовали частицы диоксида кремния, на поверхности которых путем свободно-радикальной полимеризации ( $SiO_2@ПМО$ ) или золь-гель методом ( $SiO_2@SiO_2$ ) была синтезирована молекулярно импринтированная макролидами оболочка.

Магнитные наночастицы иммобилизовали на поверхности углеродных нанотрубок посредством физической сорбции (соотношение УНТ : МНЧ — 3 : 1). Для предотвращения агрегации переводили нанокомпозиты в дисперсное состояние с помощью 1 %-ного водного раствора Triton X-100. После закрепления импринтированных частиц получали композиты ПМО@ $SiO_2$ /МУНК (свободно-радикальная полимеризация) и  $SiO_2@SiO_2$ /МУНК (золь-гель синтез).

Частицы  $SiO_2$  синтезировали методом Штобера, варьируя соотношение кремнийорганических соединений (тетраэтоксисилан и (3-аминопропил)-триэтоксисилан),  $NH_4OH$  и этанола. Размер ядер и наночастиц ПМО устанавливали методом атомно-силовой микроскопии, а плотность и однородность слоя на поверхности магнитных углеродных нанокомпозитов — методом пьезокварцевого микровзвешивания. При синтезе ПМО-оболочки методом свободно-радикальной полимеризации в качестве функционального и кросс-мономеров применяли метакриловую кислоту и этиленгликольдиметакрилат, положительно зарекомендовавшие себя ранее. Оптимальное соотношение компонентов (темплат : функциональный мономер : кросс-мономер) устанавливали по максимуму на спектрах поглощения в УФ-области, варьируя количество реагентов в полимеризационной смеси, которое составило 4 : 32 : 240 для эритромицина и 4 : 16 : 120 для азитромицина. Золь-гель метод включал формирование ядра диоксида кремния с последующим созданием тонкой оболочки  $SiO_2$  с отпечатками антибиотика на основе кремнийорганических соединений, используемых при синтезе ядра

Методом ИК-спектроскопии изучена структура распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора на основе молекулярно импринтированных наносфер «ядро-оболочка». Для выявления связей, образующихся между отдельными компонентами, сравнивали ИК-спектры антибиотиков, молекулярно импринтированных и неимпринтированных полимеров. Методом пьезокварцевого микровзвешивания оценена эффективность регенерирующих растворов, обеспечивающих быстрое извлечение темплатов из полимерной матрицы. Показано, что успешное извлечение антибиотиков без разрушения поверхностных отпечатков наблюдается только при применении этанола.

Формирование распознающего слоя осуществлялось под действием внешнего магнитного поля. Установлено, что при определении азитромицина при помощи пьезоэлектрического сенсора с покрытием ПМО@ $SiO_2$ /МУНК градуировочные графики линейны в диапазоне 5–160 мкг/мл, а эритромицина — 10–160 мкг/мл, а с распознающим слоем на основе  $SiO_2@SiO_2$ /МУНК при определении эритромицина линейны в интервале 20–400 мкг/мл.





## Синтез и изучение новых сорбентов для гидрофильной хроматографии с полиакриловой кислотой в функциональном слое

*Бородина А. Ф., Чикурова Н. Ю.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [borodina.apollinaria@gmail.com](mailto:borodina.apollinaria@gmail.com)*

В настоящее время гидрофильную хроматографию широко применяют для решения различных аналитических задач. Одним из направлений развития метода является синтез и исследование новых сорбентов.

Использование полимеров представляет собой перспективный подход к созданию новых гидрофильных сорбентов. Формирование полимерного функционального слоя может эффективно экранировать матрицу и снизить ее негативное влияние на удерживание аналитов. Более того, модифицирование полимерами разных матриц, в том числе и на основе силикагеля, может изменить селективность разделения аналитов. Согласно данным литературы, к настоящему моменту получены неподвижные фазы с полимерными слоями на основе полиэтиленамина [1], полиакриловой [2], полимолочной [3], полиитакановой кислот [2]. Для создания полимерного функционального слоя на поверхности матрицы впервые предложено использовать клик-реакцию Уги, что позволит получить сорбент в одну стадию из доступных реагентов.

В работе получены два новых сорбента по реакции Уги путем ковалентного модифицирования 3-аминопропилсиликагеля ацетальдегидом, морфолиноэтилизоцианидом и полиакриловой кислотой или сополимером полиакриловой кислоты и полиакрилата натрия. Сравнение характеристик сорбентов с помощью теста Танака показало, что фаза, с сополимером в слое, является более гидрофильной согласно фактору удерживанию уридина ( $kU = 2.59$ ) по сравнению с фазой с поликислотой ( $kU = 2.01$ ). Показано, что замена сополимера акриловой кислоты и акрилата натрия на полиакриловую кислоту приводит к получению сорбента с меньшей анионообменной селективностью.

На более гидрофильном сорбенте с сополимером можно разделить 8 азотистых оснований и нуклеозидов за 9 минут с эффективностью до 17000 тт/м, а на сорбенте с полиакриловой кислотой — 7 веществ данных классов за 10 минут с эффективностью до 13000 тт/м. Использование сорбента с сополимером в слое позволяет разделить смесь 6 сахаров за 11 минут, что невозможно в случае сорбента с полиакриловой кислотой.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.*

### Литература

1. Peng Y. et al. A hyperbranched polyethylenimine functionalized stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408, № 13. P. 3633–3638.
2. Hu Y. et al. Poly(itaconic acid)-grafted silica stationary phase prepared in deep eutectic solvents and its unique performance in hydrophilic interaction chromatography // *Talanta.* 2019. Vol. 191. P. 265–271.
3. Ohyama K. et al. Poly(L-lactic acid)-modified silica stationary phase for reversed-phase and hydrophilic interaction liquid chromatography. // *J. Sep. Sci. Germany*, 2015. Vol. 38, № 5. P. 720–723.





**Использование кремниевых наночастиц  
для люминесцентного определения катехоламинов**  
*Васильева А.А., Холманских Д.Д., Горбунова М.В., Аняри В.В.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [6490351@gmail.com](mailto:6490351@gmail.com)*

Кремниевые наночастицы — перспективные наноразмерные материалы, которые за счет своей хорошей стабильности, низкой токсичности, оптических характеристик и других свойств нашли широкое применение в различных отраслях науки для решения многих задач. В частности, они используются в аналитической химии для определения биологически активных веществ.

Перспективна разработка простых и доступных способов определения веществ, выполняющих важные регуляторные функции в организме, например, катехоламинов. На данный момент предложено множество методик анализа этих веществ, в том числе с применением наночастиц. Однако отсутствуют исследования, посвященные изучению возможности использования кремниевых наночастиц для определения катехоламинов. Люминесцентные свойства кремниевых наночастиц, а также простота их синтеза и доступность исходных реактивов могли бы сыграть важную роль в разработке чувствительных способов определения представителей этого класса.

Целью данной работы является синтез кремниевых наночастиц, изучение их спектральных свойств и возможности использования для определения катехоламинов.

Проведен синтез кремниевых наночастиц с использованием в качестве прекурсоров АРТЕS и аскорбиновой кислоты, в спектрах возбуждения и люминесценции полученных частиц наблюдаются максимумы при 360 нм и 445 нм, соответственно. По результатам электронной просвечивающей микроскопии установлено, что средний диаметр синтезированных частиц составляет 2.7–3.3 нм. На примере взаимодействия наночастиц с адреналином и норадреналином изучена возможность их использования для люминесцентного определения катехоламинов. Анализ основан на регистрации изменения люминесцентных свойств частиц: возникает максимум люминесценции при 500–510 нм и снижается интенсивность люминесценции при 445 нм. Оценено влияние рН, температуры, воздействия ультразвука на скорость и глубину протекания реакций. В наибольшей степени взаимодействие происходит за 30–40 мин, при рН 10.5; нагревание до 40 °С позволяет ускорить реакцию, при более высоких температурах происходит заметная агрегация частиц и потеря ими люминесцентных свойств. Получены градуировочные зависимости для определения данных катехоламинов, предел обнаружения адреналина составил 1 мкМ, норадреналина — 0.4 мкМ, диапазоны определяемых содержаний — 4–50 мкМ и 1.2–50 мкМ соответственно. Изучена кинетика реакции наночастиц с указанными катехоламинами. Порядок реакции составляет 1.5 и 1.1 в случае адреналина и норадреналина, соответственно, что свидетельствует о сложности протекающих процессов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10001) и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".*

*Исследование проводилось при поддержке ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы», национального проекта «Наука» и Программы развития МГУ.*





## Оценка качества трансформаторного масла методом ИК-спектроскопии

*Гаджиева А.С., Муратова В.М., Семенюк П.Р.*

*Студентка, 4 курс бакалавриата*

*Югорский государственный университет, Высшая нефтяная школа,*

*Ханты-Мансийск, Россия*

*E-mail: [gaykhanoom@bk.ru](mailto:gaykhanoom@bk.ru)*

В процессе эксплуатации высоковольтных трансформаторов происходит изменение химического состава трансформаторного масла, что ведет к ухудшению его электроизоляционных свойств и повышает вероятность выхода из строя дорогостоящего электрооборудования [1]. Для обеспечения необходимых свойств к химическому составу изоляционных масел предъявляются строгие требования предусмотренные ГОСТ Р 54331-2011. В связи с этим, разработка новых физико-химических методов анализа трансформаторного масла является актуальной темой для исследования. Сейчас оценку качества трансформаторных масел проводят методами анализа, приведенными ГОСТ ИЕС 60666-2014: тонкослойная, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматографии, а также ИК-спектроскопия. С помощью ИК-спектрометрии определяют только содержание ионола – обязательной антиокислительной присадки. Целью данной работы является расширение возможности метода ИК-спектроскопии для определения качества трансформаторного масла.

ИК-спектры объектов анализа регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (Simex) в жидкостной кювете с окнами из ZnSe, в режиме пропускания в спектральном диапазоне  $4000-600\text{ см}^{-1}$ , с разрешением 4, числом сканирования 16 и с изменяемой длиной оптического пути от 0.015 мм до 0.555 мм. В качестве объектов анализа использовали модельные растворы трансформаторного масла с добавками ионола, стеариновой кислоты, бутилстеарата, индивидуальные органические кислоты и их сложные эфиры, образцы нового и эксплуатационного трансформаторного масла.

В ходе эксперимента была определена оптимальная толщина слоя пробы масла для регистрации ИК-спектров поглощения слоя, которая составляет 0.5 мм. Также, было установлено, что из карбонильных органических соединений в трансформаторном масле в наибольших концентрациях накапливаются сложные эфиры карбоновых кислот, у которых максимум полосы поглощения деформационных колебаний карбонильной группы находится в области  $1740 \pm 5\text{ см}^{-1}$ . У карбоновых кислот максимум полосы поглощения деформационных колебаний карбонильной группы находится в области  $1710 \pm 5\text{ см}^{-1}$  и на спектрах новых, эксплуатационных и состаренных масел отсутствует.

В результате экспериментов, была разработана ИК-спектрометрическая методика одновременного определения ионола, карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот в ТМ в диапазоне концентраций 0.05–1.0 масс.%. Погрешность определения не превышает 7 %.

### Литература

1. Коробейников С.М. Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки. Ионол в изоляционном масле высоковольтного оборудования // Проблемы региональной энергетики. 2018. № 1(36). С. 96-105.



**Иммунохимическое определение трициклических антидепрессантов в моче***Газизуллина Э.Р.<sup>1</sup>, Брусницын Д.В.<sup>1</sup>, Медянцева Э.П.<sup>1</sup>,**Мустафина А.Р.<sup>2</sup>, Елистратова Ю.Г.<sup>2</sup>**Аспирант, 4 год обучения**<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,**Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия**<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,**Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр РАН, Казань, Россия**E-mail: [elvina1704@yandex.ru](mailto:elvina1704@yandex.ru)*

Мониторинг содержания лекарственных соединений и их метаболитов в биологических жидкостях позволяет оценить безопасность и эффективность медикаментозного лечения и при необходимости скорректировать дозировку.

Количественное определение лекарственных веществ иммунохимическими методами анализа отличается высокой чувствительностью и селективностью, экспрессностью и использованием малых объемов проб и реагентов.

Предложены методики определения трициклических антидепрессантов в моче с помощью поляризационного флуоресцентного иммуноанализа и амперометрических иммуносенсоров.

В поляризационном флуоресцентном иммуноанализе в качестве иммунореагентов использовали антитела против трициклических антидепрессантов и трейсер на основе нековалентно амитриптилин-модифицированных силикатных рутениевых наночастиц. Добавление антигена приводит к уменьшению значения поляризации флуоресценции, что обусловлено связыванием определяемого лекарственного соединения с антителом и увеличением числа несвязанного трейсера. Аналитические возможности поляризационного флуоресцентного определения трициклических антидепрессантов: диапазон рабочих концентраций от  $1 \cdot 10^{-10}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  М с нижней границей определяемых содержаний  $6 \cdot 10^{-11}$  М.

В составе амперометрических иммуносенсоров — гибридные модификаторы, на основе углеродных наноматериалов, аминопроизводного на платформе полиэфирополиола второго поколения и гексарениевых халькогенидных кластерных комплексов. Взаимодействие антител с определяемым антигеном проявляется в уменьшении аналитического сигнала (ток окисления кластерных комплексов рения) на дифференциально-импульсных вольтамперограммах.

Аналитические возможности иммуносенсоров при определении антидепрессантов показали, что диапазоны рабочих концентраций составляют от  $1 \cdot 10^{-10}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  М (модификатор с нанотрубками или восстановленным оксидом графена), от  $1 \cdot 10^{-10}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  М (модификатор с оксидом графена) и от  $1 \cdot 10^{-10}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М (модификатор с фуллереном), нижняя граница определяемых концентраций на уровне  $(4-8) \cdot 10^{-11}$  М.

Установлено, что содержание трициклических антидепрессантов (амитриптилина и его метаболита – нортриптилина) в отобранных пробах мочи находится на уровне  $(2.68 \pm 0.12) \cdot 10^{-8}$  М. Погрешность определения не превышает 0.050.

Изучено влияние лекарственных соединений в пробах мочи на иммунохимическое определение трициклических антидепрессантов. Вещества, сходные по структуре с трициклическими антидепрессантами, например, нейрелептик хлорпротиксен, могут взаимодействовать с используемыми антителами. Процент перекрестного реагирования не превышает 41 %. Сопоставление данных, полученных с помощью обоих методов, показало, что результаты равнозначны и вклад систематической погрешности не значим.





**ВЭЖХ-МС-МС определение нитроимидазолов в мёде  
после их выделения методом магнитной твердофазной экстракции  
с диспергированием магнитного сверхсшитого полистирола углекислым газом**

**Гончаров Н.О., Мелехин А.О., Толмачева В.В.**

*Аспирант, 1-го года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [nikita.goncharov@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.goncharov@chemistry.msu.ru)*

Определению лекарственных веществ в реальных объектах зачастую предшествует сложная пробоподготовка, упрощение которой позволяет удешевить и ускорить проведение анализа. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов пробоподготовки является актуальной задачей аналитической химии. Среди таких новых способов интерес вызывает магнитная твердофазная экстракция с диспергированием сорбента углекислым газом, в которой перемешивание раствора осуществляется не механически, а за счёт углекислого газа, который образуется в результате кислотно-основной реакции. Таким образом, не требуются перемешивающие устройства, упрощается процедура выделения веществ, а в растворе создаётся буферная смесь, обеспечивающая требуемый pH и ионную силу, повышая эффективность извлечения аналитов. Чаще всего магнитный сорбент, гидрокарбонат или карбонат натрия и кислоту прессуют в таблетку.

В качестве сорбента для проведения магнитной твердофазной экстракции с диспергированием сорбента углекислым газом предложено использовать магнитный сверхсшитый полистирол. В качестве объектов исследования выбраны нитроимидазолы. Нитроимидазолы являются синтетическими антимикробными препаратами, которые широко использовались в медицине и ветеринарии до выявления у них канцерогенных и мутагенных свойств. Сейчас использование нитроимидазолов (кроме метронидазола) запрещено для лечения сельскохозяйственных животных, но, несмотря на запрет, их продолжают использовать ввиду высокой эффективности и низкой стоимости. Из-за необходимости определять крайне низкие содержания этих препаратов в продуктах питания, объектах окружающей среды и кормах, их определению предшествуют стадии выделения и концентрирования.

Цель работы состояла в разработке способа ВЭЖХ-МС/МС определения нитроимидазолов в мёде после их сорбционного выделения на магнитном сверхсшитом полистироле в методе магнитной твердофазной экстракции с диспергированием сорбента углекислым газом. Для выделения аналитов в работе использовали таблетки массой 1.5 г, содержащие 20 мг магнитного сверхсшитого полистирола, гидрокарбонат натрия, лимонную кислоту и ацетонитрил в качестве связующего компонента. Мольное соотношение гидрокарбонат натрия : лимонная кислота составляло 1 : 0.5. Десорбцию осуществляли 2 мл ацетонитрила (1+1 мл) в УЗ-ванне. Определение аналитов проводили с помощью ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций. Для построения матричных градуировок использовали образцы мёда, не содержащие определяемых веществ. Предложенный способ обеспечивает количественное выделение нитроимидазолов (степени выделения 89–105 %) и хорошую воспроизводимость ( $s_r \leq 0.15$ ). Матричный эффект для всех веществ был ниже 20 %. Правильность предложенного способа определения была подтверждена методом «введено-найденно».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001 <https://rscf.ru/project/18-73-10001/>).*



## Изучение фармакокинетики перспективного противопаркинсонического агента с использованием метода ВЭЖХ-МС/МС

Горина Д.С.<sup>1,2</sup>, Ластовка А.В.<sup>1,2</sup>, Рогачев А.Д.<sup>1,2</sup>, Павлова А.В.<sup>2</sup>, Подтуркина А.В.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия

E-mail: [d.gorina@g.nsu.ru](mailto:d.gorina@g.nsu.ru)

В настоящее время болезнь Паркинсона (БП) является самым быстрорастущим неврологическим заболеванием в мире. БП характеризуется потерей дофаминергических нейронов, и, как следствие, двигательными нарушениями и немоторными проявлениями. Терапия предлагает симптоматическое лечение; препаратов, восстанавливающих нейроны или останавливающих их гибель, нет. Поэтому существует необходимость в поиске новых соединений, способствующих выживанию нейронов с минимальными токсикологическими рисками для пациентов.

В отделе медицинской химии Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова было получено новое производное монотерпеноида, имеющее рабочее название РА-96, проявившее нейропротекторные свойства в гистологических исследованиях и противопаркинсоническую активность в поведенческих тестах [1].

Целью работы является проведение фармакокинетических (ФК) исследований для характеристики потенциального агента в рамках доклинических испытаний.

В ходе работы была разработана и валидирована методика определения соединения РА-96 методом ВЭЖХ-МС/МС в цельной крови и тканях мозга мышей. Валидация методик выполнялась в соответствии с международными стандартами (EMA, FDA) по показателям матричного эффекта и степени извлечения; линейности градуировочного графика, правильности и воспроизводимости; стабильности в биологических матрицах (для крови).

Распределение изучали для лекарственной формы РА-96 в суспензии с твин-80 и водой для перорального введения и с твин-80 и раствором натрия хлорида для внутривенного. Были получены ФК профили РА-96 в крови и мозге мышей (рис.1-А). Полученные данные подтвердили прохождение РА-96 гематоэнцефалического барьера (ГЭБ), получено значение коэффициента прохождения соединения через ГЭБ, который составил  $K_b = 0.119 \pm 0.010$  ( $P = 0.95$ ;  $n = 4$ ). Определены основные ФК параметры соединения: биодоступность  $F_{n/o} = 8\%$ , клиренс  $Cl = 6.3$  мл/(мин\*г), время достижения максимальной концентрации  $t_{max} = 5$  мин, значение максимальной концентрации  $C_{max} = 0.6$  мкг/мл (рис.1-В).

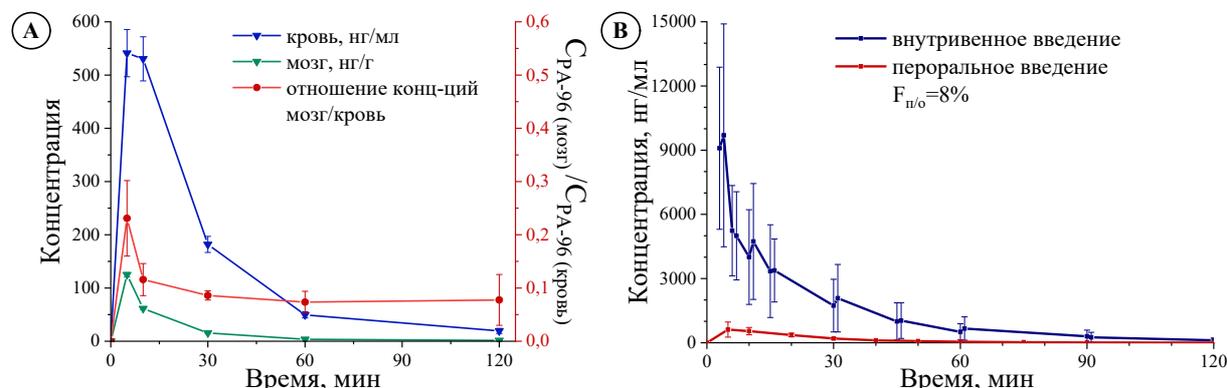


Рис.1. А Профили распределения РА-96 в крови и мозге; В Профили распределения РА-96 в крови для перорального и внутривенного введения.

### Литература

1. A. Kotlyarova, A.V. Podturkina, A.V. Pavlova, D.S. Gorina et al., A Newly Identified Monoterpenoid-Based Small Molecule Able to Support the Survival of Primary Cultured Dopamine Neurons and Alleviate MPTP-Induced Toxicity In Vivo // *Molecules*. 2022. 27(23), 8286;



## Синтез молекулярно импринтированного полианилина на структурные аналоги афлатоксина В1

Горло В.Д., Пиденко П.С.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: [victoriya.gorlo@yandex.ru](mailto:victoriya.gorlo@yandex.ru)

Афлатоксин В1 (АФВ1) представитель группы микотоксинов, продуцируемых грибами *Aspergillus flavus* и *Aspergillus parasiticus*, является загрязнителем широкого круга сельскохозяйственных культур (пшеницы, кукурузы, риса) и продуктов на их основе [1,2]. На территории ЕАЭС установлены предельно допустимые уровни содержания АФВ1 в злаковых культурах, сахаре, орехах, масличном сырье (0.005 мг/кг) и в молочной продукции (0.00015 мг/кг) [3]. Несмотря на наличие ряда инструментальных методов определения АФВ1, разработка простых в производстве и экономически доступных широкому кругу потребителей методов остается актуальной задачей.

В этом плане интерес представляют молекулярно импринтированные полимеры (МИП), которые можно использовать в качестве специфичных элементов распознавания при определении микотоксинов. Полианилин (ПАНИ) широко используется в качестве матрицы для синтеза МИП, что обусловлено его экологической безопасностью для окружающей среды, низкой себестоимостью получения, а также возможностью выбора метода получения с учетом поставленной задачи [4]. Важным этапом при синтезе МИП является выбор молекулы шаблона, использование АФВ1 является нежелательным вследствие его высокой токсичности (ЛД50 для мышей 9 мг/кг). В связи с этим интерес представляет изучение возможности замены АФВ1 при синтезе МИП на структурно близкие аналоги, в частности кверцетин, который является существенно менее токсичным по сравнению с АФВ1 (ЛД50 для мышей 160 мг/кг) [5].

Цель работы — синтез МИП на основе ПАНИ с использованием кверцетина в качестве молекул-шаблона, изучение их сорбционных свойств и аналитических характеристик. Изучено влияние условий на процесс синтеза МИП на основе окисления анилина пероксидисульфатом аммония в присутствии кверцетина, выбраны оптимальные условия синтеза и условия иммобилизации на поверхности микротитровального планшета (МТП). Показана возможность использования модифицированного МТП для многократной ( $n = 6$ ) сорбции структурных аналогов молекул шаблона (ИФ = 1.42) из модельных растворов, изучена селективность полученных МИП.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 22–16–00102.

### Литература

1. Liang Y. и др. An amino-functionalized zirconium-based metal-organic framework of type UiO-66-NH<sub>2</sub> covered with a molecularly imprinted polymer as a sorbent for the extraction of aflatoxins AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>1</sub> and AFG<sub>2</sub> from grain // *Microchimica Acta*. 2020. Т. 187. № 1.
2. Sergeeva T. и др. Fluorescent sensor systems based on nanostructured polymeric membranes for selective recognition of Aflatoxin B<sub>1</sub> // *Talanta*. 2017. Т. 175. С. 101–107.
3. ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза О безопасности пищевой продукции [Электронный ресурс]. Дата обновления: 14.07.2021. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902320560> (дата обращения 31.01.2023). - Загл. с экрана– Яз. рус.
4. Singh A. K. и др. A simple detection platform based on molecularly imprinted polymer for AFB<sub>1</sub> and FuB<sub>1</sub> mycotoxins // *Microchemical Journal*. 2021. Т. 171.
5. Song L. и др. Combined biocompatible medium with molecularly imprinted polymers for determination of aflatoxins B<sub>1</sub> in real sample // *J Sep Sci*. 2019. Т. 42. № 24. С. 3679–3687.



**Сорбция синтетических катионных красителей на наночастицах магнетита, модифицированных полиакриловой кислотой и додецилсульфатом натрия**  
*Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казимилова К.О., Штыков С.Н.*

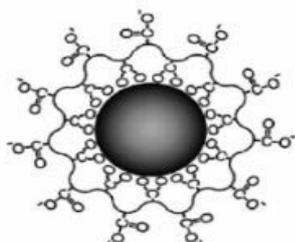
*Студентка, 4 курс бакалавриата*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет,  
Саратов, Россия*

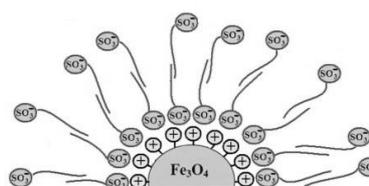
*E-mail: [DAS333.01@yandex.ru](mailto:DAS333.01@yandex.ru)*

Синтетические красители широко применяют во многих отраслях промышленности, поэтому они выбрасываются в окружающую среду с промышленными отходами. Многие красители токсичны и их устойчивость в природных водах создает опасность для живых организмов. В связи с этим возникает необходимость разработки методов сорбции и концентрирования красителей как для удаления из водных сред, так и определения в различных объектах. Одним из перспективных методов сорбции и концентрирования является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основное преимущество которой — быстрое отделение магнитного сорбента от маточного раствора [1].

В данной работе в качестве сорбента использовали магнитные наночастицы магнетита (МНЧ), полученные методом химического соосаждения. Для придания устойчивости и селективности сорбции поверхность МНЧ функционализировали молекулами поверхностно-активного вещества — додецилсульфата натрия (ДДС) и полиэлектролита — полиакриловой кислоты (ПАК) (рис). Объектами сорбции являлись катионные красители: родамин С (РС), родамин 6Ж (Р6Ж), кристаллический фиолетовый (КФ).



А



Б

Рис. 1 Схема МНЧ, модифицированных полиакриловой кислотой (А) и додецилсульфатом натрия (Б)

Изучены факторы, определяющие сорбцию синтетических катионных красителей на наночастицах магнетита: рН среды, масса сорбента, время перемешивания, концентрация красителя. Показано, что МНЧ, модифицированные ПАК, извлекают при рН 4 менее 20 % РС, при рН 10 65–70 % Р6Ж и 85–90 % КФ в то время как МНЧ, модифицированные ДДС, в этих условиях извлекают 90–95 % красителей. Сделаны предположения о природе различного влияния модификаторов на извлечение красителей.

Изучен механизм сорбции и показано, что он определяется различными факторами: зарядом молекул красителей, их строением, возможностью образования водородной связи. Найдены условия количественной десорбции красителей.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №21-13-00267).*

#### Литература

1. Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н. Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2014, 14, 4. 27–34.



**Инверсионная газовая хроматография в исследовании  
адсорбционно-хроматографических свойств углеродных материалов**  
Дмитриев Д.Н.<sup>1,3</sup>, Яшкин С.Н.<sup>2,3</sup>, Светлов Д.А.<sup>3</sup>, Яшкина Е.А.<sup>3</sup>, Попов А.С.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>3</sup>Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, Россия

E-mail: [ddn063@gmail.com](mailto:ddn063@gmail.com)

Углеродные адсорбенты занимают лидирующее положение в практике газо-адсорбционной хроматографии в качестве высокоселективных, термически стойких и универсальных адсорбентов. Прогресс в области нанотехнологий значительно расширил спектр аллотропных модификаций углерода (графены, фуллерены, нанотрубки и др.), адсорбционные свойства поверхности которых заметно различаются. Вместе с тем, несмотря на существенные различия в морфологии поверхности различных аллотропных форм углерода, все они характеризуются высокой химической инертностью, термической стабильностью, значительным адсорбционным потенциалом, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов в качестве сорбентов в газовой хроматографии, сенсорных систем, катализаторов и др. Удобным методом исследования свойств углеродных материалов является инверсионная газовая хроматография (ИГХ) на микронасадочных колонках. Высокая чувствительность ГХ-детекторов позволяет определять термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) различных адсорбатов для наиболее активных участков поверхности в области предельно малых заполнений, что исключает вклад латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат в общую энергию адсорбции. Долгое время считалось, что на поверхности углеродных материалов, не содержащих атомы других элементов, реализуются исключительно дисперсионные межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент. Вместе с тем, накоплено достаточно сведений о том, что общая энергия адсорбции определяется вкладом различных видов межмолекулярных взаимодействий: дисперсионные, электростатические индукционные и электростатические ориентационные взаимодействия. При этом вклад специфических взаимодействий определяется полярностью молекул адсорбатов и особенностями морфологии поверхности углеродного адсорбента. Так в случае неполярной поверхности ГТС могут быть реализованы лишь дисперсионные и индукционные взаимодействия адсорбат-адсорбент [1], в то время как в случае искривлённой  $\pi$ -дефицитной поверхности молекулярных кристаллов фуллеренов  $C_{60}$  реализуется более широкий спектр межмолекулярных взаимодействий [2].

В продолжении проводимых нами исследований [1,2] в работе были определены неспецифический и специфические вклады в общую энергию адсорбции молекул различной геометрии и состава на поверхности различных типов саж, фуллеренов и углеродных нанотрубок. В рамках сольватационной модели Абрахама исследована способность изученных адсорбентов к разным типам межмолекулярных взаимодействий, определена их общая хроматографическая полярность, селективность в отношении изомеров разного типа (структурных и пространственных). С помощью предложенного нами хроматографического метода оценки шероховатости поверхности определены особенности геометрии адсорбционного пространства адсорбат-адсорбент и показано влияние найденных закономерностей на сорбционно-хроматографические свойства изученных углеродных материалов. Впервые показано, что по классификации А.В. Киселёва молекулярные кристаллы  $C_{60}$  могут быть отнесены к адсорбентам II типа — сорбентам с электроположительными центрами на поверхности.

#### Литература

1. Яшкин С.Н., Дмитриев Д.Н., Яшкина Е.А., Светлов Д.А., *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2022, Т.71, С.1878-1886.
2. Дмитриев Д.Н., Яшкин С.Н., Яшкина Е.А., *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2023, Т.72 (в печати).





**Спектральные характеристики цианокобаламина  
в присутствии йодида калия при реакции Фентона**  
*Ерина А.А., Бородулин В.Б., Аридова В.А., Ищенко А.А.*

*Аспирант, 3 год обучения*

*ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»,*

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

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

Реакция Фентона — реакция между пероксидом водорода и сульфатом железа (II), которая может протекать в сыворотке крови при гемолизе эритроцитов в условиях дыхательного или метаболического ацидоза. В ходе данной реакции может повреждаться незаменимый витамин В<sub>12</sub> (цианокобаламин), принимающий участие в кроветворении [1]. Показано взаимодействие йодида калия с гидроксильным радикалом, образующимся в электрохимических системах [2]. Установлено, что KI в диапазоне концентраций 0.0025–0.25 моль/л ингибировал перекисное окисление липидов, индуцируемое реакцией Фентона в тканях щитовидной железы [3].

В настоящей работе исследовали взаимодействие йодида калия (Sigma Aldrich, серии 221945) в диапазоне концентраций  $1.36 \cdot 10^{-4}$ – $6.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л при исходной концентрации витамина В<sub>12</sub>  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (субстанция цианокобаламина,  $\geq 99.0$  %, серии F07440) и реагентов Фентона — пероксида водорода 0.0275 моль/л (Merck, серии 107209) и сульфата железа (II) 0.01 моль/л (Sigma-Aldrich, серии 215422). Спектральные характеристики снимались на спектрофотометре ЭКРОС ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 331–601 нм. Оптическое поглощение исходного раствора цианокобаламина при характеристичных длинах волн 361 и 551 нм составило 0.525 и 0.188 о.е. соответственно. После протекания реакции Фентона оптическое поглощение при тех же длинах волн составило 0.355 и 0.112 о.е. соответственно. При добавлении йодида калия в реакционную смесь наблюдалось частичное восстановление цианокобаламина к исходным значениям оптического поглощения. Восстановление варьировало от 5 % при концентрации KI  $1.36 \cdot 10^{-4}$  моль/л до 33 % при концентрации KI  $4.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л при длине волны 361 и от 1 до 33 % при тех же концентрациях при длине волны 551 нм.

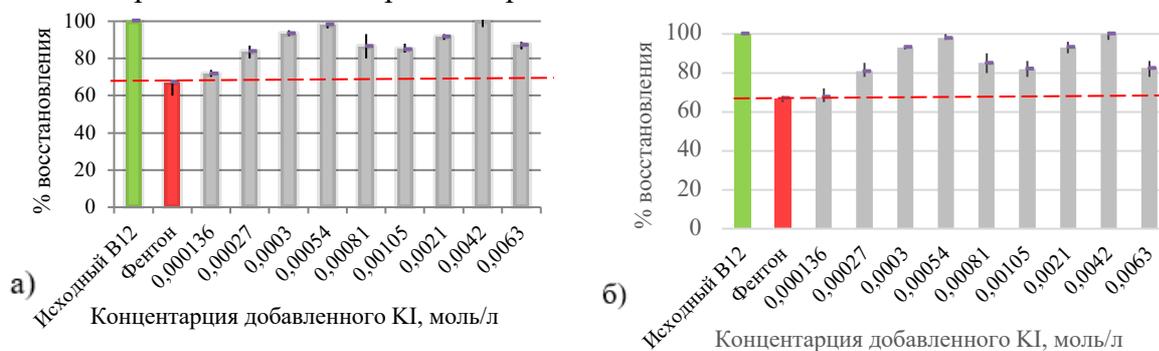


Рис. 1. Процент восстановления цианокобаламина при добавлении KI (а) при 361 нм, б) при 551 нм.

### Литература

- Ерина А.А. Активные формы кислорода и их влияние на спектральные характеристики цианокобаламина // Сборник материалов VII Международной научно-практической конференции. 07 декабря 2022 г. – Санкт-Петербург: Печатный цех, 2022. С. 168-172.
- Xie J., Zhang C., Waite T. D. Integrated flow anodic oxidation and ultrafiltration system for continuous defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) // Water Research. 2022. No. 216. С. 118319.
- Milczarek M. et al. Potassium iodide, but not potassium iodate, as a potential protective agent against oxidative damage to membrane lipids in porcine thyroid // Thyroid research. 2013. No. 6. С. 1-8.



**Разделение рацемата ментола на неподвижной фазе на основе  $\gamma$ -глицина****Ермолаева Е.К., Шарафутдинова Ю.Ф.***Студент, 1 курс магистратуры**Уфимский университет науки и технологий, химический факультет, Уфа, Россия**E-mail: [lee-aria.lee@yandex.ru](mailto:lee-aria.lee@yandex.ru)*

Проблема разделения рацемических смесей возникла с тех пор, как Пастер обнаружил явление хиральности. Целью разделения рацемата является препаративное или полупрепаративное выделение энантиоцистого вещества, поскольку один из энантиомеров в рацемической смеси может оказывать негативное влияние на организм человека. Одним из способов разделения рацемических смесей является хиральная хроматография. Однако есть ряд ограничений для применения хиральных неподвижных фаз для препаративного выделения оптически чистых веществ: низкая селективность, низкие рабочие концентрации разделяемых компонентов. Поэтому представляет интерес создание новых хиральных неподвижных фаз для разделения рацемических смесей.

Ранее нами был обнаружен надмолекулярный механизм хирального распознавания и разделения. При таком механизме распознаётся не отдельная молекула, а слой молекул. Поэтому разделение осуществляется только в области высоких концентраций. Такой механизм хирального распознавания осуществляется на энантиоморфных кристаллах. Энантиоморфные кристаллы существуют в виде рацемических смесей. Однако методом созревания Виедмы была показана возможность смещения хирального равновесия и получения гомохиральных кристаллов. К таким кристаллам относятся кристаллы  $\gamma$ -глицина, которые показали энантиоселективность по отношению к энантиомерам лимоненов и пиненов в условиях газовой хроматографии.

В работе предложена хиральная неподвижная фаза для разделения рацемата ментола на основе гомохиральных кристаллов  $\gamma$ -глицина, нанесенного на силикагель. Гомохиральные кристаллы получались по методике созревания Виедмы. При изучении адсорбции энантиомеров ментола из растворов методом статической адсорбции было обнаружено существенное различие в значениях адсорбции между энантиомерами. Емкость монослоя отличалась в 10 раз. В сравнении с D-ментолом L-ментол практически не адсорбируется глицином.

Высокая энантиоселективность кристаллов  $\gamma$ -глицина по отношению к энантиомерам ментола позволила создать способ полупрепаративного выделения ментолов. Стеклоанная колонка длиной 50 см заполнялась модифицированным  $\gamma$ -глицином силикагелем фракции 0.25–0.5 мм. Далее вводилась проба рацемата ментола с концентрацией 350 мг/л. Через колонку пропускался хлороформ с помощью перильстатического насоса. Пробы элюата на выходе из колонки отбирались объёмом 4 мл и далее анализировались на поляриметре Atago AP-300 (Atago, Japan). Было установлено, что угол вращения плоскости поляризованного света для проб элюата от 8 до 24 мл отрицательный, в то время как для проб от 44 до 60 мл — положительный. Следовательно, произошло полупрепаративное разделение ментолов.

Таким образом, была создана колонка на основе гомохиральных кристаллов  $\gamma$ -глицина, нанесенного на силикагель, способная к полупрепаративному разделению рацемата ментола.



**Определение концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля****Ершов В.А.<sup>1,2</sup>, Тарасова Н.П.<sup>1</sup>**

Аспирант, 4 курс аспирантуры

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
E-mail: [vadersh@yandex.ru](mailto:vadersh@yandex.ru)

В настоящее время опубликовано около 3000 статей, посвященных изучению свойств и разработке новых методов синтеза наночастиц серебра [1]. Одна из проблем в этой области связана с измерением концентрации атомов серебра в коллоидных дисперсиях на фоне присутствия ионов  $\text{Ag}^+$ . Простым и многообещающим аналитическим методом является определение оптических характеристик методом UV-Vis спектроскопии.

Было синтезировано 3 типа наночастиц серебра: сферические полифосфат-стабилизированные, сферические карбонат-стабилизированные, а также цитрат-стабилизированные тригональные призмы. Поглощение межзонных электронных переходов (МЗЭП) пропорционально количеству атомов серебра в наночастицах [2]. При анализе спектров оптического поглощения гидрозолей серебра определено, что поглощение при  $\lambda = 250$  нм относится к МЗЭП и не перекрывается с поглощением локализованного плазмонного резонанса (ЛППР) при  $\lambda = 380\text{--}420$  нм. Соответственно, следует ожидать линейной зависимости между интенсивностью поглощения МЗЭП и концентрацией восстановленных ионов  $\text{Ag}^+$ , равной количеству образовавшихся атомов  $\text{Ag}^0$ . Действительно, наблюдается выполнение линейного соотношения между поглощением МЗЭП и концентрацией  $\text{Ag}^0$  в диапазоне  $4 \cdot 10^{-5}\text{--}3.5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{л}^{-1}$  (рис. 1).

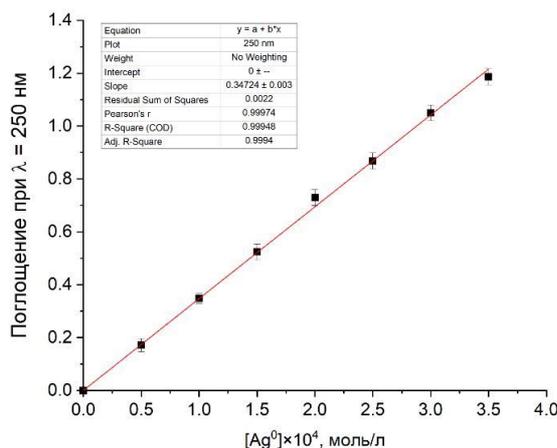


Рис. 1. Поглощение при  $\lambda = 250$  нм как функция концентрации  $\text{Ag}^0$ . Исходный раствор:  $[\text{Ag}^+] = (0.4\text{--}3.5) \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Длина оптического пути 5 мм.

Поглощение МЗЭП, в отличие от ЛППР, не чувствительно к морфологии наночастиц и состоянию поверхности. Для частиц размером 5–35 нм на основании закона Бугера-Ламберта-Бера определен коэффициент молярной экстинкции  $\text{Ag}^0$ :  $3500 \pm 100$  моль $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ . Следует подчеркнуть, что способ приготовления гидрозоля и, собственно, состав гидрозоля также мало влияют на характеристики поглощения МЗЭП. Этот факт позволяет рассматривать разработанную методику определения содержания атомов  $\text{Ag}^0$  в наночастицах как универсальную и применимую к гидрозолям различного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № 122011300061-3

**Литература**

1. Scopus. <https://www.scopus.com/search/> (дата доступа: 15.11.2022)
2. Creighton J.A., Eadon D.G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. Vol. 87, № 24. P. 3881–3891.





**Дериватизация 3-хлорпропандиола-1,2  
для детектирования мягкими методами ионизации**

**Зименс М.Е.<sup>1</sup>, Борисова А.Р.<sup>2</sup>**

*Младший научный сотрудник*

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

*E-mail: [zimens@ips.ac.ru](mailto:zimens@ips.ac.ru)*

Моно- и диацильные производные 3-хлорпропандиола-1,2 (3-МХПД) были впервые выделены из растительного масла в 1983 г. В 2004 г. было обнаружено, что свободный 3-хлорпропандиол-1,2 и продукты его ацилирования жирными кислотами присутствуют в большом наборе пищевых продуктов, включая картофель фри, хлеб и соевый соус. Основным источником этих соединений является растительные масла, где эфиры 3-хлорпропандиола-1,2 образуются в результате дезодорирования и других высокотемпературных процессов. 3-МХПД и его эфиры имеют крайне негативное влияние на здоровье человека [1]. Несмотря на то, что механизм участия этих соединений в метаболизме до сих пор обсуждается, многочисленные исследования в этой области подтверждают их канцерогенную активность. Поэтому был введен контроль за содержанием 3-МХПД в масложировой продукции и соевых соусах в США и в странах Евросоюза. Основным методом идентификации и количественного определения 3-МХПД является газохромато-масс-спектрометрия, которая используется для детектирования продукта дериватизации 3-МХПД фенилбороновой кислотой. Недостатком этого подхода являются значительное время необходимое для проведения анализа. Для ускорения анализа можно использовать «мягкие» методы ионизации, которые, однако, требуют разработки способов химической модификации 3-МХПД для повышения его эффективности ионизации. В настоящей работе для этого было использовано взаимодействие аналита 4-бромбутил- и 4-(бромметил)бензилбороновыми кислотами с последующей кватернизацией производных пиридином.

Дериватизацию модельных соединений (этиленгликоль, 2,3-бутнадиол) и 3-МХПД проводили путем их обработки дериватирующими агентами: 3-бромбутилбороновой и 3-бромметилфенилбороновой кислотами. Реакцию проводили в ацетонитриле в присутствии сульфата магния с последующим добавлением пиридина. Масс-спектры МАЛДИ получали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed (Bruker Daltonics Inc., Германия), оснащённом твердотельным УФ-лазером с  $\lambda = 355$  нм, в режиме регистрации положительно заряженных ионов с использованием рефлектрона. Масс-спектры ИЭР, а также спектры ДАС регистрировали на масс-спектрометре Agilent 6470, оснащённом тройным квадрупольным масс-анализатором, в режиме детектирования положительно заряженных ионов.

Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ и ИЭР продуктов дериватизации модельных соединений и 3-МХПД содержали интенсивные пики ионов катионных частей получаемых солей. Анализ масс-спектров ДАС производных показал, что они претерпевают предсказуемый и воспроизводимый распад с образованием протонированной молекулы пиридина. Наблюдаемая закономерность может быть использована для детектирования 3-МХПД в масложировой продукции.

#### **Литература**

1. Weißhaar R. Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011. Vol. 113. № 3. P. 304–308.





**Производные пиридиндикарбоновой кислоты  
в качестве компонентов мембран потенциометрических сенсоров**  
**Казанина Д.А.**

*Студентка, 2 курс магистратуры*  
*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*  
*Санкт-Петербург, Россия*  
*E-mail: [st096924@student.spbu.ru](mailto:st096924@student.spbu.ru)*

Современная переработка облученного ядерного топлива (ОЯТ) основана на применении PUREX-процесса, который заключается в растворении ОЯТ в азотной кислоте с целью выделения урана и плутония методом жидкостной экстракции с помощью трибутилфосфата. Для эффективной работы на всех этапах PUREX-процесса должно производиться количественное определение основных компонентов ОЯТ, в первую очередь лантанидов и актинидов.

Применяемые в настоящее время методы количественного анализа компонентов ОЯТ имеют ряд недостатков, главными из которых являются высокая стоимость оборудования и невозможность получения результатов анализа технологических потоков в режиме реального времени, поскольку необходим отбор проб.

Накопленный опыт исследований показал, что одним из перспективных методов для реализации онлайн контроля может являться использование мультисенсорных систем на основе массивов потенциометрических перекрестно-чувствительных сенсоров, к достоинствам которых относят устойчивость к радиолитизу, высокую скорость выполнения анализов, широкие возможности автоматизации и миниатюризации, получение результатов анализа в режиме реального времени, низкую стоимость [1].

Для дальнейшего развития данного подхода необходимо создание обширной библиотеки сенсорных материалов с выраженной чувствительностью к лантанидам и актинидам и различными паттернами перекрестной чувствительности. В качестве перспективных соединений для создания таких материалов в последнее время активно исследуются гибридные донорные органические лиганды, в структуру которых входят жесткие донорные кислородные и мягкие азотные центры в одной молекуле [2].

В настоящей работе изучаются возможности создания перекрестно-чувствительных потенциометрических сенсоров с полимерными пластифицированными мембранами на основе ряда новых производных пиридиндикарбоновой кислоты. Исследованы электрохимическая чувствительность и селективность новых сенсоров в растворах щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, а также лантанидов и актинидов. В докладе будут приведены результаты этих работ.

**Литература**

1. Savosina J., Agafonova-Moroz M. et al. Simultaneous quantification of Zr, Mo, U, Np and Pu in technological solutions of spent nuclear fuel reprocessing with a potentiometric multisensor system // Sensors and Actuators B: Chemical. 2023. 133315.
2. Alyapyshev M., Babain V., Kirsanov D. Isolation and purification of actinides using N, O-hybrid donor ligands for closing the nuclear fuel cycle // Energies. 2022. Vol. 15 (19).



**Реализация режимов капиллярной электрохроматографии и мицеллярной электрокинетической хроматографии с применением дизайнерских ПАВ****Калуцкая Т.Д., Моргачева В.П., Фетин П.А., Карцова Л.А.***Студент, 2 курс магистратуры**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [st046200@student.spbu.ru](mailto:st046200@student.spbu.ru)*

В последние годы стали появляться публикации о синтезе и применении т. н. новых дизайнерских ПАВ. Введение различных терминальных ионогенных групп в их молекулы позволяет варьировать свойства этих материалов. Особенности таких полимерных ПАВ заключаются в том, что для них практически отсутствует величина критической концентрации мицеллообразования. Они могут образовывать мицеллы даже в сильно разбавленных растворах, солюбилизировать малополярные аналиты и выполнять функции нанореактора за счет включения реагентов в полость мицелл (*мицеллярный катализ*). Подобная специфика полимеров могла бы оказаться весьма перспективной в условиях капиллярного электрофореза при определении и внутрикапиллярном концентрировании биологически активных соединений, варьировании различных режимов электрофоретического разделения аналитов, увеличении их факторов разрешения и сокращении времени анализа.

Объектами исследования явились синтезированные полимеры N-(11-полиакрилундецил)-N-метилморфолиний бромид, N-(11-полиакрилундецил)-N-метилпиперидиний бромид, N-(11-полиакрилоксиундецил)-N-триметиламмоний бромид и N-(11-полиакрилундецил)-N-пиридиний бромид. Установлено, что эти полимеры способны модифицировать стенки кварцевого капилляра, препятствуя сорбции аналитов, и концентрировать катехоламины и аминокислоты в условиях свипинга в 30–40 раз (использовалась система капиллярного электрофореза «Капель-105М» с УФ-детектированием).

Модификацию капилляра осуществляли промывкой его 0.01 М водным раствором полимера в течение 30 мин. Генерация анодного электроосмотического потока (ЭОП) подтвердила факт модификации, что независимо показано СЭМ снимками внутренней поверхности капилляра. Зарегистрированные сигналы нейтральных стероидных гормонов при их электрофоретическом анализе с использованием полимера в составе фонового электролита указали на наличие мицелл (в зонном режиме эти аналиты мигрируют вместе с ЭОП) и, следовательно режима мицеллярной электрокинетической хроматографии. На примерах смесей аминокислот и катехоламинов показано, введение полимера и в состав фонового электролита приводит к сокращению времени анализа без потери в селективности. Эти результаты высвечивают новые интересные перспективы использования таких полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-13-00370.*





## Селективность извлечения вторичных метаболитов из растительного сырья с использованием ГЭР на примере биотехнологического сырья *Iris sibirica* L.

Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Шишов А.Ю., Карцова Л.А.

Аспирант, 1 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [karpickiy\\_dim@mail.ru](mailto:karpickiy_dim@mail.ru)

Для извлечения метаболитов из растительного сырья широко используются такие растворители как метанол, этанол, ацетонитрил, гексан и другие. Однако их токсичность, летучесть и воспламеняемость противоречат современным принципам «зелёной химии», а потому поиск растворителей, способных заменить традиционные, является актуальной задачей. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) являются перспективными аналогами, способными решить данную проблему. ГЭР состоят из акцептора и донора водородной связи. Изменяя структуру и соотношение компонентов ГЭР, можно регулировать как физические свойства итогового растворителя, так и химические. Это перспективно при анализе и переработке растительного сырья, поскольку появляется возможность регулировать селективность извлечения. На данный момент в публикациях, посвящённых применению ГЭР в качестве экстрагирующих систем, отсутствует описание закономерностей «состав ГЭР – селективность извлечения». Для выявления подобных зависимостей подходящим объектом со сложной матрицей является сырьё *Iris sibirica* L. Ранее нами было показано, что в нём сосредоточено множество низко- и высокополярных фенольных соединений, в том числе различные их гликозидные производные.

Цель данной работы — получение и исследование хроматографических профилей биотехнологического сырья *Iris sibirica* L. методом ОФ ВЭЖХ-МС и выявление на их основе закономерностей селективного извлечения аналитов в зависимости от состава ГЭР.

Методом ОФ ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей-ионизацией получены характеристические профили при положительной и отрицательной полярности. Найдены условия пробоподготовки без разбавления ГЭР в ходе экстрагирования. Установлено влияние донора и акцептора водородной связи на степень и селективность извлечения отдельных вторичных групп метаболитов из растительного сырья. Для составов холин хлорид – фруктоза (1:1 моль/моль) и тетрабутиламмония бромид – малоновая кислота (1:1 моль/моль) получены профили с высоким содержанием полярных соединений.

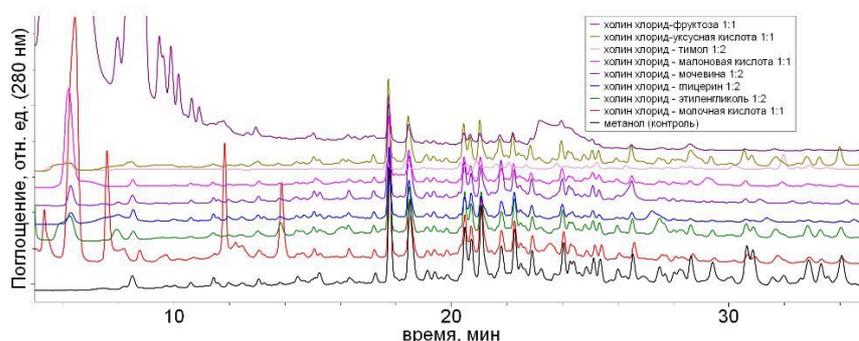


Рис. 1. Хроматографические профили *Iris sibirica* L., полученные с использованием ГЭР на основе холина хлорида

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаем благодарность РЦ «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.





## Использование методики цифрового анализа цвета для кластеризации чернил синих ручек при искусственном УФ-старении образцов

Карпухин О.Р.<sup>1</sup>, Кечин А.А.<sup>1</sup>, Булатова Т.С.<sup>1</sup>, Кравченко А.В.<sup>1</sup>, Калиничев А.В.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Университет Орхуса, Кафедра биологии, Орхус, Дания

E-mail: [olegg.karpuhinn@gmail.com](mailto:olegg.karpuhinn@gmail.com)

Важнейшей проблемой всех существующих на сегодняшний день физико-химических методов анализа и дальнейшей классификации письменных артефактов является влияние срока нанесения образцов и условий их хранения. Предлагаемые методики для решения задач классификации, учитывающие названные проблемы, имеют ограничения — сложность и дороговизна в реализации [1]. Ранее авторами был предложен альтернативный и эффективный подход, основанный на цифровом анализе цвета, селективной экстракции и агломеративной кластеризации (НСА) [2].

В рамках данной работы исследовалось влияние УФ-излучения, как метода моделирования различных условий хранения и искусственного старения чернил, на результаты предложенного подхода. Было исследовано влияние УФ-деградации на результаты НСА на временном промежутке до 20 часов для 16 различных ручек (Рис. 1А). Было установлено, что искусственное старение оказывает значительное влияние при малых временах экспозиции (до 5 часов). Также был проведен эксперимент для оценки возможности использования УФ-излучения для датировки образцов путем регистрации зависимости изменения цвета штрихов от времени облучения (Рис. 2В).

Полученные результаты интересны не только с практической точки зрения в области криминалистики, но и с фундаментальной, т.к. позволяют обнаружить закономерности в поведении красителей и пигментов чернил синих ручек при искусственном старении.

Авторы надеются, что подобные исследования станут основой для создания альтернативной методики не только для анализа и классификации письменных образцов, но — в будущем — и для датировки документов.

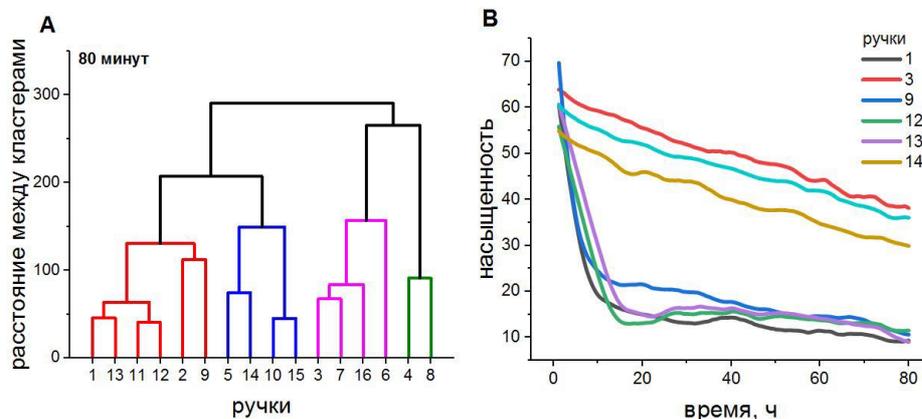


Рис. 1. А пример кластеризации 16 ручек при УФ-облучении образцов в течение 80 минут; В кинетические кривые изменения насыщенности цвета при облучении.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00577, <https://rscf.ru/project/22-23-00577/>

### Литература

- Siegel J.A. Ink Analysis // *Encycl. Forensic Sci.* Second Ed. 2013. Vol. 2. P. 375–379.
- Kalinichev A. V. et al. Classification of ballpoint pen inks based on selective extraction and subsequent digital color and cluster analyses // *Analyst.* 2022. T. 147. C. 3055–3064.



**Концентрационные системы на основе блочно-порозного материала****Карсункина А.С., Платонов И.А., Новикова Е.А.***Аспирант, 3 год обучения**Самарский национальный исследовательский университет**им. академика С.П. Королева, Самара, Россия**E-mail: [karsunkina.alesya@mail.ru](mailto:karsunkina.alesya@mail.ru)*

При исследовании промышленных выбросов возникает необходимость в определении летучих органических соединений, находящихся на уровне концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  мг/м<sup>3</sup> и менее [1], что требует проведения стадии концентрирования. Для этих целей используют, в частности, объемно-пористые сорбенты, которые обладают низкой скоростью массообмена, а также способствуют увеличению газодинамического сопротивления. Этих недостатков лишены системы на основе блочно-порозного материала, изготовленные из спиралевидной спрессованной проволоки [2].

Целью представленной работы является изучение возможности создания концентрационных систем на основе блочно-порозного материала для определения летучих органических соединений в воздушных средах.

Первый этап работы заключается в создании блочно-порозного материала из алюминия и стали Х18Н10Т с различным способом обработки поверхности и конфигурацией системы. Поверхность полученных образцов была модифицирована сорбционно-активным материалом – Полисорбом-1 и полиметилсилоксаном (ПМС) в качестве связующего. При этом наибольший прирост сорбента Полисорба-1 наблюдается при использовании блоков на основе алюминия с порозностью 0.75 при пропускании фракции с концентрацией 0.02 г/мл.

Возможность использования таких концентрационных систем для концентрирования и десорбции летучих органических соединений исследуется на примере гексана. Была получена стандартная газовая смесь гексана в воздухе с концентрацией 0.655 мкг/мл, которую пропускают через экспериментальные образцы. Десорбция осуществляется в статическом режиме при температуре 120 °С. Количественный анализ всех газовых смесей, полученных в ходе эксперимента, проводится с использованием газового хроматографа.

При экспериментальном исследовании установлено, что наибольшая степень извлечения при концентрировании и десорбции гексана достигнута с использованием концентрационных систем на основе Полисорба-1 и ПМС в качестве связующего компонента, что объясняется проявлением сорбционных свойств у полимерной пленки ПМС. При данных параметрах концентрационных систем степень извлечения при концентрировании составляет 95 %, а степень извлечения при десорбции — 60 %. В рамках работы показано, что уменьшение порозности приводит к увеличению степени извлечения при сорбции, но уменьшает степень извлечения при десорбции, так как при десорбции в статическом режиме затрудняется переход летучего соединения в газовую фазу. Также оценена возможность многократного использования полученных концентрационных систем. При пятикратном использовании каждого экспериментального образца степени извлечения при сорбции и десорбции не меняются, что позволяет использовать такие системы многократно.

**Литература**

1. Крылов В.А. Методы определения органических веществ в воздухе // Успехи химии. 2010. № 79. С. 587-600.
2. Платонов И.А., Новикова Е.А., Карсункина А.С. Поверхностно-слоиные блочно-порозные системы на основе полиметилсилоксана. 2021. Т. 21. № 5. С. 623-629.





**Анализ газовой смеси, образующейся при определении кислорода методом восстановительного плавления с использованием ГХ-МС**

**Карташова Е.С., Данилов Д.А**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [k543lena5@yandex.ru](mailto:k543lena5@yandex.ru)*

Метод восстановительного плавления широко применяется на промышленных предприятиях и в научно-исследовательских институтах. Суть метода заключается в выделении содержащихся в пробе газообразующих элементов в газовую фазу, транспортировке их в аналитический блок для определения в виде аналитически активной формы. Для кислорода такими формами являются СО и СО<sub>2</sub> [1].

Важной задачей является качественное определение состава газовой смеси, образующейся после взаимодействия компонентов анализируемого материала с графитом тигля. Несмотря на то, что для детектирования используется метод ИК-абсорбции с интерференционным фильтром, настроенным на длину поглощения СО или СО<sub>2</sub>, исключить влияние на формирование аналитического сигнала других примесей нельзя. В литературе практически отсутствует информация о качественном составе, отходящих от печи экстракции газов.

Для качественного определения газов, которые образуются в печи экстракции и не задерживается системой очистки, предусмотренной в реакционном блоке системы определения газообразующих примесей Horiba EMGA620W/C была установлена специальная конструкция для отбора газов. Она состояла из тройника, к которому присоединялись трубка для соединения реакционного блока с измерительным и газоотводная трубка, конец которой помещался в виалу, снабженную рестриктором для сброса. С целью концентрирования образующихся газов виалу помещали в термос с жидким азотом. Затем пробу отправляли на анализ на ГХ-МС с парофазовым дозатором (Clarus 600 MS, PerkinElmer).

Исследование проводилось на фторидных солях щелочных металлов, в связи с перспективами их использования в области ядерной энергетики для создания теплоносителей первого и второго контура атомного реактора [2].

Кроме СО газохроматографический анализ выявил ряд соединений, идентифицированных по их масс-спектру. В некоторых ИК-спектрах полученных соединений были выявлены полосы поглощения близкие к диапазону поглощения СО и СО<sub>2</sub>, что требует более детальных исследований.

**Литература**

1. Wolfgang Gruner, Andreas John Fresenius J. Determination of oxygen in solids using a modified carrier gas-hot extraction method // Anal Chem, 1992. Vol. 342. P. 51 -53
2. Bene O., Konings R. J. M., Molten Salt Reactor Fuel and Coolant, Comprehensive Nuclear Materials. 90<sup>th</sup> Ed. / ed. D. R. Lide: CRC Press; Taylor and Francis, 2009 — 2804 p. — ISBN 1420090844



**Импульсная хроноамперометрия для высокочувствительного и высокостабильного мониторинга метаболитов****Касимовская В.С.<sup>1</sup>, Елисеев А.А.<sup>2</sup>, Карякин А.А.<sup>2</sup>, Комкова М.А.<sup>2</sup>***Студентка, 2 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [valeria.kasimovskaya@gmail.com](mailto:valeria.kasimovskaya@gmail.com)*

Традиционно в качестве отклика амперометрических биосенсоров для непрерывного мониторинга метаболитов рассматривают изменение стационарного тока, пропорциональное их концентрации. Применение таких биосенсорных систем для *in situ* измерения в биологических жидкостях ограничено. С одной стороны, низкие содержания метаболитов диктуют необходимость в применении высокочувствительных датчиков, которые обеспечивали бы высокие показатели «сигнал/фон», что особенно важно в условиях нестабильного фонового сигнала. С другой стороны, длительный мониторинг предполагает высокую операционную стабильность (био)сенсоров, которая может снижаться в ходе стационарного измерения за счет накопления продукта реакции в приэлектродном слое.

Предложен метод импульсной хроноамперометрии для высокочувствительного и высокостабильного мониторинга метаболитов. Подход реализован для наиболее пригодных для анализа биологических жидкостей (био)сенсоров на основе берлинской лазури (БЛ). Метод основан на попеременном коротком замыкании и размыкании рабочего электрода на основе БЛ и хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью программируемого амперметра. Исследована чувствительность (био)сенсоров в зависимости от межимпульсного интервала и времени регистрации сигнала. Установлено, что даже несмотря на высокие фоновые сигналы заряжения БЛ в импульсном режиме, возможно увеличить чувствительность в 15 раз и соотношение «сигнал/фон» в 2 раза по сравнению с характеристиками в традиционном режиме. Это достигается за счет обогащения диффузионного слоя анализируемым веществом при размыкании цепи.

С одной стороны, высокое соотношение «сигнал/фон», с другой стороны, линейная зависимость транзитного тока от межимпульсного интервала и времени регистрации сигнала для малых времен считывания позволяют определять низкие концентрации метаболитов на фоне высоких значений фоновых сигналов. Показана принципиальная возможность детектирования микромолярных концентраций пероксида водорода в конденсате выдыхаемого воздуха.

Уменьшение времени замыкания цепи и закономерное снижение образующихся в ходе каталитической реакции гидроксид-анионов, а также их эффективный отвод с поверхности сенсора при размыкании цепи позволяют драматически улучшить операционную стабильность. Тогда как при регистрации стационарного тока сенсор полуинактивируется в 100 мкМ пероксида водорода в течение 50 мин, время полуинактивации в импульсном режиме ( $t_{\text{замык}} = 100$  мс,  $t_{\text{разм}} = 30$  с) составляет 4 ч. При этом 90 % первоначального отклика сенсора сохраняется в течение 2 ч, что в 10 раз больше по сравнению с аналогичными сенсорами, функционирующими в стационарном режиме. Показано увеличение операционной стабильности глюкозного биосенсора в импульсном режиме по сравнению со стационарным при непрерывном измерении глюкозы в цельной крови в течении 13 ч.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант #21-73-10123.*





## Разработка отечественного аммониметра и системы сбора, анализа и распространения данных по неонатальной гипераммониемии

*Касьянов Ф.В.<sup>1</sup>, Перковский Е.А.<sup>1</sup>, Лошкарев Б.С.<sup>2</sup>*

*Студент, 2 курс специалитета*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Ярославский государственный медицинский университет, лечебный факультет, Ярославль, Россия*

*E-mail: [mobe3563@yandex.ru](mailto:mobe3563@yandex.ru)*

Аммиак относится к основным нейро – и цитотоксическим метаболитам в организме человека. Он образуется как в результате естественных процессов организма: дезаминирование аминокислот, работа скелетной мускулатуры, жизнедеятельность отдельных микроорганизмов — так и при травмах, ожогах, стрессе, употреблении алкоголя и наркотических веществ. Наиболее активными его продуцентами являются органы с высоким обменом аминокислот и биогенных аминов: печень (до 60 %), нервная ткань, кишечник, мышцы. Аммиак выводится из организма в виде мочевины, образование которой происходит в орнитиновом цикле Кребса-Гензелейта в печени. Состояние, характеризующееся повышенным уровнем аммиака в организме, называется гипераммониемией. В клинической практике наиболее частым проявлением гипераммониемии является печеночная энцефалопатия (ПЭ) при патологии печени. К прямым методам определения аммиака относят ионометрический, спектрофотометрический, ферментативный методы, УЗИ, КТ печени, генетические исследования, анализ выдыхаемого воздуха. Однако большинство методов количественного определения аммиака достаточно трудоемки, поскольку требуют соблюдения специальной техники забора и обращения с образцом крови.

Наиболее подходящим для количественного определения аммиака является экспресс-тест у постели пациента. Особенно актуальным применение экспресс-теста становится при выявлении гипераммониемии у новорожденных детей, когда счет времени идет на часы, а невозможность постановки диагноза и задержка начала лечения приводят к летальному исходу.

С этой целью нами начата разработка портативного анализатора, позволяющего определить уровень аммиака в цельной крови методом микродиффузии. Суть метода состоит в нанесении фиксированного объема цельной крови на индикаторную полоску с последующим определением степени изменения цвета индикатора. При нанесении капли крови на индикаторную полоску происходит отфильтровывание форменных элементов крови без их повреждения, а находящийся в плазме крови аммоний превращается в газообразный аммиак, который и реагирует с кислотно-основным индикатором полоски. Степень изменения цвета индикатора пропорциональна концентрации образовавшегося аммиака. Анализатор должен иметь минимальные размеры, быть прост для использования как врачом, так и самим пациентом.

В настоящее время на модельных растворах ведется подбор индикаторов, наиболее подходящих для решения поставленных задач.

Приготовлены 4 серии растворов хлорида и цитрата аммония с концентрацией аммиака  $10^{-2}$ – $10^{-6}$  М в чистом виде и в присутствии индикатора ализаринового желтого Р. Анализ серий растворов методом спектрофотометрии позволил выделить три воспроизводимых пика (200, 285 и 490 нм) зависимости оптической плотности от длины волны. Построены зависимости максимальной оптической плотности для каждого пика от концентрации ионов аммония, для каждой из выбранных концентраций. Найден пик, соответствующий иону  $\text{NH}_4^+$ , его интенсивность аддитивно уменьшается со снижением концентрации  $\text{NH}_4^+$ .

*Работа выполняется при поддержке фонда "ЖИЗНЬ КАК ЧУДО", договор № 011220022/1.*





## Сорбционное концентрирование пищевых красителей E110 и E122 нановолокном на основе полиамида-6 с последующим хемометрическим определением

**Керимова А.М., Аржанухина А.И.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: [alina\\_kerimova\\_00@mail.ru](mailto:alina_kerimova_00@mail.ru)*

Синтетические пищевые красители на сегодняшний день довольно востребованы в мировой пищевой промышленности. Их добавляют в пищевые продукты для компенсации потерь естественных красителей, которые могут разрушаться в процессе обработки и хранения продуктов, а также для обеспечения желаемого внешнего вида продукта. Однако, такие красители могут нести потенциальную опасность для здоровья человека [1], в ряде случаев даже в малых дозах. Поэтому концентрирование и определение синтетических пищевых красителей в продуктах питания является актуальной аналитической задачей. Нановолокна (нетканые материалы, НМ) могут быть альтернативой классическим сорбентам для твердофазной экстракции, благодаря их высокой удельной поверхности и пористости, улучшенным механическим свойствам, а также относительной простоте получения и дешевизне [2]. В связи с вышесказанным, цель настоящей работы заключалась в изучении сорбционной активности нановолокон по отношению к некоторым синтетическим пищевым красителям (E110, E122) и дальнейшее их определение с использованием методов хемометрики.

Нановолокна были получены методом бескапиллярного электроформования с использованием установки «Nanospider NS Lab 200» (Elmarco, Чехия). В качестве полимера выбран полимид-6 (ПА-6) с массовой долей полимера 15%, растворенный в смеси муравьиной и уксусной кислот (1:2). Методом сканирующей электронной микроскопии определён средний диаметр волокон, который составил  $80 \pm 20$  нм.

На первом этапе определены оптимальные условия сорбции пищевых красителей НМ на основе ПА-6. Наиболее полное извлечение красителей из водных растворов установлено при  $pH$  3 и  $\tau > 30$  мин. На втором этапе получены изотермы сорбции E110 и E122 ( $c = 0.1-10$  мг/л) в оптимальных условиях, максимальные сорбционные ёмкости составили 23 и 14 мг/г соответственно.

Для полуколичественного определения пищевых красителей E110 и E122 реализована цветовая шкала, позволяющая визуально идентифицировать аналиты. Для последующего их количественного определения получены спектры диффузного отражения (Shimadzu UV-2550 с приставкой ISR-204A, Япония) как индивидуальных веществ, так и их смесей в различных соотношениях в интервале концентраций (0,10-0,80 мг/л), сорбированных на ПА-6. Спектральные данные вносили в программу Microsoft Excel с надстройками для метода проекций на латентные переменные (PLS) для получения градуировочных зависимостей. Методика апробирована на реальных объектах. Так, концентрация E122 в шипучих таблетках «Vitascience Fe» и «Vitascience Mg» (Стоянович Фарм, Сербия) составила 2.09 и 2.11 мг/л соответственно, а концентрация E110 в мультивитамине «Naas апельсин» (Pez Production Europe Kft., Венгрия) — 6.18 мг/л.

Таким образом, показана возможность применения нетканых материалов на основе ПА-6 в качестве тест-средств для визуального полуколичественного и количественного определения синтетических пищевых красителей E110 и E122 в реальных объектах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 21-13-00267).*

### Литература

1. Yi J. et al. Sensitive simultaneous determination of synthetic food colorants in preserved fruit samples by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection // Food Anal. Methods. 2018. Vol. 11, № 6. P. 1608–1618.
2. Plotka-Wasyłka J. et al. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media // Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 77. P. 23–43.





**Выбор эффективного способа пробоподготовки чернил шариковых ручек для последующего ВЭЖХ анализа искусственно состаренных пишущих паст данных ручек**

**Кечин А.А., Кравченко А.В., Калинин А.В., Карцова Л.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [kechin.ars@icloud.com](mailto:kechin.ars@icloud.com)*

Проверка подлинности документов является одной из важнейших задач судебной экспертизы. Сопоставление качественного и количественного анализа состава чернил, взятых из разных частей исследуемого бумажного документа, позволяет сделать заключение о наличии или отсутствии подделки текста. Другой не менее важной задачей является определение срока давности или последовательности нанесения текста, что требует применения методов, способных обеспечить высокую точность и воспроизводимость анализов. Перспективным представляется использование для этих целей метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1]. При этом есть серьезные проблемы. Чернила – объект со сложной матрицей. В его составе пигменты, красители (чаще всего – триарилметановые, обладающие меньшей устойчивостью, а также – фталоцианиновые, которые гораздо сложнее извлекаются с бумажной поверхности), растворенные в одном или нескольких растворителях, смолы и другие соединения, присутствующие в качестве добавок для изменения свойств чернил [2]. Поиск оптимального способа пробоподготовки, обеспечивающего максимальное снижение матричных эффектов и извлечение красящих компонентов для дальнейшего ВЭЖХ анализа весьма актуален. В рамках комплексного исследования по разработке способа классификации пишущих составов шариковых ручек, нанесенных на бумажные носители, основанного на методах селективной экстракции и цифровой идентификации цвета штрихов кластерным анализом проведена серия специальных экспериментов, включающих различные способы подготовки бумажных фрагментов с нанесенными чернилами и выявление методом ОФ ВЭЖХ наиболее эффективной экстрагирующей системы путем сопоставления значений площадей пиков красителей. Необходимо было учесть и влияние силы нажатия на шариковую ручку, которая контролировалась при помощи специальной установки, подключенной к компьютеру. Показано, что использование нормированных площадей нивелирует этот фактор: относительное содержание красителей оставалось постоянным в широком диапазоне нажима.

С использованием найденных условий проведены дополнительные эксперименты, направленные на уменьшение длины вырезаемого штриха и объема добавляемого экстрагента с сохранением достигнутых параметров эффективности. Предложенный подход апробирован при ОФ ВЭЖХ анализе искусственно состаренных чернил (в результате действия УФ излучения) с получением характеристических профилей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00577 с использованием оборудования Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.*

### **Литература**

1. Ashwini Kher, Mary Mulholland, Elinore Green, Brian Reedy. Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis. *Vib. Spectrosc.*, 2006, 40 (2), 270-277.
2. Magdalena Ezcurra, Juan M.G. Góngora, Itxaso Maguregui, Rosa Alonso, Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper, *Forensic Sci. Int.*, 2010, 197 (1–3), 1-20.





## Модифицированный способ анализа йода по Кольтгофу

**Козликова Е.Е.**

*Студентка, 1 курса магистратуры*

*Тверской государственной университет, химико-технологической факультет,  
Тверь, Россия*

*E-mail: [lenkaanika@yandex.ru](mailto:lenkaanika@yandex.ru)*

Цель работы: разработать и предложить новый способ контроля содержания йода в воде, почве, растениях, пище, фармацевтических препаратах.

Актуальность: проблема йододефицитных заболеваний на земле из проблемы врачебной превратилась в проблему общегосударственную.

Известен способ прямого титрования йода нитратом серебра в присутствии других галогенидов (способ Кольтгофа). Титрование аналита осуществляется в присутствии йодкрахмального индикатора в кислой среде до исчезновения синего окрашивания.

В этом способе создает проблемы необходимость использования дополнительного раствора йодата калия, введение которого приводит к безвозвратной потере образующихся и не титруемых трех молей йода из одного моля вводимого раствора йодата калия и пяти молей йодид-ионов титруемого аналита, т.е. требует изъятия из титруемого раствора неучитываемых пяти молей йодида калия на каждый моль вводимого йодата калия. Индикацию образующегося молекулярного йода обеспечивает синее окрашивание системы ( $I_2 + KI + \text{крахмал}$ ). По мере титрования из раствора осаждаются йодиды, связываемые нитратом серебра. В точке эквивалентности происходит обесцвечивание раствора, т. к. йодиды полностью исчезают из раствора.

Разработанный нами модифицированный способ определения йода [1] заключается в проведении анализа прямым титрованием нитратом серебра и выгодно отличается тем, что перед анализом водный раствор аналита подвергается кратковременному электролизу для генерации молекул йода и не требует приготовления нескольких титрованных растворов, строгого соблюдения pH растворов, использования дополнительного раствора йодата калия.

Для осуществления эксперимента использовали:

- анализируемые растворы, приготовленные минерализацией 20 г объектов исследования, содержащих микроколичества йода при температуре 550–600 °С в муфельной печи с последующим растворением золы;
- титрант нитрат серебра 0.05 М;
- 1 % раствор крахмала;
- разведенную серную кислоту (1:10) для создания слабокислой среды;
- электролизер с угольными электродами.

Определение содержания йода в морской капусте.

Проба морской капусты массой 20 г, озоленная в муфельной печи, растворялась водой и помещалась в мерную колбу на 50 мл. Аликвота в 2 мл помещалась в колбу для титрования, содержащую 25 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора крахмала, несколько капель раствора серной кислоты и подвергалась электролизу при напряжении 1.7 В и катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> на несколько секунд (до появления синего окрашивания раствора) на угольных электродах. Титрование алиquotы осуществлялось раствором нитрата серебра до исчезновения синего окрашивания. Присутствие других галогенов не мешает определению содержания йода, т.к. растворимость йодида серебра из всех галогенидов серебра минимальна.

Найдено: содержание йода в морской капусте 247 мг/100 г продукта при нормативе 300 мг/100 г.

### Литература

1. Способ определения йода: пат. 2788747 Рос. Федерация. №2022111673 / Козликова Е.Е., Толкачева Л.Н., Никольский В.М., Доботолова Г.Г. ; заявл. 28.04.2022 ; опубл. 24.01.2023, Бюл. №3. 5 с.



## Мембранотропная активность фитоактивных производных карбаматов и оксаматов

Коловертнова Е.А., Калистратова А.В., Ощепков М.С.

Студент, 5 курса специалитета

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

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

Неблагоприятные факторы окружающей среды вызывают стрессовые реакции у растений, снижающие урожайность сельскохозяйственных культур. Для предотвращения потерь используют регуляторы роста растений (РРР) с антистрессовой активностью.

Недавно были разработаны новые РРР антистрессового действия из классов карбаматов и оксаматов (рис. 1). Механизм их активности пока не выявлен, но так как их свойства тесно связаны с изменением проницаемости мембран, было предложено изучить их мембранотропную активность (МА) [1].

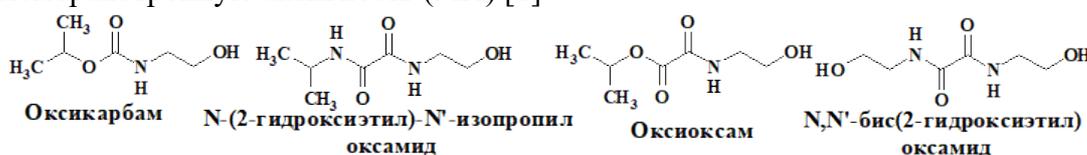


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Наличие МА изучали путем оценки высвобождения пигментов столовой свеклы во времени для веществ в концентрациях от  $10^{-9}$  М до 0,1 М. МА указанных соединений сравнивалась с отечественным препаратом Димефосфоном, обладающим мембраностабилизирующим действием (рис. 2) [2].

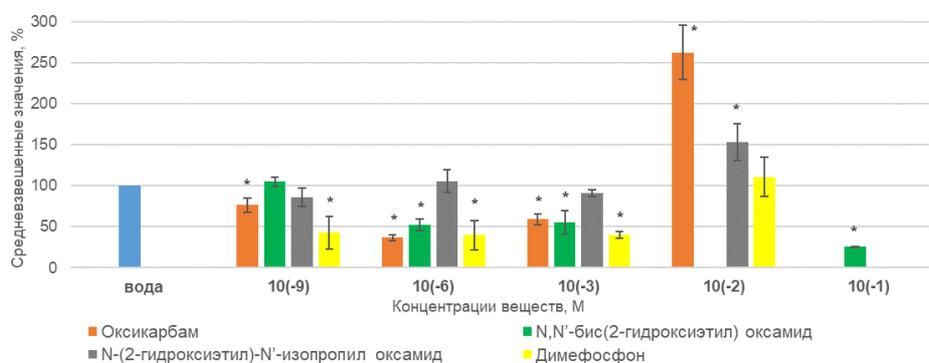


Рис. 2. Диаграмма средневзвешенных величин положительных мембранотропов относительно воды

Выводы: Оксикарбам в низких концентрациях имеет положительную мембранотропность, а при концентрации  $10^{-2}$  М и выше – отрицательную; N,N'-бис(2-гидроксиэтил) оксамид проявляет положительный мембранотропный эффект во всех рассмотренных концентрациях; Оксиоксам обладает только отрицательной МА; N-(2-гидроксиэтил)-N'-изопропил оксамид достоверно проявляет лишь отрицательную мембранотропность. Рост регуляторная активность Оксикарбама и Оксиоксама не связана с их МА, несмотря на схожие эффекты, вызываемые у растений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева № ВИГ-2022-039.

### Литература

- Kalistratova A. V. [и др.]. Wheat (*Triticum aestivum* L.) Reaction to New Bifunctional Carbamate Compounds. // Journal of Agricultural Science. 2021. № 9 (13). P. 36-47.
- Визель А. А., Визель А. О., Щукина Л. И. Диметилноксобутилфосфонилдиметилат (Димефосфон): применение в пульмонологии и фтизиатрии. // Практическая пульмонология. 2013. №3. С. 40-42.

**Адсорбция неорганических ионов на минеральных сорбентах****Кольцова А.В., Чернова А.П.**

Студент, 2 курс бакалавриата

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
инженерная школа природных ресурсов, Томск, Россия*E-mail: [alenako280803@mail.ru](mailto:alenako280803@mail.ru)

За последние годы очистка воды и ухудшение её качества стали основными проблемами современного мира. Токсичные соединения, содержащиеся в водопроводной воде, способны влиять на здоровье и благополучие людей [1]. В основе существующих методов очистки воды от неорганических и органических ионов во многих случаях лежат сложные и дорогостоящие технологические процессы. Наиболее перспективным методом очистки воды в настоящее время является сорбционный метод [2].

Целью работы является исследование эффективности сорбции ксенобиотиков из водопроводной воды на отечественных минеральных сорбентах.

В качестве объекта исследования выбраны сорбенты, месторождения которых находятся на территории Российской Федерации, а именно: палыгорскит 0–200 мкм (Борщевское месторождение, Калужской области), равнообъемная смесь сорбентов (вулканический цеолит – 30.2%, трепел – 16.8%, глауконитовый песок – 46.8% и вермикулит – 6.2%) 0–500 мкм и трепел с 20 (мас. %) СаО 0–500 мкм (Зикеевское месторождение, Калужской области).

Исследование эффективности сорбции минеральных сорбентов было проведено на модельных растворах. Модельные растворы, содержащие ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  готовились из солей  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора),  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KCl}$  с концентрацией от 100 мг/л до 1 мг/л в зависимости от значения ПДК для питьевой воды. Кроме этого, исследовали сорбцию метиленового голубого на природных сорбентах, с исходной концентрацией 10 мг/л. Сорбционную способность определяли методами спектрофотометрии на приборе UNICO 1201 для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\lambda = 430$  нм),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\lambda = 475$  нм) и метиленового голубого ( $\lambda = 662$  нм), потенциометрии на иономере ИТАН для ионов  $\text{Cl}^-$ . Концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , определяли по методике 08-47/203, ФР.1.29.2010.07102 методом инверсионной вольтамперометрии в аккредитованной лаборатории «ЮМХ» (ТПУ, Томск).

В результате эксперимента была определена возможность использования выбранных отечественных сорбентов с целью адсорбции токсичных соединений из водопроводной воды. Проведенное исследование показало, что палыгорскит является эффективным сорбентом по отношению к тяжелым металлам. Также показано, что использование смеси сорбентов позволяет эффективно устранять органические ионы красителя.

**Литература**

1. Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника. – М.: Издательство, 1999.- 246с.
2. Истомина, Е. Е. Применение сорбентов для очистки питьевой воды / Е. Е. Истомина, Е. А. Алексеева // Электронный научный журнал. – 2019. – № 3(25). – С. 25-28. – EDN IPBLWN.





**Вольтамперометрическое определение парацетамола и кофеина на электроде, модифицированном оксидами иридия, в лекарственных средствах**

**Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.**

*Аспирант, 3 год обучения*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [koryakovtzeva\\_darya@mail.ru](mailto:koryakovtzeva_darya@mail.ru)*

Основными ингредиентами комплексных средств от гриппа и простуды являются парацетамол (ПЦ) и кофеин (КФ). ПЦ — обезболивающее жаропонижающее средство, которое широко используется для снижения температуры, облегчения боли, кашля и простуды. КФ повышает тонус сосудов головного мозга и ускоряет кровоток. Совместное применение ПЦ и КФ позволяет усилить эффекты обоих препаратов. Из-за роста поступающих в продажу лекарственных средств возникла необходимость в разработке новых экспрессных способов определения активных компонентов, входящих в их состав.

В настоящей работе изучена электрокаталитическая активность электроосажденных на стеклоуглеродном электроде (СУ) оксидов иридия ( $\text{IrO}_x$ ) при окислении ПЦ и КФ. Осаждение оксидов иридия проводили электрохимически.

На циклических вольтамперограммах, полученных на СУ с электроосажденным осадком  $\text{IrO}_x$  ( $\text{IrO}_x\text{-СУ}$ ) на фоне серной кислоты, наблюдаются максимумы тока, связанные с окислением металла до его оксидов со степенью окисления +3, +4, +6.

Сопоставление электрохимического поведения ПЦ и КФ на СУ и  $\text{IrO}_x\text{-СУ}$  приводит к выводу о каталитическом механизме электроокисления этих соединений на модифицированном электроде. Модифицирование поверхности СУ приводит к регистрации четко выраженных пиков окисления субстратов при потенциалах окисления модификатора. Высота пиков линейно связана с концентрацией ПЦ и КФ в растворе. При этом каталитический отклик электрода  $\text{IrO}_x\text{-СУ}$  отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью. Кроме того, на этом модифицированном электроде удалось достичь наилучшего разделения пиков окисления ПЦ и КФ при совместном присутствии.

Полученные результаты использованы для разработки селективного вольтамперометрического способа определения ПЦ и КФ в лекарственных средствах. Использование электрода  $\text{IrO}_x\text{-СУ}$  по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на несколько порядков — до  $1.0 \cdot 10^{-7}$  М. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 5,0 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Результаты вольтамперометрического определения ПЦ и КФ на электроде  $\text{IrO}_x\text{-СУ}$  были сопоставлены с результатами, полученными методом ВЭЖХ. Анализ результатов по  $F$ - и  $t$ -критериям показывает, что методы равнозначны ( $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ), а расхождение между средними результатами незначимы ( $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ ). Разработанный способ может быть использован для определения ПЦ и КФ в комбинированных лекарственных средствах для оценки качества выпускаемой продукции.

*Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).*





## Методы внутрикапиллярного концентрирования при электрофоретическом определении биологически активных соединений в объектах со сложной матрицей

*Кравченко А.В.<sup>1</sup>, Колобова Е.А.<sup>1,2</sup>, Карцова Л.А.<sup>1</sup>*

*Аспирант, 4 год обучения*

*<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>2</sup>ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины  
имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [kravchenko161216@gmail.com](mailto:kravchenko161216@gmail.com)*

Возможность внутрикапиллярного концентрирования, не прерывая процесса электрофоретического разделения, – одно из главных достоинств метода капиллярного электрофореза (КЭ). Это позволяет значительно снижать пределы обнаружения (ПО) аналитов до значений, достаточных для их определения в реальных объектах. В настоящее время широко используются не только такие, ставшие уже традиционными, варианты как свипинг, стэкинг, изотахофорез, динамический рН скачок, но и их различные сочетания. Разнообразие подходов в этом направлении обусловлено как научным интересом в поиске новых решений, так и крайней необходимостью при электрофоретическом анализе объектов со сложной матрицей.

В рамках данной работы найдены решения внутрикапиллярного концентрирования биологически активных соединений и лекарственных препаратов при анализе биологических жидкостей (плазма крови, моча) с применением соединений на основе имидазольного катиона в качестве модификаторов электрофоретической системы с формированием стационарной и псевдостационарной фаз и реализацией режимов мицеллярной электрокинетической и капиллярной электрохроматографии. Несмотря на то, что использование таких модификаторов позволяет значительно увеличивать эффективность и селективность разделения, присутствие модификаторов в электрофоретической системе может вызвать и ряд ограничений в процессе онлайн концентрирования (например, блокировка полостей циклодекстрина при введении мицелл в режиме свипинга). Обнаруженные ограничения инициировали разработку гибридных подходов внутрикапиллярного концентрирования в различных режимах КЭ:

- Сочетание свипинга и электростэкинга обеспечило снижение ПО биогенных аминов до 0.5 пг/мл на ковалентно модифицированных капиллярах, что позволило провести анализ нейромедиаторов в образцах мочи. Независимо изучено влияние структуры покрытия кварцевого капилляра на эффективность концентрирования.
- Электрокинетический ввод ассоциатов «стероидный гормон-циклодекстрин», имеющие положительный заряд, применяли для снижения ПО кортикостероидных гормонов для последующего их определения в плазме крови человека.
- Комбинацию свипинга с градиентом рН использовали для концентрирования индивидуальных энантиомеров нестероидных противовоспалительных средств и их определения в плазме крови человека.

Для всех разработанных методов предложены варианты механизмов концентрирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00370.*



**Оптимизация фотометрического метода определения глифосата****Криворучко А.А.<sup>1</sup>, Крючкова Е.В.<sup>2</sup>, Русанова Т.Ю.<sup>1</sup>, Бурыгин Г.Л.<sup>1,2</sup>**

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ «Саратовский научный центр РАН», Саратов, РоссияE-mail: [sasha.ffcfgh@gmail.com](mailto:sasha.ffcfgh@gmail.com)

На сегодняшний день наиболее широко используемым гербицидом в мире является фосфорорганическое соединение глифосат (N-фосфометил глицин), который является системным гербицидом широкого спектра действия. Благодаря относительно простому химическому строению и присутствию прочной С–Р-связи, глифосат является достаточно устойчивой молекулой, на которую слабо действуют физические факторы среды. В связи с этим глифосат может накапливаться в природных биотопах при многократном антропогенном использовании. Несмотря на высокую практическую важность, на сегодняшний день отсутствуют экспресс-методы определения содержания глифосата в среде.

Один из широко используемых методов детекции глифосата является фотометрический метод [1], основанный на образовании цветного продукта в реакции фосфат-ионов с молебденовым кислотом. Для глифосата, как и других органофосфонатов, требуется предварительная минерализация фосфора в присутствии персульфата калия. Целью данной работы являлась оптимизация метода определения фосфорсодержащих веществ согласно РД 52.10.243–92.

Нами была изучена кинетика образования окрашенного продукта реакции, а также полнота прохождения минерализации глифосата в различных условиях и при разной длительности процесса. В результате анализа проведённых экспериментов предложены рекомендации по оптимизации процесса минерализации глифосата, позволяющие снизить в 2 раза время процесса, в 100 раз затраты персульфата калия, а также сделать внесение его в реакционную смесь более стандартизованным.

Оптимизированная методика определения органофосфонатов использована для оценки глифосат-деградирующей активности бактериального штамма *Achromobacter insolitus* LCu2. Установлено, что при культивировании бактерий в течение 7 суток на минеральной среде, содержащей 3 мМ глифосата в качестве единственного источника фосфора, происходит снижение на 30% концентрации органической формы фосфора. Эти данные показывают способность исследованного штамма к ферментативному разрушению глифосата.

**Литература**

1. РД 52.10.243–92 Руководство по химическому анализу морских вод.





## Оценка влияния разветвленной структуры цвиттер-ионного функционального слоя на свойства сорбентов для ВЭЖХ

*Крыжановская Д.С., Чикурова Н.Ю.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

Гидрофильная хроматография (ГИХ) – современный высокоэффективный метод, позволяющий проводить определение нейтральных и заряженных полярных соединений и обладающий альтернативной селективностью по отношению к другим методам жидкостной хроматографии.

Цвиттер-ионные неподвижные фазы являются почти универсальными, обеспечивая разделение многих полярных аналитов в режиме ГИХ как за счет электростатических взаимодействий с заряженными функциональными группами и адсорбции, так и за счет распределения в приповерхностном водном слое.

В литературе отмечено, что сорбенты с разветвлённой структурой привитого функционального слоя обладают повышенной селективностью и эффективностью. Кроме того, увеличение количества слоев спейсера улучшает экранирование матрицы на основе силикагеля, препятствуя влиянию силанольных групп на удерживание заряженных аналитов. Наиболее популярный способ получения подобных сорбентов заключается в последовательном наращивании функционального слоя, что позволяет варьировать селективность фаз. Установление влияния степени разветвленности структуры функционального слоя и расположения в нем цвиттер-иона на хроматографические свойства фаз представляет актуальную задачу, решаемую в работе.

Синтезированы 7 сорбентов на основе 3-аминопропилсиликагеля путем нескольких циклов последовательного закрепления 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) и раскрытием эпоксидных колец с помощью глицина или таурина. Оценку и сравнение хроматографических параметров сорбентов осуществляли с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей полярных аналитов: азотистых оснований и нуклеозидов, сахаров, витаминов, аминокислот, органических кислот.

Результаты теста Танака показали сохранение гидрофильности, незначительное уменьшение анионообменной селективности сорбентов и снижение эффективности при увеличении числа циклов модифицирования силикагеля предложенным способом. Выбраны условия разделения 10 азотистых оснований и нуклеозидов за 11 минут с эффективностью до 25000 тт/м, 8 органических кислот - за 10 минут с эффективностью до 20000 тт/м в режиме ГИХ на полученных сорбентах. Модифицирование матрицы силикагеля предложенными разветвленными функциональными слоями позволило разделить смесь 7 алкилбензолов в обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ, а также хлоро- и бромопроизводные уксусной кислоты.

Показана применимость сорбентов к анализу реальных объектов на примере определения содержания нуклеозидов, сахаров в напитках, витаминов в БАД и органических кислот в вине.





**Определение оксида алюминия  $Al_2O_3$  в системе  $Na_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3$   
методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии  
Кузнецов А.И., Попов А.М., Проценко П.В.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [kuznetsovai@my.msu.ru](mailto:kuznetsovai@my.msu.ru)*

Проблема определения содержания оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) при различном криолитовом отношении ( $KO=NaF/AlF_3$ ) является актуальной задачей, необходимой для процесса промышленного получения алюминия. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) является перспективным методом как качественного обнаружения компонентов, так и количественного анализа. В этом методе импульсное лазерное излучение фокусируют на поверхность образца для получения плазмы, в которую испаряется малое количество образца (порядка 10 нг). Спектры испускания этой плазмы можно использовать для проведения качественного и количественного анализа. Недавно [1] была продемонстрирована возможность количественного ЛИЭС-определения кислорода в расплавленном электролите в атмосфере аргона непосредственно в электролизере. Этот метод является экспрессным и дистанционным. С другой стороны, технологически сложно использовать продувку инертным газом через зонд, погружаемый в расплав. Поэтому целью работы было изучение возможности определения глинозема в электролите состава  $Na_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3$  с помощью ЛИЭС в отсутствие инертной атмосферы.

Для достижение поставленной цели были приготовлены смеси криолита с глиноземом с  $KO = 2-2.5$  усл. ед., и содержащие 0–5 % (масс.)  $Al_2O_3$ . Точные навески криолита, оксида алюминия, фторидов натрия и алюминия помещали в платиновые тигли, нагревали до 1000 °С в течении 4 часов. Плавни измельчили, гомогенизировали, порошки запрессовали в стальные шайбы. Энергия лазерного излучения (532 нм) составляла 5.5 мДж/имп. Затем получили эмиссионные спектры лазерной плазмы на поверхности порошковых таблеток низкого (с дифракционной решеткой 300 штр/мм) и высокого (с дифракционной решеткой 1200 штр/мм) разрешения. Усреднение проводили по 50 спектрам, последовательно полученным в разных точках поверхности. После изучения эмиссионных спектров были обнаружены несколько спектральных диапазонов, в которых проводили исследование временной эволюции спектров: Al I (нерезонансный мультиплет вблизи 306 нм), монооксида алюминия AlO (секвенция 0-0 484 нм), Na I (330 нм). Была изучена временная эволюция интенсивностей линий атомов Na, Al, и молекулы AlO, а также их зависимости от процентного содержания глинозема-оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) при фиксированном KO раствора электролита.

В результате работы были приготовлены образцы с различным содержанием оксида алюминия. Провели исследования методом ЛИЭС и подобраны оптимальные условия съемки спектров на установке для данной серии образцов. Выявлена качественная зависимость интенсивностей пиков и содержания оксида алюминия. Полученные данные могут быть использованы для разработки методики количественного содержания оксида алюминия в растворе электролита.

### Литература

1. Lanxiang Sun a,b,c,\*, Haibin Yua,b, Zhibo Cong a,b, Hui Lud, Bin Cao d, Peng Zeng a,b, Wei Dong a, Yang Li, Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in the aluminum electrolysis industry // Spectrochim. Acta Part B, 142 (2018) 29–36.





### Сорбционно-спектрометрическое определение фенолов в очищенных сточных водах

*Кузнецов Д.А., Подолина Е.А., Федотов К.А., Качинкин И.А.,  
Белов А.Р., Казаков А.Н., Козьев Д.С., Криворотов М.В.*

*Студент 3 курса бакалавриат*

*Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь),  
Электросталь, Россия*

*E-mail: [danka112002@mail.ru](mailto:danka112002@mail.ru)*

Фенольные антиоксиданты (ФА) все чаще становятся приоритетными загрязнителями водных объектов. Так, очищенные сточные воды различных химических производств (черная и цветная металлургия, нефтепереработка и фармацевтика) содержат фенол, гидрокси-, алкилфенолы. Одним из важнейших экологических показателей качества водных ресурсов является ПДК вредных (токсичных) индивидуальных веществ, а также интегральный показатель группы веществ, например, «фенольный индекс» [1].

Целью настоящего исследования – разработка сорбционно-спектрометрической методики определения фенольных антиоксидантов в водах.

Водные растворы ФА проявляют слабокислотные свойства (рКа принимают значения от 9.32 (резорцин) до 12.33 (ионол)) поэтому адсорбцию и десорбцию этих соединений осуществляли при рН 3-5. Определение ФА в контактных растворах (сорбции и десорбции) осуществляли методом спектрометрии по реакции ФА с диазотированной сульфаниловой кислотой (ДСК).

Сорбция всех изученных ФА на АУ БАУ-А протекает по механизму физической сорбции и соответствуют изотермам Ленгмюра (начальные участки изотермы прямолинейны, а при увеличении концентрации наблюдается эффект насыщения).

Методика пробоподготовки: навеску АУ БАУ-А (~ 0,025 г) помещают в центрифужную пробирку, вместимостью 10 мл, добавляют 4 мл анализируемой воды и 3-4 грузика для балансировки экстракционной системы, помещают на платформу смесителя Vortex, перемешивают со скоростью 1500 об/мин в течение 3 мин. Затем АУ отделяют от контактного раствора и помещают в колонку, где десорбируют фенолы водно-этанольным раствором. В полученный водно-этанольный элюат добавляют ДСК и определяют суммарное содержание фенола в исходном анализируемой пробе.

Разработанная сорбционно-спектрометрическая методика «суммарного» определения фенолов в анализируемой водной пробе характеризуется низким пределом обнаружения (0,1 ПДК «фенольного индекса»), значительно сокращается время проведения единичного анализа, суммарная относительная погрешность определения не превышает 5 %.

#### Литература

1. Тропынина Л. В., Карташова А. В., Жилина И. В., Романов П. В. Достоверность и информативность показателя «фенольный индекс» // Методы оценки соответствия. 2012. № 12. С. 27-30..



## Магнитные наночастицы магнетита, модифицированные полиакриловой кислотой, для сорбции флуоресцеиновых красителей

Кузнецова Е.В., Демидова А.С., Казимилова К.О., Штыков С.Н.

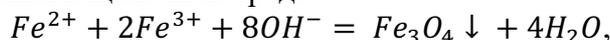
Студент, 4 курс бакалавриата

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: [Evgeniya1709Kyznetsova@yandex.ru](mailto:Evgeniya1709Kyznetsova@yandex.ru)

Магнитные наночастицы (МНЧ) обладают высокоразвитой активной поверхностью и, как следствие, высокой сорбционной способностью. Суперпарамагнитные свойства, большая удельная площадь поверхности наноразмерных частиц, позволяют проводить быстрое эффективное отделение аналита от матричного раствора постоянным магнитом непосредственно в химическом стакане. Для предотвращения агрегации в растворе увеличения стабильности МНЧ в растворе, эффективности сорбции их поверхность модифицируют, покрывая защитной оболочкой органической природы, имеющей заряд, например полиэтиленимином, полиакриловой кислотой (ПАК), хитозаном или диоксидом кремния [1,2].

В настоящей работе синтезированы магнитные наночастицы магнетита методом химического соосаждения в щелочной среде:



поверхность которых модифицировали анионным полиэлектролитом – ПАК. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии размер МНЧ составил  $15 \pm 2$  нм,  $\zeta$ -потенциал, полученный методом динамического рассеяния света,  $-30 \pm 2$  мВ. Объектами сорбции являлись флуоресцеиновые красители кислотного характера: эритрозин, эозин и флуоресцеин (рис.).

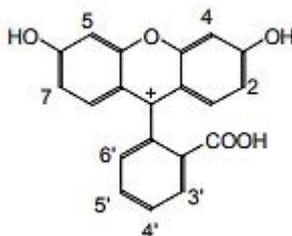


Рис. 1. Структурная формула флуоресцеина и его производных: эозина, (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина) и эритрозина (2,4,5,7-тетраиодфлуоресцеина)

Оценено влияние различных условий на степень извлечения красителей: pH-среды, массы сорбента, времени перемешивания, концентрации красителя, построены изотермы сорбции. Изучена десорбция красителей при разных объемах и концентрациях элюента гидроксида натрия. Показано, что сорбция определяется несколькими факторами: зарядом молекул красителей, их гидрофобностью, возможностью образования водородных связей с ПАК.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-13-00267).

### Литература

1. Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н. // Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, № 4. С. 27–34.
2. Казимилова К.О., Штыков С.Н. // Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, №.2. С. 126–133.



## Новые варианты концентрирования редкоземельных элементов перед их определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Лебедева Л.М.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [liliia.lebedeva@chemistry.msu.ru](mailto:liliia.lebedeva@chemistry.msu.ru)

Определение редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах различной природы является актуальной задачей: сведения о содержании РЗЭ необходимы для решения фундаментальных и прикладных задач в экологическом мониторинге, гидрогеологии, технологическом контроле. При этом прямое определение сверхнизких концентраций РЗЭ в водах с высокими содержаниями солей или кислот невозможно даже при использовании такого высокочувствительного метода, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для подготовки проб сложного состава для ИСП-МС анализа интерес представляют методы концентрирования, позволяющие устранить влияние матричных компонентов и повысить чувствительность определения.

Для предварительного концентрирования РЗЭ (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb) изучены аналитические возможности фронтальной эксклюзионной хроматографии с использованием нейтральных полистирольных сорбентов [1]. При этом определены условия, позволяющие отделить зону РЗЭ от зоны кислоты, а также подтверждено появление пиков самоконцентрирования в зоне выхода РЗЭ при их концентрации в диапазоне 0.1–50 мкг/л. Установлено влияние природы и концентрации кислоты, концентрации аналита, дисперсности сорбента и скорости пропускания раствора через колонку на степень концентрирования. Показана возможность сочетания эксклюзионно-хроматографического отделения избытка кислоты и on-line определения РЗЭ в полученном концентрате.

Особый интерес для экстракционного концентрирования РЗЭ представляют двухфазные водные системы (ДФВС) на основе органических солей [2]. К достоинствам таких систем следует отнести отсутствие недостатков, присущих классическим органическим растворителям, возможность получения *in situ* в процессе экстракции, эффективность массопереноса, доступность и возможность получения из недорогих и доступных компонентов. В данной работе для концентрирования РЗЭ использовали ДФВС на основе бромидов тетрабутиламмония и тиоцианата калия. Установлены условия, обеспечивающие количественную экстракцию РЗЭ: соотношение и концентрация фазообразующих компонентов, pH, концентрация аналитов, соотношение объемов фаз, время контакта фаз и др. Разработана методика определения РЗЭ методом ИСП-МС после их концентрирования в ДФВС с последующей реэкстракцией азотной кислотой.

Правильность разработанных подходов продемонстрирована при определении РЗЭ в морской воде методом добавок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 20-03-00354.

### Литература

1. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Эксклюзионная хроматография минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле: механизм «удерживания» кислот, солей и оснований // Сорб. и хром. процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 541–552.
2. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В., Золотов Ю.А. Экстракционные растворители нового поколения: от ионных жидкостей и двухфазных водных систем к легкоплавким комбинированным растворителям // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 9. С. 1109–1141.





## Разработка спектрофотометрического метода определения фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида в воздушной среде

Лебединская К.С.<sup>1,2</sup>, Крымская Т.П.<sup>2</sup>, Чеботкова Д.В.<sup>2</sup>, Капелько И.М.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Беларусь

E-mail: [krestina\\_lukashevich@mail.ru](mailto:krestina_lukashevich@mail.ru)

Важное место в системе государственного санитарного надзора занимает контроль над содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны и атмосферы. Он проводится для установления соответствия фактических концентраций опасных загрязнителей в воздухе их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочно безопасным уровням воздействия, что позволяет предупредить возможное превышение ПДК и обеспечивает безопасные условия труда людей и сохранение материальных ценностей.

В фармацевтической промышленности при производстве готовых лекарственных форм, данное соединение поступать в воздушную среду в виде мелкодисперсного аэрозоля (пыли), и оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье персонала. Вследствие этого, необходим контроль состояния воздушной среды при производстве данного лекарственного средства.

Цель работы – разработать метрологически аттестованную методику определения концентраций амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе с использованием спектрофотометрического метода.

Принцип разработанной методики основан на концентрировании амброксола гидрохлорида из воздуха на аналитические аэрозольные фильтры АФА-ВП-20-1, экстракции его с фильтров метанолом (HPLC grade, Fisher Chemicals) под действием ультразвука в течение 15 мин, концентрировании экстракта путем полного удаления метанола, растворении сухого остатка в дистиллированной воде, проведении реакций с 3-метил-2-бензотиазолином гидразоном гидрохлоридом (98 %, Acros Organics) в присутствии аммония церия (IV) сульфата (99 %, Acros Organics) и последующем определении оптической плотности окрашенного в малиновый цвет продукта реакции при длине волны 570 нм с длиной поглощающего слоя 1 см.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре «Cary 60» (Agilent Technologies, США).

Значение степени извлечения  $R$ , %, в воздухе рассчитывали по следующей формуле:

$$R = \frac{\text{найденно аналита}}{\text{введено аналита}} \cdot 100 \%$$

где «найденно аналита» – концентрация амброксола гидрохлорида, экстрагируемая из фильтра и обнаруженная с помощью разработанной методики, мг/м<sup>3</sup>; «введено аналита» – концентрация амброксола гидрохлорида, внесенная на фильтр, мг/м<sup>3</sup>.

Используя разработанную методику, с вероятностью 95 % гарантировано достижение открываемости амброксола гидрохлорида в воздухе в среднем на уровне 87.3 %.

В ходе данной работы разработана метрологически аттестованная методика определения массовой концентрации лекарственного средства амброксола гидрохлорида в воздушной среде спектрофотометрическим методом. Нижний предел количественного обнаружения действующего вещества исследуемого лекарственного препарата в воздухе рабочей зоны составляет 2 мг/м<sup>3</sup> и 48 мкг/м<sup>3</sup> в атмосферном воздухе, при отборе объема воздуха, зависящего от предполагаемой концентрации амброксола гидрохлорида.

Исследования выполнены в рамках подпрограммы 2 «Нормативно-правовая база» ГНТП «Разработка фармацевтических субстанций, лекарственных средств и нормативно-правового обеспечения фармацевтической отрасли».





## Разработка сенсорных поверхностей для определения экотоксикантов в газовой фазе методом спектроскопии ГКР

*Лемеш И.А., Самоделова М.В., Капитанова О.О.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [irinalem25@gmail.com](mailto:irinalem25@gmail.com)*

Загрязнение объектов окружающей среды различными экотоксикантами является серьезной проблемой во многих странах. Поэтому актуальным является быстрое и простое определение токсичных веществ в объектах различной природы «на месте». Существующие стандартные методы определения загрязняющих веществ часто не являются портативными, требуют высококвалифицированного персонала, и не подходят для внелабораторного анализа. При этом спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) с использованием портативного оборудования является перспективным методом для определения аналитов на месте отбора пробы.

В настоящее время активно ведутся разработки сенсорных поверхностей на основе наночастиц благородных металлов для реализации спектроскопии ГКР в варианте поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния. В литературе часто можно встретить описание сенсорных элементов для определения различных веществ в жидкой фазе. Однако определение аналитов из газовой фазы встречается редко.

В рамках данной работы были синтезированы сенсорные поверхности на основе полимерных хитозановых пленок и наночастиц серебра, полученных по методу Леопольда-Лендла. Также были синтезированы сенсорные поверхности с добавлением модификатора — оксида графена в следующем массовом соотношении наночастиц и оксида графена: 1 : 1, 10 : 1, 100 : 1 и 1000 : 1.

В качестве модельного аналита был выбран пиридин — гетероциклическое, ароматическое соединение, которое широко используется в аналитической практике и на производстве, пары пиридина токсичны и пагубно влияют на организм человека. Аналит хорошо летуч и сорбировался из газовой фазы на сенсорные поверхности. Пиридин не разрушает наночастицы серебра; для дальнейшего анализа других токсичных газов, например, серосодержащих  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  потребуется дополнительно защищать наночастицы.

По закону Генри было оценено содержание пиридина в насыщенном паре над сенсорной поверхностью, оно соответствовало раствору с микромолярной концентрацией.

Пиридин, благодаря неподеленной электронной паре на атоме азота, может образовывать связь с атомом серебра и, таким образом, сорбироваться на поверхности, структурированной серебряными наночастицами. Было продемонстрировано, что добавление на сенсорную поверхность оксида графена в небольших количествах (в 1000 и в 100 раз меньше по массе, чем наночастиц серебра) увеличивает сигнал за счет дополнительной сорбции пиридина оксидом графена. При дальнейшем увеличении количества оксида графена (массовое соотношение серебряных наночастиц и оксида графена 10 : 1 и 1 : 1) снижало сигнал, что может быть связано с уменьшением количества «горячих точек». Кроме того, оксид графена проявляет сильную КР-активность, что также может вносить вклад в снижение сигнала от пиридина.



## Получение и визуализация доставки в костную ткань контейнеров, содержащих лекарственное вещество

Луенкова А.А.

Студентка, 2 курс специалитета

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

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

Адресная доставка лекарственных веществ позволяет приблизиться к основной цели фармакотерапии: максимизации терапевтического эффекта при сведении к минимуму побочных. Используя методы визуализации доставки, можно оценить её селективность и эффективность.

Цель данной работы — получение флуоресцирующих в ближней инфракрасной (БИК) области спектра контейнеров, содержащих лекарственное вещество, и визуализация поглощения таких контейнеров костной тканью. Оценкой успешности решения считали флуоресценцию кости, погружённой в коллоидный раствор контейнеров.

В качестве доставляемых лекарственных веществ рассмотрели гидрофобное соединение симвастатин и гидрофильный антибиотик гентамицин (Gen). В качестве модельной кости использовали фрагменты костей куриного крыла, приобретенного в торговой сети. Визуализацию осуществили посредством карбоцианиновых красителей, флуоресцирующих в БИК-области спектра при облучении красным светодиодом (длина волны 650 нм). Кость погружали в суспензию полученных контейнеров, содержащих лекарственное вещество, встряхивали, а затем наблюдали флуоресценцию кости и раствора. В качестве вектора исследовали тетрациклин, имеющий высокое сродство к гидроксиапатиту кости, однако его введение в систему привело к тушению эмиссии красителя.

Для доставки симвастатина получили контейнеры на основе сополимеров гликолевой и молочной кислоты (PLGA), содержащие краситель [1]. Исследовали влияние введения холевой и лауриновой кислот в систему и зафиксировали отсутствие улучшения характеристик частиц.

Далее приступили к опытам с гентамицином. Проведя скрининг красителей и противоионов, нашли их наилучшее сочетание. Критерием, определяющим пригодность контейнеров, считали их флуоресценцию в присутствии гентамицина и отсутствие сигнала без него. Для получения контейнеров использовали методы осаждения и эмульгирования [2], а также диализ.



Рис. 1. Флуоресценция частиц, сорбированных костной тканью

Проведённое исследование показало, что сорбция на кости контейнеров на основе PLGA может не зависеть от присутствия лекарственного вещества. Однако частицы, полученные путем осаждения агрегата гентамицина, лаурата и красителя, показали большую склонность к сорбции в кость, чем частицы, образованные противоионом и красителем без гентамицина (рис. 1). Это позволяет утверждать, что подобные контейнеры могут быть использованы для решения поставленной задачи.

### Литература

1. Yonghui Xie et al.// Drug Deliv. Transl. Res. 2018. Vol. 8. P.1090–1102.
2. Robert M. Samstein et al.// Biomaterials. 2008. Vol. 29. P. 703–708.



## Влияние твердого мыла на кожный покров человека

**Макарова К. А.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Муромский институт ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых», машиностроительный факультет, Муром, Россия*

*E-mail: [km346851@gmail.com](mailto:km346851@gmail.com)*

Мыло является предметом первой необходимости для человека. Из всей группы косметических товаров, его используют ежедневно, по несколько раз в день, в отличие от других продуктов. При использовании мыла, человек не задумывается, какое влияние оно может оказывать на его кожу и на него в целом. Каждый из нас должен знать насколько мыло, которым мы пользуемся, полезно или вредно, так как здоровье и красота кожи зависит от гигиенических средств, которыми мы пользуемся каждый день.

Цель данной работы: сформировать представление о мыле, как о косметическом и гигиеническом средстве, с помощью которого можно поддержать красоту и здоровье кожи, выяснить влияние мыла на здоровье человека, а именно на кожный покров.

Определить присутствие определенных элементов в мылах можно с помощью следующих методов: качественное определение хлор-иона, карбонат-ионов, определение рН различных образцов мыла, определение содержания глицерина.

Качественно определить ионы хлора можно с помощью следующего метода. К раствору нитрата серебра добавляют хлорид натрия. Образуется белый творожистый осадок хлорида серебра.

Качественно определить наличие глицерина можно только с помощью реакции на многоатомные спирты, где происходит образование ярко-синего раствора при взаимодействии с гидроксидом меди (II) в щелочной среде.

Определить карбонат-ионы можно с помощью качественного анализа. При наличии в мыльном растворе карбонатов, прибавленный к ней фенолфталеин окрасит раствор в розовый цвет.

Для определения величины рН растворов существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический. В данной работе я использовала колориметрический метод, потому что его преимуществом является дешевизна, быстрота и наглядность исследования. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины рН.

По данным методикам можно узнать состав различных сортов мыла и сделать выводы, что косметический продукт может влиять на кожу человека как положительно: защищать кожу человека от неприятных воздействий других компонентов, бережно относиться к ней, увлажнять ее (наличие глицерина, карбонат-ионов, нейтральная среда), так и оказывать отрицательное влияние, начиная с шелушения и раздражения кожи, заканчивая разъеданием рук, а также воспалением травм, которые присутствуют на руках (наличие ионов хлора, щелочная среда). В данной работе присутствуют и другие методы, с помощью которых можно определить качество мыла, например, органолептический метод, а также проведено социологическое исследование.

### Литература

1. Ю.А. Гончикова, Е.А. Илларионова, И.П. Сыроватский. Качественный анализ катионов и анионов: учебное пособие. ИГМУ- Иркутск, 2020г.
2. Гомес М. Натуральное мыло: Делаем дома/Пер. с исп.- М.: Издательская группа «Контэнт», 2011г.
3. Мыло туалетное. Общие технические условия. ГОСТ 28546-90.- М.: ИПК Издательство стандартов, 2013.





**Изучение ионообменных свойств сорбента на основе силикагеля, модифицированного эремомицином, в режиме гидрофильной хроматографии**

**Максимов Г.С.<sup>1</sup>, Смагина М.А.<sup>2</sup>, Шемякина А.О.<sup>1</sup>**

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [grigoriymaksimov576@gmail.com](mailto:grigoriymaksimov576@gmail.com)*

Гидрофильная хроматография — активно развивающийся метод определения полярных соединений в химии, медицине, фармакологии. Эффективность и селективность разделения аналитов существенным образом зависят от природы неподвижной фазы. Перспективными модификаторами силикагеля являются полярные гликопептидные антибиотики, среди которых эремомицин характеризуется наибольшей гидрофильностью. Молекула эремомицина представляет собой цвиттер-ион вследствие наличия в его структуре групп, способных к диссоциации и протонированию — карбоксильной, amino- и фенольных гидроксильных групп. Ковалентное закрепление полярного эремомицина с помощью линейного глицидоксипропильного спейсера приводит к гидрофилизации поверхности силикагеля, о чем свидетельствует многократное увеличение факторов удерживания уридина в тесте Танака, а также к экранированию отрицательного заряда силикагеля и снижению его катионообменных свойств [1]. Как следствие, возможность реализации вклада ионного обмена в удерживание помимо вклада гидрофильных взаимодействий определяется закреплёнными на поверхности силикагеля молекулами эремомицина.

В данной работе проводили изучение удерживания ряда органических соединений на силикагеле, модифицированном эремомицином, при различных концентрациях буферного раствора и кислотности подвижной фазы в диапазоне рН от 5 до 9. Концентрацию противоиона в подвижной фазе поддерживали постоянной и равной 2.5 мМ. В качестве буферных растворов для создания требуемого рН использовали натриевые соли карбоновых кислот.

Изменение рН ожидаемо не приводило к изменению удерживания и селективности по отношению к неионируемым аналитам (урацилу, уридину, цитозину). Для катионов N,N,N-триметилфениламмония и витамина В<sub>1</sub> установлено увеличение времен удерживания с ростом рН, для аниона п-толуолсульфоната — уменьшение. Полученные результаты подтверждены посредством изучения характерной для ионного обмена зависимости факторов удерживания от концентрации элюирующего иона в подвижной фазе. Для слабых кислот (бензойной кислоты и ксантина) вклад электростатических взаимодействий приводил к увеличению времен удерживания с ростом рН.

Предложенный в работе подход позволил оценить вклад электростатических взаимодействий в удерживание различных соединений на сорбенте, содержащем эремомицин в функциональном слое, а также определить способы воздействия на селективность по отношению к веществам разного заряда и кислотно-основных свойств.

### **Литература**

1. Чикурова Н.Ю. Новые многофункциональные сорбенты для ВЭЖХ на основе различных матриц, модифицированных эремомицином // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 5. С. 1-14.





## Динамическое сорбционное концентрирование драгоценных металлов модифицированными магнитными сорбентами

Максимова В.В.<sup>1</sup>, Лапина В.А.<sup>2</sup>, Данилова Т.В.<sup>1</sup>, Трофимов Д.А.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: [valeriyamaksimova6@gmail.com](mailto:valeriyamaksimova6@gmail.com)

Автоматизация сорбционного процесса позволяет ускорить подготовку анализируемой пробы и создать комбинированные методы *on-line* определения аналитов. Динамическое сорбционное концентрирование осуществляют через колонки, заполненные сорбентом, или слой сорбента в виде фильтров, дисков и др. Применение таких устройств ограничено диапазоном размеров используемых сорбентов, который составляет обычно 10–200 мкм. Для проведения сорбции в динамических условиях наноразмерными и субмикронными сорбентами необходимы принципиально новые подходы их удерживания.

Магнитные наносорбенты характеризуются большой удельной поверхностью, легко модифицируемой с целью повышения селективности, и обеспечивают высокие коэффициенты концентрирования. Сорбенты на основе наноразмерного оксида железа имеют суперпарамагнитную природу, ими можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. В рамках представленной работы проводятся исследования по разработке конструкции лабораторной установки для удерживания магнитных сорбентов и проведения сорбционного концентрирования в динамическом режиме.

Для этих целей проведены эксперименты по удерживанию магнитных сорбентов при использовании проточной ячейки различной формы, объема и материала, а также варьировании конфигурации и источников магнитного поля: постоянных магнитов, электромагнитов переменного и постоянного тока, импульсных электромагнитов. В работе использовали магнитные сорбенты на основе наноразмерного магнетита, модифицированного полимерными и кремниевыми оболочками, в том числе полученные методом межфазного синтеза [1]. В качестве функционализирующих веществ использованы ионные жидкости фосфониевого и имидазолиевого типа, а также глубокие эвтектические растворители на основе терпеновых и фосфорсодержащих соединений, спиртов и карбоновых кислот [2,3]. В докладе будут представлены сравнительные данные по удерживанию и сорбционной активности магнитных сорбентов на примере динамического сорбционного концентрирования Au(III), Pt(IV) и Pd(II) из солянокислых растворов. Определены состав сорбентов и условия сорбции, обеспечивающие наибольшую эффективность извлечения драгоценных металлов. Запланированы исследования по оптимизации сорбционной ячейки и характеристик магнитного поля.

### Литература

1. Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhendloda R., Spivakov B. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 248. 117049.
2. Моходоева О.Б., Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М. Модифицированные ионными жидкостями магнитные наночастицы в анализе объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 483-495.
3. Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V. Separation of platinum group metals using deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts // Sep. Purif. Technol. 2023. Vol. 305. 122427.





**Использование кластеризации данных в методе ГХ-МС  
при анализе произведений живописи**  
**Малышев А.Н., Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Ильичев Д.В.**

*Студент, 1 курса магистратуры*

*УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [Malyshev.k1b@gmail.com](mailto:Malyshev.k1b@gmail.com)*

Кластеризация – это многомерная статистическая процедура, основана на объединении множества объектов на подмножества (кластеры) по заданному критерию. Данная процедура получила широкое распространение и успешно используется в обработке физико-химических и биологических данных [1,2].

Целью исследования являлась проверка возможности использования кластеризации данных в методе ГХ-МС при анализе образцов картин, которые представляли собой верхний слой.

Объектом исследования является верхний слой картин. В большей степени он представляет собой покрывной лак и масла. Также в верхний слой могут входить частицы органических и неорганических красителей.

По результату сравнения состава некоторых лаков на природной основе, можно заметить, что у каждого лака есть свои собственные характерные соединения. Опираясь на подобные соединения, в дальнейшем происходил анализ реальных образцов и идентификация используемого лака написанной картины. В свою очередь, например, по соотношению пальметиновой (С16:0) и стеариновой (С18:0) кислот возможно определить природу лака [3].

В связи с чем для достижения цели исследования проводили анализ продуктов экстракции и жирных кислот. Соответственно, аналитами являлись жирные кислоты и многочисленные органические соединения получаемые по результату экстракции.

Анализ проводился на хроматографе Perkin Elmer Clarus 600 с масс-спектрометром Perkin Elmer Clarus 600Т, капиллярная колонка Elite-5MS (30 м, 0.25 мм, 0.25 мкм).

Кластеризацию полученных данных проводили, используя язык R (версия программы R 4.2.2) [4]. Базу данных для обработки формировали, используя ПО Microsoft Excel.

В случае продуктов экстракции выполняли иерархическую агломеративную кластеризацию. Были проверены 2 варианта: 1) учет всех индивидуальных соединений, где наличие соединения в лаке обозначалось единицей, а их отсутствие - нуль; 2) все соединения, которые были обнаружены, объединялись по соответствующим им органическим классам. В результате обработки данных пришли к выводу о том, что наиболее достоверным является второй вариант.

К результатам жирокислотного анализа также применили иерархическую агломеративную кластеризацию. В данном случае наилучший вариант - учитывать именно соотношения различных жирных кислот.

В дальнейшем планируется провести кластеризацию продуктов экстракции картин с помощью функции тепловой карты (Heatmap) в R [5].

#### **Литература**

1. Böcker A. et al. A Hierarchical Clustering Approach for Large Compound Libraries // J. Chem. Inf. Model. 2005. Vol. 45, № 4. P. 807–815.
2. Mocz G. Fuzzy cluster analysis of simple physicochemical properties of amino acids for recognizing secondary structure in proteins: Fuzzy clustering for structure prediction // Protein Science. 1995. Vol. 4, № 6. P. 1178–1187.
3. Косолапов А.И. Естественнонаучные методы в экспертизе произведений искусства. // СПб: Изд-во Гос. Эрмитажа. 2010. 170 с.
4. Guha R. Chemical Informatics Functionality in R // J. Stat. Soft. 2007. Vol. 18, № 5. P. 1-16.
5. Kassambara A. Practical Guide to Cluster Analysis in R: Unsupervised Machine Learning (Multivariate Analysis) // STHDA. 2017. P. 187.





## Электрофоретическое определение нейтральных углеводов в объектах природного происхождения с применением косвенного детектирования

Малюшевская А.<sup>1</sup>, Карцова Л.А.<sup>1</sup>, Колобова Е.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины  
им. А.М. Никифорова МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [malushevskaa@gmail.com](mailto:malushevskaa@gmail.com)

Углеводы играют важную роль в метаболизме живых организмов, поэтому их определение в различных источниках является актуальной задачей. Так, определение углеводов в продуктах питания востребовано при контроле качества, в то же время, диагностика хронических заболеваний, таких как метаболический синдром, нарушения проницаемости кишечника, сахарный диабет, может также основываться на исследовании уровней углеводов в организме человека.

Наиболее широко используемые методы определения углеводов – газовая (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), а также капиллярный электрофорез (КЭ). Последний характеризуется высокой эффективностью, а применение различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования позволяет снизить пределы обнаружения (ПО) этих аналитов. Однако возможности КЭ при разделении углеводов ограничены следующими факторами: отсутствие хромофорных групп в их молекулах, поэтому необходима предварительная процедура дериватизации с получением поглощающих в УФ-области спектра производных или реализация режима косвенного электрофоретического детектирования; низкие значения констант диссоциации, что обуславливает необходимость применения фоновых электролитов (ФЭ) с высокими значениями pH.

Целью исследования являлась разработка способа электрофоретического определения нейтральных углеводов (*фруктоза, глюкоза, мальтоза, лактоза, сахароза, лактулоза, сукралоза, маннитол*) в условиях косвенного детектирования. В качестве поглощающих добавок изучены аналитические возможности таких кислот как фолиевая, никотиновая, бензойная, акридоуксусная, аминосалициловая и микофеноловая. Выявлено влияние состава ФЭ (природа и концентрация поглощающей добавки, концентрация щелочи и цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБа)) на электрофоретические параметры миграции аналитов, а также их пределы обнаружения.

Установлено, что наибольшая эффективность разделения модельной смеси углеводов достигнута при использовании акридонуксусной кислоты. В то же время применение фолиевой кислоты в качестве поглощающей добавки обеспечило более высокую селективность разделения аналитов. Для обращения ЭОП и уменьшения времени анализа использовали наряду с ЦТАБ и ионные жидкости (ИЖ) 1-додецил-3-метилимидазолий ( $C_{12}MImCl$ ) и 1-гексадецил-3-метилимидазолий ( $C_{16}MImCl$ ) хлориды. Установлено, что при концентрациях поверхностно-активных веществ в ФЭ выше критических концентраций мицеллообразования – режим мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), эффективность снижается, возрастает дрейф базовой линии, что приводит к увеличению ПО аналитов. Применения ИЖ  $C_{12}MImCl$  в качестве поглощающей добавки также несколько снижает эффективность и повышает ПО по сравнению с акридонуксусной кислотой.

Разработанный способ определения нейтральных углеводов апробирован при анализе образцов меда, фруктовых соков и плазмы крови человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ №19-13-00370).





## Визуально-колориметрическое и цветометрическое определение цефотаксима с помощью иммобилизованного сульфата меди (II)

*Матора А.А., Наумов Е.В.*

*Студент 4 курс бакалавриата*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н.Г.Чернышевского, Институт Химии, Саратов, Россия*

*E-mail: [al-matora@mail.ru](mailto:al-matora@mail.ru)*

Для определения  $\beta$ -лактамных антибиотиков применяются электрохимические, спектрофотометрические и хроматографические методы, а для экспрессной оценки содержания антибиотиков — иммунохимический анализ. Разработка тест-методик определения антибиотиков являются актуальной задачей [1].

Нами предложены индикаторные бумаги с иммобилизованным сульфатом меди (II) для тест-определения цефотаксима.

Исследование проводили на лекарственных препаратах следующих производителей: ЗАО «Биосинтез» (А), ЗАО «Лакко» (Б), АО «Биохимик» (В), ПАО «Красфарма» (Г); цефотаксим натрия в пересчете на цефотаксим — 1.0 г.

Подобраны оптимальные условия иммобилизации сульфата меди (II) на целлюлозную матрицу, а также условия взаимодействия цефотаксима с иммобилизованным реагентом при варьировании концентрации реактантов, пористости бумаги и времени.

Визуально-колориметрическое определение цефотаксима проводили, сравнивая интенсивность окраски индикаторной бумаги со стандартными цветовыми тест-шкалами. Для приготовления цветовых шкал концентрацию цефотаксима подбирали таким образом, чтобы ширина шага шкалы позволяла бы визуально распознавать изменение окраски двух ближайших концентраций, а также не приводила бы к большой погрешности определения. В результате был выбран оптимальный шаг, при котором каждая последующая концентрация отличается от предыдущей в два раза. Диапазон определяемых содержаний при визуально-колориметрическом определении цефотаксима составил 1.0–16 мг/мл.

При цветометрическом определении раствор антибиотика наносили на индикаторную бумагу, помещали в бокс и фотографировали камерой смартфона Iphone 8. Изображения обрабатывали с помощью программы Adobe Photoshop®. Зарегистрированы линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров R, G и B от логарифма концентрации ( $\lg c$ ) антибиотика. Установлено, что параметр B обладает наибольшей чувствительностью и коэффициентом регрессии:  $y = -55x + 128$ ;  $r^2 = 0.97$  (А),  $y = -55x + 133$ ;  $r^2 = 0.97$  (Б),  $y = -54x + 131$ ;  $r^2 = 0.96$  (В),  $y = -53x + 135$ ;  $r^2 = 0.97$  (Г).

В программе Microsoft Office Excel построены профили лепестковых диаграмм в координатах цветовых параметров R, G, B, C, M, Y, K от  $\lg c$  цефотаксима. Рассчитаны площади (S) и периметры (P) профилей лепестковых диаграмм, построены зависимости S и P полученных профилей лепестковых диаграмм от  $\lg c$  антибиотиков, которые имеют линейный характер, что позволяет их применять для тест-оценки содержания антибиотиков:  $y = -22961x + 108288$ ;  $r^2=0.94$ ;  $S=69371-103856$ ;  $y = -120x + 1121$ ;  $r^2=0.96$ ;  $P=993-1112$  (А),  $y = -22805x + 108177$ ;  $r^2=0.94$ ;  $S=69507-103652$ ;  $y = -119x + 1143$ ;  $r^2=0.96$ ;  $P=995-1110$  (Б),  $y = -22917x + 108363$ ;  $r^2=0.94$ ;  $S=69269-103654$ ;  $y = -120x + 1194$ ;  $r^2=0.96$ ;  $P=994-1109$  (В),  $y = -21994x + 108443$ ;  $r^2=0.94$ ;  $S=69512-103649$ ;  $y = -120x + 1144$ ;  $r^2=0.96$ ;  $P=995-1111$  (Г). Диапазон определяемых содержаний при цветометрическом определении цефотаксима составил 0.25–16 мг/мл.

### Литература

1. Тумская А.В., Косырева И.В. Экспресс-определение некоторых бета-лактамных антибиотиков // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 8. С. 742-747.





**Многокомпонентное ВЭЖХ-МС/МС определение метаболитов нитрофуранов совместно с другими лекарственными веществами в мёде, основанное на ускоренном гидролизе и магнитной твердофазной экстракции**

**Мелехин А.О.<sup>1,2</sup>, Толмачева В.В.<sup>1</sup>**

*Аспирант 4-го года обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория, Москва, Россия*  
*E-mail: [artem150196@mail.ru](mailto:artem150196@mail.ru)*

Актуальной проблемой в сфере безопасности пищевых продуктов является их загрязнение остатками ветеринарных препаратов, применяемых в качестве стимуляторов роста, а также для профилактики и лечения заболеваний. Нитрофураны — это класс антибактериальных препаратов широкого спектра действия, которые до недавнего времени активно использовали в ветеринарии. К сожалению, нитрофураны и их метаболиты обладают канцерогенным и мутагенным действием, в результате чего их применение в животноводстве запрещено в большинстве стран, в том числе и в России. Поэтому создание и усовершенствование методов мониторинга содержания метаболитов нитрофуранов в пищевых продуктах до сих пор является актуальной задачей.

Эффективность мониторинга пищевых продуктов можно повысить, используя многоклассовые методы, которые позволяют в пробе одновременно определять широкий спектр лекарственных веществ. Из-за различия физико-химических свойств многокомпонентный анализ представляет собой сложную задачу, а в случае определения метаболитов нитрофуранов совместно с другими соединениями, эта задача осложняется необходимостью проведения кислотного гидролиза и дериватизации. Ранее [1] нами было показано, что при повышении температуры до 80 °С, концентрации соляной кислоты до 0.5 М и проведении гидролиза в УЗ-бане удается значительно сократить время гидролиза с 16 ч до 20 мин.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности применения ускоренного гидролиза при определении метаболитов нитрофуранов совместно с другими лекарственными веществами в мёде. Очистку гидролизатов проводили методом магнитной твердофазной экстракции с использованием магнитного сверхсшитого полистирола. Установлено, что условиях гидролиза термостабильны не только метаболиты нитрофуранов и продукты их дериватизации (соответствующие нитрофураны), но и соединения из классов хинолонов, амфениколов и нитроимидазолов (31 соединение). Напротив, соединения из классов сульфаниламидов, тетрациклинов и β-лактамов в процессе такой пробоподготовки частично разрушаются. Способ обеспечил количественное выделение аналитов (степени извлечения составляют от 83 до 110 %) и хорошую воспроизводимость ( $s_r \leq 0.12$ ). Матричный эффект для всех веществ был ниже 20 %. Определение проводили методом матричной градуировки, пределы обнаружения и определения составили 0.1–0.3 и 0.3–1 мкг/кг, соответственно. Анализ загрязненных образцов мёда показал, что результаты удовлетворительно совпадают с данными, полученными методами, принятыми в РФ для определения различных групп лекарственных веществ, что подтверждает правильность разработанной методики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001 <https://rscf.ru/project/18-73-10001/>).*

#### **Литература**

1. Мелехин А.О., Толмачева В.В., Холявская Ю.Н., Седых Е.С., Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Баиров А.Л. Быстрый гидролиз и дериватизация метаболитов нитрофуранов с новым дериватирующим агентом 5-нитро2-фуральдегидом при их ВЭЖХ-МС/МС-определении в курином мясе // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 10. С. 938–946.



**Разработка технологии получения изолята белка из подсолнечного шрота****Митин И.В., Вершинина Ю.С., Веселова И.А.**

Студент, 4 курс

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [kind\\_viper@mail.ru](mailto:kind_viper@mail.ru)

Шрот подсолнечника — ценное вторичное растительное сырье, образующееся в процессе производства масла, является перспективным источником высококачественного белка как для кормовой, так и для пищевой промышленности. Однако на данный момент получение очищенных белковых изолятов все еще затруднено. Окисление фенольных соединений, содержащихся в шроте до 4–5 масс.%, приводит к изменению цвета конечного продукта от бело-кремового до темно-зеленого, а также придает ему горький вкус [1]. Очистка уже выделенного белка является чрезвычайно трудоемкой, приводит к большим потерям целевого продукта и не позволяет на сегодняшний день достигнуть нужной степени чистоты протеина.

С учетом роста интереса к использованию в пищевой промышленности новых источников белка, разработка доступных методов получения и контроля качества изолятов из растительного сырья является актуальной задачей аналитической химии.

В связи с этим целью работы является разработка технологии получения изолята белка (не менее 90 %) из подсолнечного шрота и подходов к его определению.

Для выделения белка из подсолнечного шрота наиболее эффективна щелочная экстракция, что связано в первую очередь с большей растворимостью глобулинов подсолнечника в щелочных значениях рН среды. Однако высокие значения рН также ускоряют и нежелательный процесс окисления фенольных соединений.

При разработке технологии выделения белка на первой стадии в раствор для экстракции помимо щелочи вносили восстановитель, что позволило предотвратить окисление фенольных соединений, «защитить» белок от необратимого связывания с их окисленными формами и получить изолят кремового цвета.

Для определения протеина в полученных лабораторных образцах белка был выбран безопасный и автоматизированный метод Дюма. Он основан на разложении образца при высоких температурах до элементарных газообразных компонентов (в т.ч. азота) и их последующем измерении с помощью детектора теплопроводности. Для пересчета на содержания белка полученное значение N, % умножают на соответствующий коэффициент [2]. Определенное данным методом содержание белка в образце, полученном по разработанной методике, составило  $90,5 \pm 0,7\%$ .

Для подтверждения того, что весь определенный азот имеет органическую природу, также провели определение белка двумя спектрофотометрическими методами: микробиуретовым методом и методом Лоури, так как в их основе лежит реакция на пептидные связи. Результаты составили  $91,0 \pm 1,8\%$  и  $89,7 \pm 2,4\%$ , соответственно.

Таким образом, разработанная методика позволяет получить изолят из подсолнечного шрота с содержанием белка около 90 %, что было подтверждено тремя аналитическими методами, а метод Дюма является наиболее подходящим методом для контроля качества получаемых изолятов.

**Литература**

1. Wildermuth, S. R., Young, E. E., & Were, L. M. Chlorogenic Acid Oxidation and Its Reaction with Sunflower Proteins to Form Green-Colored Complexes // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2016. № 15(5). P. 829–843.
2. Could the Dumas Method Replace the Kjeldahl Digestion for Nitrogen and Crude Protein Determinations in Foods? / Simonne, A. H., Simonne, E. H., Eitenmiller, R. R., Mills, H. A., & Cresman, C. P. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1997. № 73(1). P. 39–45.





**Разработка подходов к формированию покрытий стенок кварцевого капилляра на основе альбумина и наночастиц золота для хирального разделения методом капиллярного электрофореза**

**Моргачева В.П., Макеева Д.В., Карцова А.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st052701@student.spbu.ru](mailto:st052701@student.spbu.ru)

В настоящее время широкий спектр лекарственных препаратов реализуется в виде рацематов, хотя зачастую только один энантиомер обладает требуемым терапевтическим действием. Неактивная форма может оказывать избыточную нагрузку на организм и приводить к нежелательным побочным эффектам, вплоть до летальных исходов. Это приводит к необходимости развития методик разделения и определения индивидуальных энантиомеров в биологических жидкостях. Для осуществления энантиоселективного разделения в капиллярном электрофорезе (КЭ) требуется применение хиральных селекторов в качестве модификаторов внутренней поверхности капилляра или фонового электролита. Для этого активно используется альбумин, представляющий собой глобулярный, водорастворимый белок, в структуре которого имеются гидрофобные карманы для селективного связывания с аналитами. Главный недостаток применения альбумина – необходимость присутствия хирального селектора в фоновом электролите из-за недостаточного количества активных центров на поверхности капилляра. Решение данной проблемы возможно путем увеличения удельной поверхности капилляра, модифицируемой альбумином. Для этого в работе предложено использовать наночастицы золота (НЧЗ), характеризующиеся способностью к специфическим взаимодействиям с аналитами.

Таким образом, цель данного исследования — объединение свойств НЧЗ и бычьего сывороточного альбумина (БСА) при создании хиральных стационарных фаз в целях обеспечения высокой энантиоселективности покрытий за счет развитой поверхности и увеличения концентрации хирального селектора на стенках капилляра. Предложены два подхода к формированию физически-адсорбированных полислойных покрытий на основе цитрат-стабилизированных наночастиц золота ( $\mu$ НЧЗ) и БСА. Первый подход заключался в синтезе НЧЗ, предварительно модифицированных БСА, и нанесение их на стенки капилляра, покрытые положительно-заряженным поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом) (ПДАДМАХ). Полимер выполнял функцию связующего слоя, способствующего сорбции отрицательно-заряженных наночастиц на поверхности капилляра. Показано, что низкий дзета-потенциал  $\mu$ НЧЗ-БСА снижает эффективную сорбцию наночастиц на поверхности капилляра и делает невозможным формирование плотных покрытий с высоким содержанием хирального селектора. Второй подход включал послойное последовательное нанесение ПДАДМАХ и  $\mu$ НЧЗ с постфункционализацией БСА непосредственно внутри капилляра. В этом случае формировался плотный слой наночастиц на поверхности капилляра, что подтверждено снимками сканирующей электронной микроскопии. Покрытие оказалось стабильным во всем диапазоне исследуемых значений pH (2-10). Использование такого покрытия позволило существенно снизить концентрацию вводимого в фоновый электролит БСА (до 5 мкМ) для разделения энантиомеров триптофана. Это подтверждает перспективность сочетания наночастиц золота и хиральных модификаторов в капиллярном электрофорезе для увеличения удельной поверхности внутренних стенок капилляра.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00211. Эксперименты проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Нанотехнологии», Научный парк СПбГУ.





**Потенциометрические «screen-printed» сенсоры,  
чувствительные к цефуроксиму и цефиксиму  
Мурсалов Р.К.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия*

*E-mail: [ruslan.mursalov2011@yandex.ru](mailto:ruslan.mursalov2011@yandex.ru)*

За последние десятилетия успехи антибиотикотерапии трудно переоценить: появились новые лекарственные формы, обладающие возросшей эффективностью. Цефуроксим (Cefur) и цефиксим (Cefix) –  $\beta$ -лак антибиотики цефалоспоринового ряда II и III поколения соответственно. Они обладают наличием специфических антимикробных свойств, необходимых при лечении различных воспалительных процессов.

Для детектирования цефиксима и цефуроксима в лекарственных и биологических средах предложены тест-методы, спектроскопические, электрохимические методы. Для экспрессного определения цефуроксима и цефиксима в фармпрепаратах нами созданы планарные («screen-printed») и трубчатые твердоконтактные (ТК) потенциометрические сенсоры. В качестве активных компонентов использованы ассоциаты тетрадециламмония (ТДА) с комплексными соединениями серебро-цефуроксим  $[Ag(Cefur)_2]$ , СЭАВ 2 %. Модификаторами выступили наночастицы  $Fe_3O_4$  ( $d = 8$  нм),  $ZnO$  ( $d = 50$  нм), полианилин (PANI), сомодификатором является поверхностно-активное вещество – цетилпиридиния хлорид (ЦПХ). Исследованы сенсоры с различными соотношениями наночастиц  $Fe_3O_4$  и ЦПХ (1 : 0.5; 1 : 1.25; 1 : 2; 1 : 2.75) и при варьировании содержания ЦПХ в составе углеродсодержащих чернил (1.0; 2.5; 4.0; 5.5 %).

Оптимальные соотношения компонентов углеродсодержащих чернил: 30–32 % порошка углерода, 16–18 % поливинилхлорида (ПВХ), 48–50 % пластификатора — дибутилфталата, 2–5 % ЭАВ.

Установлено наибольшее соответствие угловых коэффициентов электродных функций их теоретическим значениям по закону Нернста для однозарядного (Cefur) и двухзарядного (Cefix) ионов, снижение времени отклика (с 40 до 30 с) и предела обнаружения цефуроксима (с  $1.3 \cdot 10^{-4}$  до  $1.0 \cdot 10^{-4}$  М), для модифицированных  $Fe_3O_4$  потенциометрических сенсоров, в состав которых дополнительно введен сомодификатор. Наночастицы способствуют взаимодействию с антибиотиками благодаря своим электронным, химическим, физическим свойствам, а также большой площади поверхности. Введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси оксида цинка и хлорида цетилпиридиния приводит к улучшению электроаналитических свойств планарных сенсоров, чувствительных к цефепиму: при этом снижается предел обнаружения ( $1 \cdot 10^{-6}$  М), увеличивается угловой коэффициент ( $58 \pm 1$  мВ/рС) и интервал линейности электродных функций ( $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  М), время отклика — 17 с. Использование ПАВ в качестве сомодификатора электродной поверхности приводит к стабилизации дисперсии наночастиц [1].

Планарные и трубчатые ТК-сенсоры применены для определения цефуроксима и цефиксима в модельных водных растворах, а также для определения основного вещества в лекарственных препаратах на их основе.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-23-00420). Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Кулапиной Е.Г. за научное консультирование.*

#### **Литература**

1. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение тартразина на электроде, модифицированном наночастицами диоксида церия и цетилтрифенилфосфоний бромидом // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 6. С. 514-521.





## Анализ проб ультрафильтрационного разделения тяжелой фракции нефти на ГХ-ПИД

Небесская А.П., Канатьева А.Ю., Юшкин А.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия

E-mail: [nebesskaya@ips.ac.ru](mailto:nebesskaya@ips.ac.ru)

Сырая нефть — одна из самых сложных смесей в мире, поэтому детальная характеристика компонентов на молекулярном уровне является очень сложной задачей. Газовая хроматография (ГХ) с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) или в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) является одним из традиционных методов исследования химического состава нефтей [1]. После ультрафильтрационного разделения растворов 10 и 100 г/л нефти Салымского месторождения в толуоле для первичной оценки состава нефтяных фракций пермеата, ретентанта и исходного сырья для первичной оценки результатов разделения и выбора перспективных мембранных материалов для дальнейшего исследования, использовали ГХ метод. Для исследования изменения состава легкой фракции применяли метод «отпечатков пальцев», который позволяет провести непосредственное сравнение хроматограмм исходного раствора и ретентата без идентификации индивидуальных компонентов, что позволяет отобрать перспективные образцы для дальнейшего более подробного исследования, в частности, для SARA-анализа. Сопоставление хроматограмм исходного сырья и ретентанта фильтрации на разных мембранах показало, что ретентат заметно обогащен компонентами тяжелее тетракозана: пик пентакозана не обнаруживается на хроматограмме исходного сырья, в то время как на хроматограмме ретентата фиксируются пики вплоть до нонакозана. Также обзор полученных хроматограмм показал, что соотношение площадей пиков изопреноидов (пристан и фитан) к площадям пиков линейных алканов (гептадекана и октадекана, соответственно) увеличивается после мембранного разделения для обоих рассматриваемых образцов, что говорит о способности мембраны в большей степени удерживать разветвленные углеводороды по отношению к линейным алканам, то есть ретентат отличается от исходного сырья не только долей высококипящих компонентов, но и распределением алканов и изоалканов, в том числе и для образцов, не имеющих значимых отличий ГХ профиля.

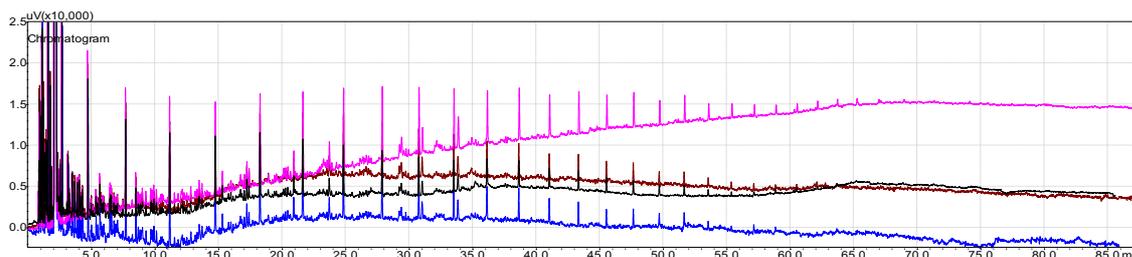


Рис.1. Сравнение хроматограмм фильтраций 100 г/л на разных мембранах сырья (черная, синяя) и ретентата (розовая, коричневая) методом отпечатка пальцев

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

### Литература

1. Santos J. M. et al. Modified SARA method to unravel the complexity of resin fraction (s) in crude oil //Energy & Fuels. – 2020. – Т. 34. – №. 12. – С. 16006-16013.





**Разработка методики количественного определения остаточного содержания метаболитов нитрофуранов в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС**  
**Некрасов Д.Ю., Батов И.В.**

*Научный сотрудник*

*Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия*

*E-mail: [rusndu@yandex.ru](mailto:rusndu@yandex.ru)*

Нитрофураны являются синтетическими антибактериальными средствами, получившими широкое применение в медицине и ветеринарии. Токсикологические исследования показали канцерогенные, тератогенные и мутагенные свойства нитрофуранов и их метаболитов [1].

Расхождения между нормативными актами ЕС и Таможенного Союза, регулирующими содержание нитрофуранов и их метаболитов в продукции животноводства выявили необходимость разработки актуального арбитражного метода, применимого в рамках законодательства Таможенного союза и имеющего предел количественного определения не выше 0.5 мкг/кг.

Нитрофураны не определяют непосредственно. Главная стратегия – определение маркерных дериватов метаболитов нитрофуранов. В организме нитрофураны метаболизируют, метаболиты, извлекаемые из пробы, подвергают процедуре дериватизации, дериваты идентифицируют и количественно определяют. В качестве дериватирующего агента чаще всего выступает 2-нитробензилальдегид (НБА) [2].

Хроматографическое разделение проводили при помощи обращённо-фазовой колонки Agilent Pursuit 5 C18 (150 мм × 2.0 мм, 5 мкм). Подвижная фаза А — вода с 0.5 % муравьиной кислоты, формиат аммония с концентрацией 2 г/дм<sup>3</sup>, подвижная фаза Б – ацетонитрил-вода 9-1 с 0.25 % муравьиной кислоты, формиат аммония с концентрацией 2 г/дм<sup>3</sup>. Разделение аналитов проводили в градиентном режиме.

Масс-спектрометрический анализ проводили с помощью детектора AB Sciex QTRAP 6500 с ионизацией электроспреем (ESI). Детектирование проводили в двух режимах: положительном для НФ-АОЗ (метаболит фуразолидона), НФ-АМОЗ (метаболит фуралтадона), НФ-АГД (метаболит нитрофурантоина), НФ-СЕМ (метаболит нитрофуразона) и отрицательном для НФ-ДСГ (метаболит нифурсола).

В качестве отправной точки для разработки был выбран действующий ГОСТ 32014. Оптимизированная пробоподготовка обеспечивает высокую степень извлечения аналитов и нивелирует влияние матрицы. В качестве дополнительной очистки предложена твердофазная экстракция с использованием силикагеля в качестве неподвижной фазы.

В ходе экспериментов были построены градуировочные зависимости на матричных образцах мяса, мяса птицы, молока, молочной продукции, субпродуктов, яиц, рыбы, креветок, раков. Проведена оценка линейности и воспроизводимости методики, получены метрологические характеристики. Нижний предел количественного определения АОЗ, АМОЗ, СЕМ, ДСГ — 0.3 мкг/кг, АГД — 0.5 мкг/кг.

В результате исследований разработана надёжная, воспроизводимая и актуальная методика количественного определения остаточного содержания метаболитов нитрофуранов методом ВЭЖХ-МС/МС, отвечающая всем требованиям пищевой безопасности Таможенного Союза.

### **Литература**

1. McCalla, D. R.. Mutagenicity of nitrofurans derivatives // Review. Environmental Mutagenesis, 1983 Vol 5(5) P. 745–765
2. Barbosa J., Freitas A., Moura S., Mourao J. L., Noronha da Silveira M. I., Ramos F. Detection, Accumulation, Distribution, and Depletion of Furaltadone and Nifursol Residues in Poultry Muscle, Liver, and Gizzard // J. Agric. Food Chem. 2011 Vol. 59. P. 11927–11934





**Амперометрическое определение иммуносенсорами амитриптилина  
в медико-биологических объектах**

**Нуров Т.М.<sup>1</sup>, Рамазанова А.Н.<sup>1,2</sup>, Брусницын Д.В.<sup>1</sup>, Каримова Э.Р.<sup>2</sup>,  
Хазиахметова В.Н.<sup>3</sup>, Кадысева Э.Р.<sup>3</sup>, Мустафина А.Р.<sup>4</sup>, Елистратова Ю.Г.<sup>4</sup>**

*Студент, 1 курса магистратуры*

<sup>1</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет,*

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

<sup>2</sup>*ГАУЗ «Межрегиональный клинико-диагностический центр», Казань, Россия*

<sup>3</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет,*

*Институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия*

<sup>4</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Федеральный  
исследовательский центр Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

*E-mail: [t.nurov@yandex.ru](mailto:t.nurov@yandex.ru)*

Современное развитие аналитической химии при определении лекарственных веществ тесно связано с гибридными системами в составе модификаторов, что позволяет работать на стыке междисциплинарных наук.

В настоящее время определение антидепрессантов в медико-биологических объектах связано с постоянным ростом числа людей, страдающих различными заболеваниями. Многие лекарственные средства являются препаратами строгого учета и пациентам может быть одновременно назначено несколько лекарственных средств, поэтому необходимо проводить контроль за их содержанием, в частности трициклического антидепрессанта амитриптилина, в медико-биологических объектах.

Новизна работы состоит в том, что отсутствуют литературные данные по использованию кластерных комплексов переходных металлов в сочетании с углеродными материалами в биосенсорах для определения амитриптилина.

Для определения амитриптилина разработаны иммуносенсоры на основе электродов, модифицированных гибридными системами на основе сочетания углеродных нанотрубок и халькогенидных кластерных комплексов рения. Установлено, что халькогенидные кластерные комплексы рения дают стабильный сигнал при потенциале 500 мВ, что выбрано в качестве аналитического сигнала амперометрического иммуносенсора.

Проведено исследование гибридных систем спектроскопией электрохимического импеданса, что позволило выбрать наилучшие системы для создания амперометрического иммуносенсора.

Аналитические возможности амперометрических иммуносенсоров (модификатор углеродные нанотрубки и селенистые цианидные кластерные комплексы рения) при определении амитриптилина показывают, что область рабочих концентраций изменяется от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М, нижняя граница определяемых концентраций амитриптилина на уровне  $7 \cdot 10^{-10}$  М.

При разработке методики определения амитриптилина в образце человеческой урины проводили оценку влияния сопутствующих лекарственных веществ и матричные эффекты.

Разработаны методики количественного определения амитриптилина амперометрическими иммуносенсорами в образце урины человека на уровне  $4 \cdot 10^{-9}$  М.





## Определение мелиттина в мягких лекарственных формах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии

*Опруненко А.Ю., Вокуев М.Ф.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [oprunenko\\_anastasiya@mail.ru](mailto:oprunenko_anastasiya@mail.ru)*

С древних времен и до настоящего времени яды животных, благодаря своим цитотоксическим действиям широко применяются в лечении заболеваний и в фармацевтической промышленности. Пчелиный яд все чаще используется в научных исследованиях и составляет основу многих препаратов, применяемых в медицине.

Мелиттин — основной пептид-токсин и действующее вещество в пчелином яде, обладающий разнообразными биологическими эффектами. Он составляет свыше 50% сухого вещества яда и образован 26 остатками 12-ти аминокислот. Мелиттин вызывает особый интерес среди пептидов пчелиного яда, поскольку обладает широким антибактериальным, противовоспалительным, противовирусным и противоопухолевым спектром действия.

В связи с активным применением лекарственных препаратов на основе пчелиного яда в медицине возникает необходимость разработки надежных методов количественного определения основных компонентов пчелиного яда, таких как мелиттин, для облегчения оценки качества состава препаратов и выявления фальсифицированных препаратов. ВЭЖХ в сочетании с тандемной масс-спектрометрией в настоящее время является самой мощной комбинацией для определения пептидов в сложных матрицах, таких как мази.

Целью настоящей работы является разработка методики определения мелиттина в фармацевтических препаратах на основе пчелиного яда, при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС).

Данная работа проводилась с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра высокого разрешения Orbitrap Exploris 120 (Thermo), включающего орбитальную ионную ловушку. Хроматографическое разделение проводили на колонке Acclaim RS LC HPLC (150 × 2.1 мм, диаметр зерна сорбента 2.2 мкм). Подготовка реальных проб мази «Апизартрон» заключалась в экстракции мелиттина метанолом и дальнейшей твердофазной экстракции (ТФЭ) на картриджах Chromabond C<sub>18</sub> 1 мл/100 мг. Полученный испытуемый раствор переносили в хроматографическую виалу и отправляли на ВЭЖХ-МС анализ.

На первом этапе экспериментального исследования определяли основные направления ионизации и фрагментации молекулы мелиттина и устанавливали структуру характеристических ионов, путем анализа стандартного образца мелиттина с концентрацией 55 мкг/мл. Сначала были получены масс-спектры первого порядка (МС<sup>1</sup>) по полному ионному току в режиме сканирования в широком диапазоне масс. Далее получали спектры фрагментных ионов (МС<sup>2</sup>). В ходе работы были определены 13 фрагментных ионов молекулы мелиттина, установлена их структура и точная масса благодаря точности измерения массы не более 3 ppm. Наличие этих ионов в спектрах реальных образцов мази может однозначно говорить о присутствии в составе препарата мелиттина.





## Изучение возможностей золотых пористых встречно-штыревых электродов в качестве сенсорной платформы для определения олигонуклеотидов

**Пантин А.В.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [andrewpantine@gmail.com](mailto:andrewpantine@gmail.com)*

Сенсорные платформы на основе встречно-штыревых электродов (ВШЭ) с использованием высокочувствительных 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 [1,2].

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 с помощью метода литографии в вакууме.

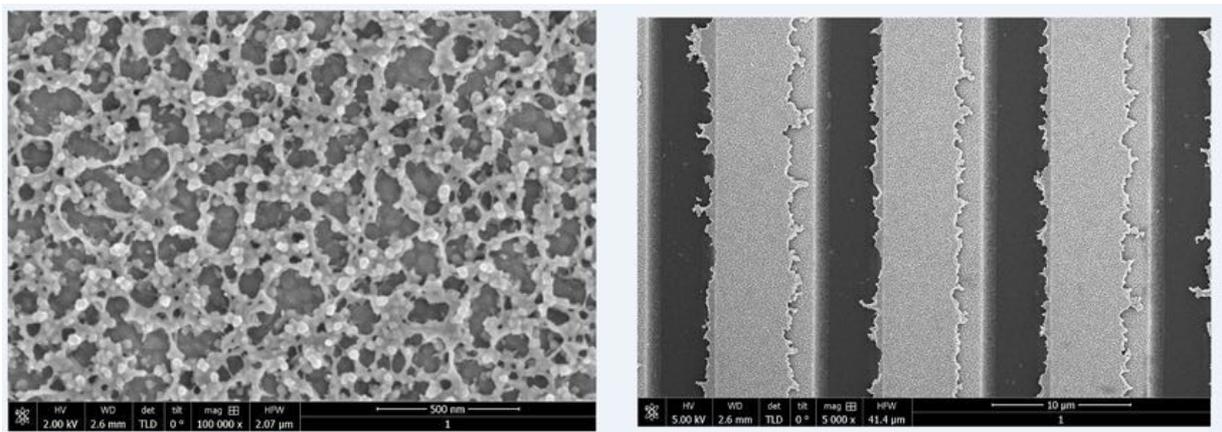


Рис. 1. Изображение пористой структуры и морфологии гребёнок встречно-штыревого пористого электрода, полученные при помощи сканирующего микроскопа

Разработана методика подготовки поверхности ВШЭ к дальнейшей модификации с использованием окислительных агентов и сульфата 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.

### Литература

1. Ferapontova E. E. Basic concepts and recent advances in electrochemical analysis of nucleic acids //Current Opinion in Electrochemistry. – 2017. – Т. 5. – №. 1. – С. 218-225.
2. Sfragano P. S., Pillozzi S., Palchetti I. Electrochemical and PEC platforms for miRNA and other epigenetic markers of cancer diseases: Recent updates //Electrochemistry Communications. – 2021. – Т. 124. – С. 106929.





## Способ регенерации хроматографических стержней Chromarods-S5 для анализа группового углеводородного состава методом ТСХ-ПИД

Панюкова Д.И., Савонина Е.Ю.

Аспирант, 4 курс аспирантуры

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

E-mail: [daria.paniukova@gmail.com](mailto:daria.paniukova@gmail.com)

Тонкослойная хроматография (ТСХ) зарекомендовала себя как эффективный и универсальный метод разделения веществ, подходящий для проведения качественного и количественного анализа. Сочетание ТСХ с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) стало настоящим прорывом в области хроматографии и основой разработки коммерчески доступной полуавтоматизированной ТСХ-ПИД системы IATROSCAN [0]. Метод ТСХ-ПИД получил широкое распространение в науке и промышленности, является одним из основных методов определения группового углеводородного (УВ) состава нефтяного сырья [0].

В данном хроматографическом методе разделение анализов осуществляется на поверхности *хромародов* — кварцевых стержней, покрытых тонким слоем смеси спеченного легкоплавкого стекла и сорбента (силикагеля — Chromarods-S; оксида алюминия — Chromarods-A) с ограниченной сорбционной емкостью. Количество повторных использований хромародов без потери качества разделения составляет от 20 до 150 в зависимости от вида анализируемого сырья (липиды, фосфорорганические соединения, УВ и т.д.) [0, 0], после чего хромароды подлежат регенерации.

В рамках настоящей работы опытным путем установлено сохранение высокого качества разделения УВ групп на протяжении более 100 повторных использований хромародов типа Chromarods-S5. Выявление потери эффективности разделения УВ групп привело к рассмотрению различных способов регенерации хромародов. Согласно рекомендациям Производителя, регенерация хромародов, использованных для анализа группового УВ состава, состоит из двух этапов и включает: *вымачивание в  $H_2SO_{4(k)}$  в течение 24 ч и высушивание при  $t = 120$  °C в течение 1 ч*. Производитель отмечает, что качество разделения УВ групп после регенерации может отличаться от предыдущих измерений, из-за неполного удаления  $H_2SO_{4(k)}$  с поверхности хромарода [0]. Предположительно, это обусловлено способностью к восстановлению  $H_2SO_{4(k)}$  до элементарной серы в ходе окисления органических веществ и образованию нерастворимых солей при взаимодействии с некоторыми металлами. Наличие посторонних соединений на поверхности хромарода сопровождается снижением сорбционной емкости.

С учетом рекомендаций Производителя предложены альтернативные способы регенерации хромародов, включающие: температурное воздействие ( $t = 450$  °C); вымачивание в  $HNO_{3(k)}$  с последующим высушиванием ( $t = 105$  °C); вымачивание в  $CH_2Cl_2$  с последующим высушиванием ( $t = 105$  °C); комплексный трехстадийный подход. Для оценки эффективности хроматографического разделения до/после проведенных этапов регенерации определяли групповой УВ тяжелой нефти (при 20 °C  $\rho = 966$  кг/м<sup>3</sup>) методом ТСХ-ПИД в соответствии со стандартной методикой IP 469. По результатам экспериментальных исследований установлен оптимальный способ регенерации хромародов Chromarods-S5.

### Литература

1. Anyakudo F., Adams E., Schepdael A.V. Thin-Layer Chromatography-Flame Ionization Detection // *Chromatographia*. 2020. V. 83. № 2. P. 149-157.
2. Khan S.A., Sarfraz S., Price D. TLC-FID Calibration and Accurate Weight Determination of SARA Fractions in Heavy Crude Oil // *Petroleum Science and Technology*. 2012. V. 30. № 23. P. 2401-2406.
3. IATROSCAN APPLICATION (IAT\_A\_E Ver.1.0.) / SES GmbH Analytical Systems, B.: SES GmbH Analysesysteme (Analytical Systems), 2014.





## Определение кальция, фосфора и церия в новых биосовместимых материалах методом РФА ПВО

*Попов Г.В.<sup>1</sup>, Самойлова А.А.<sup>1</sup>, Никитина Ю.О.<sup>2</sup>, Андреева Н.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс специалитета*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [georgepopov0620@gmail.com](mailto:georgepopov0620@gmail.com)*

В основе создания современных костнозамещающих имплантатов лежит биомиметический принцип, заключающийся в воссоздании структуры и свойств костной ткани. Фосфаты кальция имеют химический состав, сходный с неорганической составляющей костной ткани, однако имплантаты на основе фосфатов кальция не отвечают всем требованиям реконструктивной хирургии костной ткани. Одним из способов решения этой проблемы стало создание композитов с заданными свойствами. Так добавки церия обеспечивают бактерицидное действие и люминесцентные свойства для визуализации имплантата. При этом обеспечить воспроизводимое допирование материалов церием в условиях синтеза затруднительно, поэтому поиск подходов к экспрессному и правильному определению состава полученных композитов является важным этапом исследований в данной области. Метод рентгеновской флуоресценции с полным внешним отражением (РФА ПВО) сочетает преимущества многоэлементного анализа суспензий и растворов с низким уровнем матричных помех. При этом необходим поиск подходов для получения правильных результатов определения в условиях отсутствия стандартных образцов состава для новых материалов.

При анализе модельных образцов для композитов  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  показано, что линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации соблюдается в диапазоне 20-80 мг/л для кальция, в диапазоне 10-40 мг/л для фосфора и 0.1-5 мг/л для церия. На основании полученного РФА ПВО спектра композита для определения в растворах методом внутреннего стандарта обоснован выбор меди (40 мг/л) для определения фосфора и кальция, и гадолиния (0.5 мг/л) – для церия. Установлено, что воспроизводимость результатов определения аналитов выше при использовании метода внутреннего стандарта, при этом отмечена сходимость результатов, полученных методами внешнего и внутреннего стандартов в пределах 5%.

Для улучшения воспроизводимости результатов определения в суспензии композита без разложения предложено рассчитывать соотношение Ca, P, Ce по результатам определения для каждой аликвоты 5–10 мкл. Воспроизводимость для рассчитанных соотношений составила 2 % для Ca и P, при этом установлено, что церий распределён неравномерно в материале. Отмечено, что рассчитанное соотношение Ca/P в материале совпадает с результатами анализа растворов образцов. Правильность определения Ca, P, Ce методом РФА ПВО подтверждена методом ИСП ОЭС для растворов образцов после разложения.

Предложен подход к определению Ca, P и Ce в образцах биосовместимой керамики методом РФА ПВО с использованием Cu и Gd в качестве внутренних стандартов при анализе растворов и расчет соотношений элементов в аликвоте при анализе суспензий.



## Определение энантиомерного состава напроксена на полимерном наногибридном сорбенте с эремомицином Просунцова Д.С.

Младший научный сотрудник

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

E-mail: [inhusoria6@yandex.ru](mailto:inhusoria6@yandex.ru)

Напроксен является лекарственным средством, нестероидным противовоспалительным препаратом из группы производных нафтил пропионовой кислоты, обладающим противовоспалительным, анальгезирующим и жаропонижающим действием. Большой интерес данное соединение представляет в стратегии лечения агрессивных видов рака. Лекарственное соединение платины (IV) с нестероидными противовоспалительными препаратами (НПВП) в качестве лигандов предназначено для эффективного проникновения в опухолевые клетки за счет высокой липофильности и высвобождения цитотоксического метаболита и НПВП внутриклеточно, тем самым снижая побочные эффекты и повышая терапевтическую эффективность препаратов платины при химиотерапии [1]. При работе над лекарственными средствами необходимо учитывать энантиомерный состав соединений, который может влиять как на ход синтеза, так и на конечные свойства препарата.

В данной работе были показаны возможность применения наногибридного полимерного сорбента с наночастицами золота, стабилизированными эремомицином для определения энантиомерного состава вещества напроксена. Наночастицы золота были получены посредством перемешивания без нагревания водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  с раствором эремомицина в течение 30 мин на магнитной мешалке с последующим добавлением триэтиламина и перемешиванием в течение 2 ч. Раствор наночастиц золота добавляли к суспензии сополимера стирол-дивинилбензола в метаноле и перемешивали в течение 12 ч на шейкере. Полученный сорбент использовали в качестве неподвижной фазы для ВЭЖХ. Кафедрой органической химии была предоставлена для исследования смесь R и S энантиомеров напроксена, синтезированная из стандарта S-напроксена. Хроматографически подтверждено образование R-энантиомера и определено соотношение оптических изомеров в смеси. На рис. 1 представлена хроматограмма разделения энантиомеров напроксена и спектры для двух пиков изомеров.

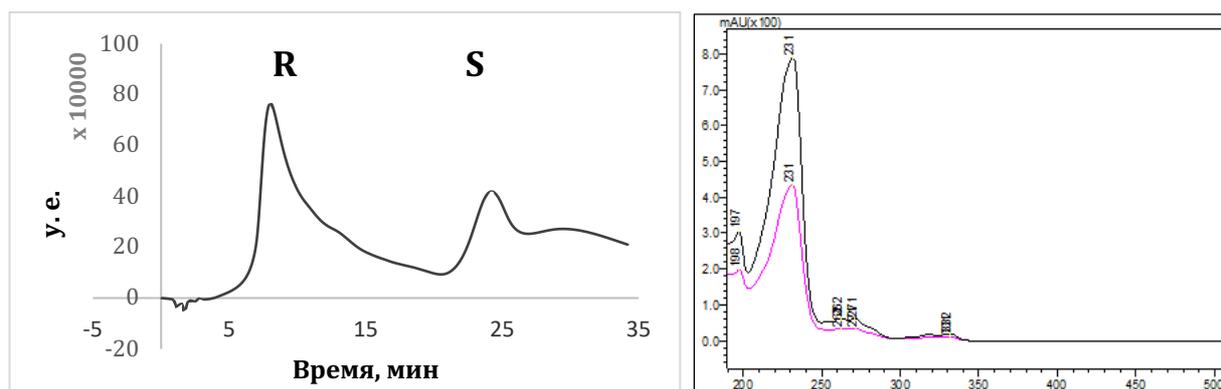


Рис. 1. Хроматограмма разделения и спектры R и S энантиомеров напроксена. ПФ: MeOH:H<sub>2</sub>O (90:10 об. %), скорость потока 0.5 мл/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90177.

### Литература

1. Spector D. V. et al. Pt (IV) Prodrugs with Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs in the Axial Position //Journal of Medicinal Chemistry. 2022. Vol. 65. №. 12. P. 8227-8244.

**Определение полифенольных соединений методами колебательной спектроскопии****Решетникова Е.В., Капитанова О.О., Веселова И.А.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [liza.reshetnikova.99@mail.ru](mailto:liza.reshetnikova.99@mail.ru)*

В настоящее время определение полифенольных соединений, содержащихся в растительном сырье, реализуется с помощью химических методов анализа и высокоэффективной жидкостной хроматографии, требующей длительной пробоподготовки и больших материальных и временных затрат. Колебательная спектроскопия, к которой относятся рамановская и инфракрасная (ИК), может обеспечить развитие недеструктивных скрининговых и мультиплексных подходов за контролем качества пищевых продуктов по содержанию в них фенольных соединений на технологических производствах без внедрения высококвалифицированного персонала.

Подсолнечный шрот, побочный продукт, полученный в результате экстракции жира из семян подсолнечника, богат белком (> 40–50 % масс.), качество которого близко к соевому белку. Однако на данный момент он используется только в качестве белковой кормовой добавки для скота и птиц. Это связано с высоким содержанием (1–4 % масс.) полифенольных кислот, продукты окисления которых легко связываются с молекулами белка, что придает темно-зеленое окрашивание и горьковатый вкус конечному продукту. [1] Актуальна проблема разработки методик, которые позволяли бы контролировать содержание фенольных соединений на разных стадиях получения белка из подсолнечного шрота.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка методики экспрессного, простого, недеструктивного определения полифенольных кислот методами колебательной (ИК, рамановской) спектроскопии.

Для данной работы в качестве аналитов были выбраны хлорогеновая (CGA), кофейная (CA) и хинная кислоты (QA) как основные полифенольные соединения, входящие в состав белка подсолнечного шрота.

В ходе исследования были получены рамановские спектры индивидуальных кислот с помощью лазеров с длинами волн 514, 532 и 785 нм. В качестве модельного белка выбран бычий сывороточный альбумин (БСА). Наилучшего аналитического сигнала как для индивидуальных кислот, так и кислот в матрице белка удается достичь с помощью зеленых лазеров.

Также получены ИК-спектры индивидуальных кислот и кислот на фоне БСА в таблетке KBr.

Установлено, матрица белка не мешает определению полифенольных кислот колебательными методами. Рамановская и ИК-спектроскопии позволяют определять кислоты на фоне модельного белка на уровне 2–5 % и 0.1 % масс. соответственно. На данный момент можно сказать, что рамановская спектроскопия может использоваться для оценки качества первичного сырья, ИК-спектроскопия же является перспективным методом для оценки качества конечного белкового продукта.

**Литература**

1. Поморова Ю.Ю., Пятовский В.В., Бескоровайный Д.В., Серова Ю.М., Болховитина Ю.С. Сравнительный анализ аминокислотного состава белка семян подсолнечника селекции ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК // Масличные культуры. 2020. Vol. 1, № 181. P. 31–37.





## Новые многофункциональные неподвижные фазы на основе модифицированного оксида титана

*Румянцева А.А., Ужель А.С.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [hohlova\\_anastasiya@mail.ru](mailto:hohlova_anastasiya@mail.ru)*

Диоксид титана является перспективной неорганической матрицей для создания многофункциональных сорбентов для ВЭЖХ. К преимуществам данной матрицы относят высокую механическую, химическую и термическую стабильность. На поверхности диоксида титана можно обнаружить несколько видов реакционноспособных групп: терминальные гидроксильные группы, которые обладают основными свойствами и способны к катионному обмену, а также мостиковые группы, обладающие кислотными свойствами. Кроме того, значительную роль при адсорбции играют также центры льюисовской кислотности, которые вступают в лигандообменные взаимодействия с основаниями и вносят специфику в способы модифицирования поверхности матрицы. Низкая гидролитическая устойчивость связи Si-O-Ti приводит к необходимости поиска альтернативного ковалентному способу функционализации поверхности диоксида титана. Перспективным выглядит подход, заключающийся в адсорбции полиэтиленimina (ПЭИ), с его последующей сшивкой и кватернизацией ненасыщенных атомов азота, а также закрепление полиэлектролитных цепей на поверхности диоксида титана.

В данной работе получены неподвижные фазы на основе диоксида титана путем адсорбции разветвленного ПЭИ с его последующей фиксирующей сшивкой 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) и кватернизацией метилиодидом. Выявлены тенденции в изменении селективности при варьировании количеств адсорбированного полимера и сшивающего агента, а также сшивающего и кватернизирующего агента. Впервые предложено электростатическое закрепление полиэлектролитных цепей, предварительно полученных из 1,4-БДДГЭ и диметиламина, на поверхности диоксида титана, а также ковалентное закрепление данных цепей, формируемых *in situ*, на матрице с адсорбированным ПЭИ.

Полученные сорбенты протестированы в режимах ионной (ИХ) и гидрофильной (ГИХ) хроматографии. Установлено, что модификация матрицы оказывает значительное влияние на селективность и разделяющую способность неподвижной фазы. Сорбенты на основе рутила имели склонность к значительному взаимодействию с хелатообразующими анионами (лактат, гликолят) и заметно отличались по этому свойству от сорбентов на основе анатаза. Отмечено снижение емкости и повышение селективности сорбентов при увеличении pH элюента в режиме ИХ. Сорбент на основе анатаза со сшитым ПЭИ, кватернизованным метилиодидом, позволил разделить 6 анионов (ацетат, гликолят, хлорид, хлорат, нитрат, лактат) за 10 минут при использовании в качестве элюента гидрофталата калия с pH 4. Продемонстрирована возможность разделения витаминов, а также нуклеозидов и азотистых оснований на полученных неподвижных фазах в режиме ГИХ. Так, сорбент со сшитым ПЭИ позволил разделить 4 витамина (тиамин, никотинамид, никотиновая кислота, цианокобаламин) с использованием 100 мМ ацетатного буфера с pH 4.7 (буфер/ацетонитрил = 10/90), а также обеспечил разделение тимина, 2-дезоксисуридина, аденина и гуанина при снижении концентрации ацетатного буфера до 20 мМ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 20-13-00140.*





## Применение адсорбционной инверсионной вольтамперометрии для определения индия с использованием висмутового тонкоплёночного электрода

**Садова М.К., Мартынов Л.Ю.**

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Индий — серебристо-белый металл, приобретающий в последние годы важное значение в высокотехнологичных отраслях. Некоторые сплавы индия обладают сверхпроводящими свойствами и используются в производстве полупроводников, инфракрасных детекторов, фотогальванических устройств и транзисторов. Индий применяется в производстве жидкокристаллических дисплеев, покрытие оксида индия используется в солнечных элементах [1].

В природе индий встречается в составе руд различных металлов и содержится в них в небольшом количестве, что затрудняет его определение. Для решения данной проблемы необходимо разработать методики для определения следовых количеств индия.

В качестве альтернативы спектрофотометрическому определению индия предложена более селективная и дешёвая методика адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (АДИВА). Хорошим аналогом ртутного плёночного электрода, используемого в АДИВА, является висмутовый плёночный электрод, работающий в широкой области потенциалов. В водных растворах сигнал восстановления индия находится в области потенциалов от  $-1.2$  В до  $-1.4$  В, в этой же области происходит выделение водорода, что затрудняет анализ. Индий способен образовывать комплексные соединения с различными органическими лигандами, что приводит к смещению пика восстановления в анодную область. В качестве комплексообразующего агента предложен 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР).

Определение индия проводилось в режиме переменноточковой квадратно-волновой ВА с использованием электрохимического датчика типа «3 в 1», в котором рабочий и вспомогательный электроды выведены на рабочую поверхность и контактируют с раствором. Преимуществом электрода «3 в 1» является возможность проводить вольтамперометрический анализ с заменой фонового электролита без размыкания цепи. Замена раствора позволяет регистрировать вольтамперные кривые в растворе с оптимальными условиями, что снижает влияние примесей на результаты анализа [2].

Фоновым электролитом служил  $0.2$  М ацетатный буфер (рН 4.8), содержащий  $1 \cdot 10^{-4}$  М висмута и  $1 \cdot 10^{-4}$  М ПАР. Накопление висмутовой плёнки происходило *in situ*, были подобраны оптимальные условия нанесения. Установлено, что увеличение концентрации висмута в фоновом электролите и времени накопления приводит к увеличению толщины висмутовой плёнки и росту сигнала.

При регистрации катодной развёртки в диапазоне от  $-200$  до  $-1000$  мВ был получен сигнал комплекса индия с ПАР. В ходе работы было изучено влияние различных факторов на величину сигнала, подобраны оптимальные условия определения индия. Были построены градуировочные зависимости, линейные в диапазоне  $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  М. Предел обнаружения составил  $2.5 \cdot 10^{-8}$  М. При подобранных условиях измерения было проведено определение индия в водных растворах.

### Литература

1. Cobelo-García A., Filella M. Electroanalytical techniques for the quantification of technology-critical elements in environmental samples // Curr. Opin. Electrochem. 2017. Vol. 3. P. 78-90.
2. Мартынов Л.Ю., Зайцев Н.К., Поклоннов В.Д. Достижения инверсионного вольтамперометрического анализа с применением систем замены раствора электролита // Вестник РАЕН. 2020. Т. 20. № 4. С. 6-11.





**Исследование состава экстрактивных органических соединений  
разлагающегося опада *Betula pubescens* и *Populus tremula*  
Сарапульцева П.Ю.**

Аспирант, 1 год обучения

Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
химический факультет, Пермь, Россия

E-mail: [sara.p.u@yandex.ru](mailto:sara.p.u@yandex.ru)

Разложение листового опада является ключевым процессом в круговороте углерода и питательных веществ в биосфере. При разложении подстилки в окружающую среду поступает большое количество органических соединений, образующихся в результате физико-химических (испарение, вымывание) и биологических (микробное разложение) процессов. Помимо летучих органических соединений, участвующих в формировании воздуха под пологом леса, образуются растворимые органические вещества, которые оказывают значительное влияние на связывание и потребление углерода в почве. Несмотря на важность этих процессов, состав растворимых органических соединений, образующихся при разложении листового опада остается недостаточно изученным.

Исследовано изменение состава экстрактивных веществ листового опада березы (*B. pubescens*) и осины (*P. tremula*) по мере разложения в естественных условиях (0, 30, 240, 360 дней). Закладку листьев проводили в октябре 2020 г, анализ – в ноябре 2020 г, мае и октябре 2021 г. Выделение органических соединений осуществляли последовательной трехкратной экстракцией растворителями разной полярности (гексан, диэтиловый эфир, метанол). Дальнейшую идентификацию компонентов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Убыль массы листового опада березы как за 30, так и за 240 дней почти в два раза больше, чем у опада осины, что может быть связано с особенностями строения листьев изученных видов. В целом скорость разложения опада в первый месяц (октябрь) и последние четыре месяца (июнь–сентябрь) выше, чем в период с ноября по май, вероятно, как вследствие низкой активности микроорганизмов, так и незначительной интенсивностью абиотических процессов разложения в зимний период.

Установлено, что основными компонентами гексановых экстрактов опада березы на всех этапах разложения являются алканы и алкены (до 32 % от общего количества экстрактивных веществ). Относительное содержание алифатических углеводов, спиртов, кислот и сложных эфиров в гексановых экстрактах опада осины варьируется от 15 до 25 %. В эфирных экстрактах опада обоих видов доминируют алифатические кислоты (до 38 %) и спирты (до 23 %), в метанольных экстрактах – моносахариды, дисахариды и гликозиды (65–85 %). Доля флавоноидов и токоферолов в экстрактах обоих видов не превышает 2 % и уменьшается в процессе разложения, что может быть связано с высокой лабильностью и биологической активностью данных классов соединений. Содержание стеролов и тритерпеноидов незначительно изменяется в ходе разложения и составляет 25–35 % для экстрактов осины и 12–15 % для экстрактов опада березы. Общая масса экстрагируемых соединений всеми растворителями в расчете на 1 г опада уменьшается с увеличением времени разложения, однако доля неполярных соединений, извлекаемых гексаном, увеличивается, а доля соединений, извлекаемых метанолом, уменьшается с увеличением времени разложения. Вероятно, в процессе разложения наблюдается вымывание растворимых соединений, а также биотрансформация моно- и олигосахаридов, составляющих основу метанольных экстрактов.

Полученные данные по групповому составу образующихся при разложении листового опада березы и осины органических соединений могут быть использованы для дальнейшей количественной оценки вклада разложения лесной подстилки в круговорот углерода.





## Люминесцентное определение сульфаниламидов с помощью калибратора мониторов

*Сафронова А.С., Горбунова М.В., Аняри В.В.*

*Студентка, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [anastasiia.safronova@chemistry.msu.ru](mailto:anastasiia.safronova@chemistry.msu.ru)*

Сульфаниламиды — это антимикробные вещества, которые уже давно используются в медицине и в ветеринарной практике. Важную задачу представляет контроль качества препаратов на их основе, а также анализ сточных вод предприятий, производящих сульфаниламиды. Среди различных методов определения сульфаниламидов люминесцентные способы выделяются селективностью и хорошей чувствительностью. Их применение ограничено из-за высокой стоимости и недостаточной мобильности оборудования, однако в ряде случаев решение этих проблем возможно при использовании различных бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как сканеры, цифровые фотокамеры, смартфоны, в сочетании с внешним источником возбуждения. В нашей работе для этих целей впервые предложен калибратор мониторов. Его главные преимущества – возможность регистрации полного спектра в видимой области и отсутствие необходимости во внешнем источнике возбуждения.

Целью данной работы является изучение возможности использования калибратора мониторов для люминесцентного и экстракционно-люминесцентного определения сульфаниламидов после их взаимодействия с флуорескаминам.

На примере сульфаниламида и сульфаметоксазола показано, что нормированные спектры люминесценции, измеренные с помощью флуориметра и калибратора, совпадают по форме, т.е. калибратор мониторов можно рассматривать как альтернативу флуориметру при люминесцентных измерениях. Показано, что определение следует проводить при pH 4–5 через 40 мин после смешения реагентов при концентрации флуорескамина 200–500 мкМ.

Оценены некоторые аналитические характеристики определения сульфаниламида и сульфаметоксазола по реакции с флуорескаминам при использовании спектрофлуориметра, калибратора мониторов i1Pro2 и спектрофотометра. Пределы обнаружения и диапазоны определяемых содержаний составили, соответственно, 0.03 мкМ и 0.09–100 мкМ; 0.7 мкМ и 2–100 мкМ; 0.5 мкМ и 2–100 мкМ для сульфаниламида и 0.03 мкМ и 0.09–50 мкМ; 1 мкМ и 3–100 мкМ; 0.6 мкМ и 2–50 мкМ для сульфаметоксазола. Таким образом, калибратор уступает по чувствительности профессиональному спектрофлуориметру и сопоставим со спектрофотометром, при этом его достоинствами можно считать мобильность, компактность, простоту в использовании и невысокую стоимость самого устройства и расходных материалов.

Для повышения чувствительности определения предложено проводить экстракцию флуоресцирующего продукта в виде ионного ассоциата с додецилсульфатом натрия в амиллацетат. При этом измерение с помощью калибратора можно проводить как с разделением, так и без отделения органической фазы от водной — достаточно в анализируемый раствор поместить черную полимерную мембрану-разделитель которая самопроизвольно располагается на границе раздела фаз растворителей с разной плотностью, образуя дно светонепроницаемой измерительной ячейки. Было показано, что при проведении экстракции сульфаниламида в органическую фазу в 5 раз меньшего объема коэффициент чувствительности увеличивается примерно в 2 раза, при этом предел обнаружения снижается с 0.7 до 0.3 мкМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10001). Исследование проведено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".*





## Разработка универсальных градуировочных моделей для рентгенофлуоресцентного анализа

*Селиванов С., Кирсанов Д. О., Панчук В.В.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st073551@student.spbu.ru](mailto:st073551@student.spbu.ru)*

В рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) для создания градуировочных уравнений, связывающих аналитический сигнал (интенсивность пика) с концентрацией определяемого элемента обычный метод наименьших квадратов часто работает неудовлетворительно. Это связано с тем, что на интенсивность сигнала определяемого элемента могут влиять компоненты матрицы образца. Для того, чтобы скорректировать эти эффекты, были предложены различные методы. Наиболее популярные из них - метод фундаментальных параметров (МФП) и метод коррекции по интенсивности (МКИ) [1]. У обоих методов есть свои минусы: аналитическая точность МФП резко снижается, когда исследуемый образец содержит значительное количество легких элементов, которые не видны на спектрах. Для получения более надежных количественных результатов может применяться МКИ. Он основан на уравнениях регрессии, связывающих аналитические сигналы с концентрациями целевых элементов, где добавляются эмпирические члены, корректирующие влияние конкретных элементов матрицы. Расчет коэффициентов в этой регрессионной модели производится с помощью нелинейного МНК с использованием стандартных образцов. Таким образом, количество влияющих условий, которые могут быть приняты во внимание, ограничено количеством доступных калибровочных образцов. Это ограничение может стать серьезным препятствием для анализа образцов со сложным составом, содержащим много матричных элементов. В качестве альтернативы этим традиционным методам в последние годы было предложено использовать различные хемометрические подходы для количественного анализа данных РФА. Одной из интересных возможностей таких методов является создание единых градуировочных моделей, работающих для образцов с различным матричным составом. Так, в [2] было показано, что методы хемометрики позволяют объединить в одну градуировку образцы руд разных типов. В настоящей работе нами предпринята попытка развить этот подход для создания еще более универсальных градуировок, объединяющих руды и стали. Создание подобной градуировки должно привести к снижению необходимого количества стандартных градуировочных образцов для единичного анализа и, следовательно, снижению стоимости анализа методом РФА вообще и уменьшению количества времени, требуемого на единичный анализ. В докладе будут представлены результаты разработки таких градуировочных моделей с помощью метода, сочетающего проекцию на латентные структуры и коррекцию по интенсивности; а также метода нелинейной многомерной регрессии KRLS (Kernel-Based Regularized Least Squares). Точность определения концентрации ряда элементов в рудах и сталях с помощью универсальной модели сравнивается с результатами применения МФП.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 23-23-00108.*

### Литература

1. R. M. Rousseau. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-a tutorial, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2006 Vol. 61 (7) P. 759–760.
2. S. Aidene et al. Partial least squares assisted influence coefficients concept improves accuracy in X-ray fluorescence analysis // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2022 Vol. 193 P. 106452.





## Импрегнированный поливиниловый спирт как чувствительная матрица для анализа водных растворов углеводов

Смирнова М.А., Щемелев И.С.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: [mariasmirnova\\_2000@mail.ru](mailto:mariasmirnova_2000@mail.ru)

Определение углеводов в реальных объектах – задача, не теряющая своей актуальности. Углеводы входят в состав живых организмов, являются компонентами биологических жидкостей, питьевой и пищевой продукции, объектов окружающей среды. Для определения сахаров в лабораториях широко используются такие методы как окислительно-восстановительное титрование, жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез, ИК-спектроскопия и др. Большинство из этих методов требуют дорогостоящего оборудования, сложного процесса пробоподготовки и высокой квалификации оператора.

В связи с этим, в последние годы активно разрабатываются сенсорные матрицы и тест-системы для определения углеводов. Однако большинство из них основано на ферментативных реакциях, что сильно ограничивает круг определяемых аналитов.

В настоящей работе предложено в качестве чувствительной матрицы для анализа растворов углеводов использовать гранулы сшитого поливинилового спирта (ПВС). Определение проводили методом оптической микрометрии (МОМ). Аналитическим сигналом в МОМ служит объём полимерной гранулы, набухшей в исследуемом растворе.

Ранее было установлено, что отклик гранул ПВС в водных растворах углеводов с концентрацией сахара менее 0.5 моль/л оказывается недостаточным для его определения. В связи с этим было предложено использовать импрегнирование гранул ПВС раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Борная кислота и тетраборат-ионы образуют комплексные соединения как с ПВС, так и со многими углеводами. Процесс комплексообразования является рН-зависимым, поэтому рН растворов, использованных для импрегнирования ПВС и построения градуировочных зависимостей, строго контролировали.

В работе была установлена оптимальная для определения углеводов концентрация тетрабората натрия, которая составила 0.05 моль/л, а также оптимальное значения рН для совместного определения глюкозы и фруктозы, оно составило 8.5. При данных условиях была построена градуировочная зависимость для глюкозы и фруктозы в диапазоне от 0 ммоль/л до 40 ммоль/л. Предел обнаружения составил 7 ммоль/л.

С использованием полученного градуировочного графика были проанализированы образцы натурального меда и определено суммарное количество восстанавливающих сахаров в нем. Правильность метода оптической микрометрии оценивали относительно результатов стандартного метода иодометрического титрования, она составила 94–104 %. Относительное стандартное отклонение для всех проанализированных образцов не превышало 6 %.

Таким образом, показано, что МОМ с использованием импрегнированного ПВС может быть успешно использован для совместного определения глюкозы и фруктозы в лабораториях. В настоящий момент ведется поиск условий для определения других сахаров, а также поиск способов отдельного определения глюкозы и фруктозы.





**3D печать полимером, модифицированным с помощью молекулярных эмиттеров на основе циклометаллированных соединений европия для разработки «спектрофотометра в кювете»**

**Смольянов Н. А.<sup>1</sup>, Кирсанов Д. О.<sup>1,2</sup>**

*студент 2 курс*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [smoljanov13@mail.ru](mailto:smoljanov13@mail.ru)*

Разработка новых аналитических устройств, отвечающих современным требованиям простоты и экономической эффективности, является важной задачей. В последние годы наблюдается рост интереса исследователей к созданию недорогих анализаторов на основе устройств бытовой электроники, в первую очередь – фотокамер мобильных телефонов, которые позволяют проводить надежное оптическое детектирование в целом ряде аналитических задач [1]. В настоящей работе предложена новая схема использования фотокамеры мобильного телефона для регистрации оптического сигнала при анализе растворов. С помощью технологий 3D печати нами изготовлена специализированная кювета, дно которой напечатано полимером, модифицированным молекулярными эмиттерами на основе циклометаллированных соединений европия. При облучении снизу обычным ультрафиолетовым фонариком (365 нм), нижняя часть кюветы становится источником оптического излучения с острым максимумом на длине волны 614 нм. Это позволяет использовать такую кювету для анализа растворов, поглощающих в этой области спектра, внося их в кювету и регистрируя интенсивность прошедшего излучения с помощью фотокамеры мобильного телефона. В докладе будут представлены детали разработанного метода. На примере анализа модельных растворов, содержащих неорганические соли переходных металлов и на примере фармацевтических препаратов будет показана применимость предлагаемого метода для количественного анализа водных растворов.

#### **Литература**

1. Zhang, D., Liu, Q. Biosensors and bioelectronics on smartphone for portable biochemical detection (2016) Biosensors and Bioelectronics, 75, pp. 273-284.





## Электрохимические тест-полоски для анализа глюкозы на основе трехкомпонентных мембранообразующих смесей

**Соловьёв И.Д., Никитина В.Н.**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [solovyev@my.msu.ru](mailto:solovyev@my.msu.ru)*

Концентрация глюкозы в крови является ключевым параметром для больных диабетом. Для определения концентрации глюкозы удобно использовать электрохимические глюкометры, принцип работы которых основан на ферментативной реакции. Для регистрации сигнала в виде тока используются диффузионно подвижные электрохимически активные вещества – медиаторы.

Цель работы: разработка мембранообразующих смесей для одностадийной модификации электродов и изготовления глюкозных тест полосок. В данной работе изучили подвижность медиаторов в биосовместимых мембранах различного заряда на основе полисилоксана, хитозана, перфторсульфонируемого полимера. Данные мембраны применяются в качестве матриц, удерживающих медиатор и глюкозооксидазу на поверхности электрода. Показано влияние заряда полиэлектролита и количества полимера в мембране (толщины мембраны) на диффузионную подвижность заряженных медиаторов. Определены эффективные коэффициенты диффузии трех медиаторов (гексацианоферрат, ферроцендиметанол, феназинметосульфат) в зависимости от используемой мембраны и pH внешнего раствора методом циклической вольтамперометрии с помощью уравнения Рэндлса-Шевчика. Так, например, коэффициент диффузии отрицательно заряженного медиатора (гексацианоферрата (III)) минимален в случае перфторсульфонируемого полимера. В качестве оптимальной мембраны, позволяющей контролировать диффузию заряженных медиаторов, был выбран биополимер хитозан. Получены зависимости коэффициента диффузии ферроцендиметанола и гексацианоферрата (III) от концентрации хитозана в мембранообразующей смеси, а также определена скорость высвобождения медиаторов, иммобилизованных на электроде в составе хитозановой мембраны.

Путем одностадийного капельного нанесения разработанных мембранообразующих смесей на поверхность печатных электродов изготовлены тест-полоски с широким диапазоном линейности амперометрического отклика от концентрации глюкозы (1–30 мМ) [1]. Наилучшими аналитическими характеристиками обладают тест-полоски на основе гексацианоферрата (III) и глюкозооксидазы, иммобилизованных в 0.01 % хитозановой мембран: диапазон линейности отклика от 1 до 50 мМ и коэффициент чувствительности  $18 \pm 4 \text{ mA M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Таким образом, правильно подобрав медиатор и полиэлектролит, нанесенные на электрод в одну стадию в составе мембранообразующей смеси, можно получить широкий линейный диапазон определяемых концентраций, соответствующий содержаниям глюкозы в цельной крови.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 22-23-00545)*

### Литература

1. Nikitina V. N., Karastsialiova A. R., Karyakin A. A. Glucose test strips with the largest linear range made via single step modification by glucose oxidase-hexacyanoferrate-chitosan mixture // Biosens. Bioelectron. 2023. Vol. 220. P. 114851.



## Анализ цефуроксима методом тонкослойной хроматографии

Сутугина К.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Тверской государственный университет,  
химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [akristina544@gmail.com](mailto:akristina544@gmail.com)

Цефуроксим – антибиотик, цефалоспориин второго поколения, известный также как Аксетин, Зиннат, Зинацеф, Кимацеф, Мегасеф, Селецеф, Цефтин, Цефрус. Цефалоспориновый антибиотик кислотного типа с широким спектром антибактериальной активности в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Обладает бактерицидным свойством (нарушает синтез клеточной стенки бактерий) и широким спектром противомикробного действия. Входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов медицинского назначения. Цефуроксим имеет низкую токсичность и широкий терапевтический диапазон. В то же время продолжается поиск новых методов определения антибиотиков в биологических жидкостях, продуктах питания.

Цефуроксим применяют для лечения инфекции мочевыводящих путей – цистит, пиелонефрит, уретрит; кожи и мягких тканей – фурункулез, пиодермия, импетиго; лечение ранних проявлений болезни Лайма и профилактика поздних осложнений у взрослых и детей в возрасте старше 12 лет. Был выбран метод тонкослойной хроматографии из-за его простоты, дешевизны и легкодоступности реактивов.

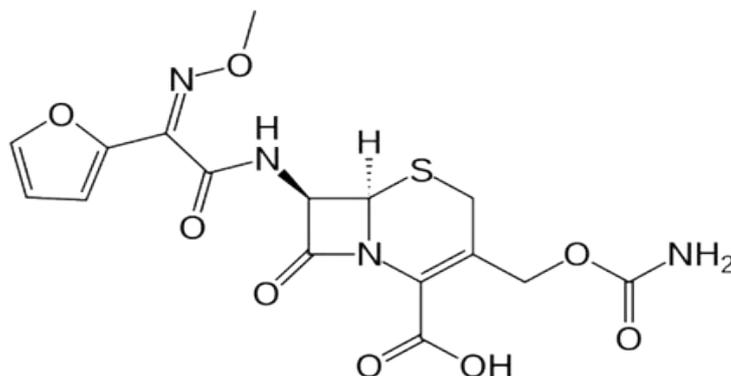


Рис 1. Структурная формула молекулы цефуроксима

Методом тонкослойной хроматографии проведен анализ цефуроксима, подобраны оптимальные условия хроматографического определения цефалоспоринового антибиотика в лекарственных смесях, биологических жидкостях и продуктах питания. Для проведения эксперимента использовали: хроматографическую пластинку на закрепленном слое, элюент, в состав которого входит: бутанол, уксусная кислота х.ч. и вода в соотношении 4:1:1. Также для опыта были приготовлены две пробы цефуроксима с различными концентрациями 0.02 М и 0.04 М соответственно. Для обеих проб было получено следующее значения  $R_f$  - 0.59 [1]. Данное исследование свидетельствует о том, что мы имеем право использовать метод тонкослойной хроматографии для количественного определения цефуроксима.

### Литература

1. Шаповалова Е. Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: метод. пособие для спец. Курса / под ред. О. А. Шпигун. – М. : МГУ им. Ломоносова, 2007. – 204 с.



**Разработка методики определения остаточного содержания нестероидных противовоспалительных средств в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС**

**Сухова Т.М., Батов И.В., Некрасов Д.Ю.**

*Научный сотрудник*

*Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия*

*E-mail: [tatyana.sukhova.89@mail.ru](mailto:tatyana.sukhova.89@mail.ru)*

НПВС — соединения, воздействующие на патогенез воспалительного процесса, оказывающие обезболивающий, жаропонижающий, противоотёчный эффекты, и прекращающие реакции воспаления в целом, что приводит к запуску восстановительных механизмов поражённого органа или ткани.

Основными негативными свойствами всех препаратов данной группы являются: высокий риск развития нежелательных реакций со стороны желудочно-кишечного тракта, нефротоксичность, гемо- и гепатотоксичность, коагулопатия и различные аллергические реакции [1]. Кроме того, диклофенак, широко используемый препарат в медицине и ветеринарии для лечения ревматологических заболеваний, при длительном применении увеличивает риск инфаркта и других сердечно-сосудистых заболеваний [2].

В связи с этим содержание остаточных количеств данных ветеринарных лекарственных препаратов в продукции животноводства не допускается по ТР ТС 021/2011, ст. 13 п. 3, а согласно регламенту европейской комиссии № 37 [3] устанавливаются МДУ на некоторые НПВС в мышцах, печени, почках, молоке и жире на уровнях от 0.1 до 1000 мкг/кг.

В работе проводился подбор хроматографических условий, параметров масс-спектрометрического детектирования и подготовки образцов к ВЭЖХ–МС/МС анализу. Оптимизированная пробоподготовка обеспечила высокую степень извлечения аналитов и нивелировала влияние матрицы. Для разделения использовалась обращенно-фазная ВЭЖХ: колонка Agilent Pursuit 5 C18, 150×2.0 мм, подвижные фазы: А – 0,01 М формиат аммония в воде и Б – метанол/ацетонитрил 4 к 1 (объем. доли), что позволило разделить, идентифицировать и определить в течение 21 мин 24 аналита и их внутренние стандарты. Масс-спектрометрическое детектирование проводили на приборе «6500 QTRAP» (AB Sciex, США) с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2, коэффициент корреляции градуировочных зависимостей  $\geq 0.98$ .

В результате предложена чувствительная и селективная методика определения остаточного содержания НПВС в продукции животноводства. Диапазоны определяемых содержаний аналитов находились в пределах от 0.05 до 15000 мкг/кг в зависимости от аналита и матрицы. Относительное стандартное отклонение в условиях внутрилабораторной воспроизводимости с использованием метода стандартной добавки не превышало 0.24.

### **Литература**

1. Wöhrl, S. NSAID hypersensitivity—Recommendations for diagnostic work up and patient management // *Allergo J. Int.* 2018. 27. 114–121.
2. Nambirajan, K.; Muralidharan, S.; Roy, A.A.; Manonmani, S. Residues of Diclofenac in Tissues of Vultures in India: A Post-ban Scenario // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2018. 74. 292–297.
3. European Parliament and the Council COMMISSION REGULATION No 37/2010 of of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin. *Off. J. Eur. Union* 2009, 15, 1–80.





## Сорбционное концентрирование дихлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов с применением шипучих таблеток на основе активного угля из рисовой шелухи с магнитными свойствами

Сыпко К.С.<sup>1,2</sup>, Губин А.С.<sup>1</sup>, Суханов П.Т.<sup>1</sup>, Кушнир А.А.<sup>1</sup>

Аспирант II год обучения

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия  
E-mail: [kssypko@mail.ru](mailto:kssypko@mail.ru)

Цель работы: разработка экспресс-способа концентрирования дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов с применением шипучих таблеток на основе магнитного угля из рисовой шелухи (РШ).

Магнитный активный уголь (АУ), модифицированный оксидом железа в виде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , получен из РШ путем сжигания при температуре 600 °С, измельчения, ультразвуковой обработки и непрерывного перемешивания при нагревании до 70 °С водной суспензии смеси компонентов: активный уголь,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  [1].

Удельная площадь поверхности синтезированного сорбента составила 892 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.2945 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор – 2.24 нм. По данным просвечивающей микроскопии размеры магнитного ядра составили 8–22 нм. Размеры частиц полученного  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  составили от 0.5 до 3 мкм. Дифрактограмма магнитного сорбента  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  дополнительно содержит широкие пики при  $2\theta = 20\text{--}29^\circ$ , которые появляются при наличии аморфного кремния. Намагниченность насыщения составляет магнитных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  составили 60 и 8 emu/g соответственно [2].

Оценивали влияние рН, массы сорбента и времени контакта на извлечение хлорфеноксиуксусных кислот (2,4-дихлорфеноксиуксусной, 2,4-дихлорфеноксимасляной и 2,4-дихлорфеноксипропионовой кислот), также их метаболитов (2,4-дихлорфенола и 4-хлорфенола). Наилучшие условия для извлечения создаются при рН 3, массе сорбента 20 мг и продолжительности сорбции 5 мин. Степени извлечения составили 87.5–99.9 %, величины предельной сорбции 318.1–512.2 мг/г.

Шипучие таблетки получали путем смешивания и дальнейшего спрессовывания АУ с порошком винной кислоты, гидрокарбонатом и карбонатом натрия. Продолжительность выделения  $\text{CO}_2$ , составила до 296 сек. при массе таблетки 0.94 г и рН после сорбции 3.57. Шипучие таблетки обеспечивают перемешивание раствора и эффект высаливания за счет образования тетрата натрия, повышая эффективность извлечения аналитов. После растворения таблетки, АУ отделяли от раствора, осуществляли десорбцию ацетоном и упаривание ацетонового концентрата в токе азота. Пробу анализировали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Определение дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных растворах осуществляли методом «введено-найдено» ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ). Предел обнаружения составил 0.02–0.002 мкг/л. Сочетание концентрирования с применением шипучих таблеток с ГХ-МС позволяет определять дихлорфеноксиуксусные кислоты и их метаболиты на уровне 0.007–0.07 мкг/л.

### Литература

1. Сорбция хлорфеноксикарбоновых кислот на активном угле с магнитными свойствами / К.С. Сыпко, А.С. Губин, П.Т. Суханов // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России (26-30 сентября 2022 г., г. Москва). – Москва: Изд-во ОНТИ ГЕОХИ РАН (С), 2022. – С. 387.
2. Синтез магнитных сорбентов из углей, полученных при сжигании отходов переработки растительного сырья / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022: материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж. гос. ун-т инж. техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2022. – С. 484-486.





## Новые многофункциональные сорбенты на основе эпоксицированного полистирол–дивинилбензола с разветвленным функциональным слоем

Талипова И.И., Горбовская А.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [ilsina.talipova@chemistry.msu.ru](mailto:ilsina.talipova@chemistry.msu.ru)

Создание новых многофункциональных сорбентов является актуальным направлением развития в области ВЭЖХ. Различные функциональные группы таких фаз обеспечивают удерживание аналитов за счет комбинации двух или трех механизмов, что позволяет использовать их в разных режимах хроматографии: в обращенно–фазовой (ОФ ВЭЖХ), ионной (ИХ) и гидрофильной (ГИХ) хроматографии. Чаще всего в качестве основы при их синтезе используют силикагель, который устойчив в ограниченном диапазоне рН (от 2 до 8), в результате чего такие сорбенты нельзя использовать в ИХ с подавлением фоновой электропроводности и сильноокислыми или сильноосновными элюентами. Перспективен переход от силикагеля к сополимеру стирола и дивинилбензола (ПС–ДВБ) с высокой степенью сшивки, который устойчив в широком диапазоне рН (от 0 до 14) и совместим с органическими растворителями. Однако, разделение гидрофобных веществ в режимах ИХ с подавлением и ГИХ на сорбентах на основе ПС–ДВБ реализуется за большее время за счет высокого удерживания, а также с низкой эффективностью и симметрией пиков. В связи с этим предложены два пути повышения степени гидрофилизации фаз на основе ПС–ДВБ: гидрофилизация матрицы за счет получения якорных эпоксигрупп, а также экранирование ароматической основы с помощью гидрофильного функционального слоя.

В данной работе синтезированы многофункциональные сорбенты на основе эпоксицированного ПС–ДВБ путем его аминирования метиламином, дальнейшего алкилирования 1,4–бутандиолдиглицидиловым эфиром и раскрытия концевых оксирановых колец диметилэтанолмином. Для установления влияния количества якорных амино– и диольных групп на степень гидрофилизации фаз варьировали соотношение реагентов, а для дополнительного экранирования матрицы проводили полимеризацию глицидола в функциональном слое при повышенном рН реакционной среды.

Полученные сорбенты протестировали в режимах ИХ с подавлением фоновой электропроводности, ОФ ВЭЖХ и ГИХ. В режиме ИХ на синтезированных фазах провели разделение смеси 5 стандартных неорганических анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ) и оксогалогенидов ( $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ) с эффективностью до 43500 ТТ/м, а также изучили селективность полученных фаз по отношению к анионам одно- (хинат, гликолят, лактат, формиат, пропионат, пируват) и двухосновных (ацетат, малат, фумарат, малеат, тартрат, оксалат, малонат) органических кислот, к неорганическим кислородсодержащим анионам ( $SO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ) и анионам галогенуксусных кислот. В режиме ОФ ВЭЖХ новые сорбенты позволили разделить 7 алкилбензолов за 12 минут с эффективностью до 17000 ТТ/м, в режиме ГИХ – 5 сахаров за 5 минут с эффективностью до 19000 ТТ/м и 6 азотистых оснований и нуклеозидов за 4,5 минуты с эффективностью до 25000 ТТ/м.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 20-13-00140.



## Исследование продуктов деструкции полипропилена в средах субкритической воды и сверхкритического диоксида

Теплякова Д.В.<sup>1</sup>, Эльманович И.В.<sup>2,3</sup>, Стаханова С.В.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия

E-mail: [daria.tepliakova@gmail.com](mailto:daria.tepliakova@gmail.com)

Основная доля полимерной продукции приходится на материалы с ограниченным сроком эксплуатации, устойчивость их к разложению под воздействием факторов окружающей среды приводят к сверхнакоплению пластикового мусора.

Реакции разложения в сверхкритических и субкритических жидкостях протекают быстро и по сравнению с обычными процессами.

Настоящее исследование ставило себе цель определение качественного и количественного состава продуктов деструкции полипропилена в субкритической воде с добавлением кислорода и в сверхкритическом диоксиде углерода.

Использование хромато-масс-спектрофотометрии позволяет идентифицировать летучие компоненты исследуемого образца находящиеся в изомерной смеси [1]. Капиллярный электрофорез позволяет обнаруживать широкий спектр неорганических и органических анионов [2].

Хромато-масс спектрометрический анализ показал наличие карбоновых кислот как преобладающих компонентов растворов, большая доля приходящейся на уксусную и муравьиную кислоты. Капиллярный электрофорез позволил получить количественные данные о содержании этих анионов в образцах: ацетат-анионов максимально во всех образцах, а формиат-анионов и пропионат-анионов меняется, но всегда меньше.

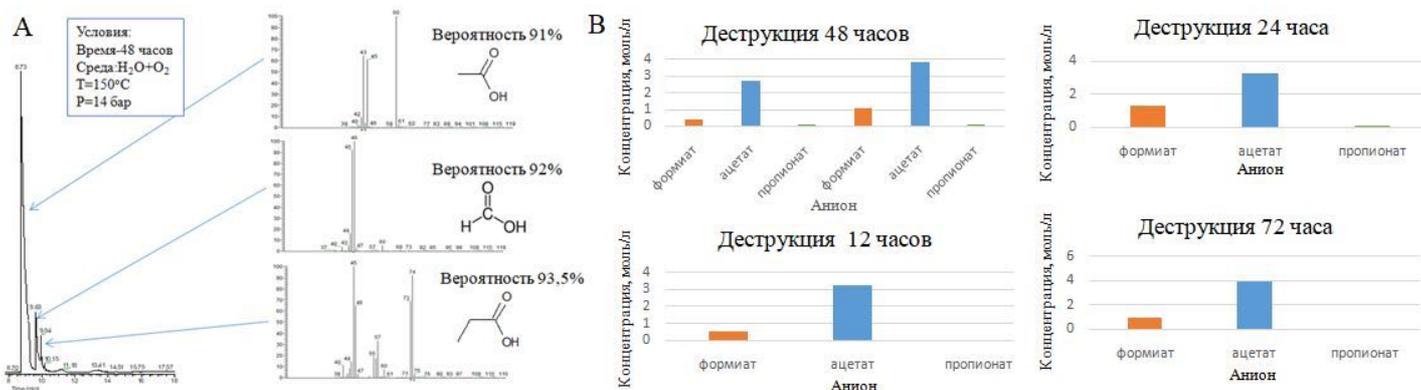


Рис. 1. А. Идентификация продуктов деструкции методом хромато-масс-спектрофотометрии; В. Количественный анализ органических анионов в зависимости от времени деструкции методом капиллярного электрофореза

### Литература

1. Ketov A. et al. Baseline Data of Low-Density Polyethylene Continuous Pyrolysis for Liquid Fuel Manufacture //Recycling. – 2022. – Т. 7. – №. 1. – С. 2.
2. Ermolenko Y. et al. Potential of the capillary electrophoresis method for PLGA analysis in nano-sized drug formulations //Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2022. – Т. 70. – С. 103220.



**Скрининг лекарственных соединений в моче методом масс-спектрометрии  
с ионизацией излучением лазерно-индуцированной плазмы  
при атмосферном давлении**

**Тимакова С.И., Симакина Я.И., Кравец К.Ю.**

*Аспирант 1-го года обучения*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [timackovasvet@yandex.ru](mailto:timackovasvet@yandex.ru)*

APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization) – метод ионизации органических соединений при атмосферном давлении [1]. Метод основан на использовании лазерно-индуцированной плазмы для создания высокой концентрации первичных ионов и возбужденных молекул, которые обеспечивают “мягкую” ионизацию определяемых соединений. Генерация плазмы осуществляется путем воздействия сфокусированного излучения импульсного Nd:YAG лазера (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 0.5 нс, энергия в импульсе 0.5 мДж) на поверхность металлической мишени, расположенной вблизи входного отверстия масс-спектрометра.

В докладе представлены результаты сравнения аналитических характеристик методов APLPI и ВЭЖХ-МС/МС при определении физиологически активных соединений и их метаболитов в моче. Приборная реализация APLPI основана на использовании масс-анализатора высокого разрешения “Orbitrap” в сочетании с термодесорбционным вводом пробы. В качестве ВЭЖХ-МС/МС использовали систему с тройным квадруполем и электрораспылительной ионизацией (Agilent 1260/6460) в режиме мониторинга выбранных ионов.

Объектами анализа являлись пробы мочи пациентов, проходящих лечение в больницах г. Москвы. Пробоподготовка заключалась в проведении жидкость-жидкостной экстракции по стандартной методике для ВЭЖХ. Полученные экстракты проанализированы обоими методами. Изучено десять соединений, принадлежащих к классам противоэпилептических, анальгезирующих, нейролептических, антигистаминных препаратов и антидепрессантов. В методе APLPI анализируемые жидкие пробы объемом 2 мкл помещали в кювету, которую нагревали индукционным способом до температуры 250–300 °С. Десорбированные соединения подавались в зону ионизации в потоке азота.

Для каждого соединения найдены основные аналитические характеристики. Показано, что барбитураты более эффективно детектируются в режиме регистрации отрицательных ионов, а остальные исследованные соединения – в режиме регистрации положительных ионов. Сравнительные исследования показали, что методы APLPI и ВЭЖХ-МС/МС характеризуются близкими значениями чувствительности. Метод APLPI обладает существенно меньшей воспроизводимостью, однако позволяет одновременно детектировать большое количество лекарственных соединений при анализе одной пробы. При этом длительность анализа не превышает 1 минуты.

Изучена возможность проведения прямого анализа мочи без пробоподготовки методом APLPI, что недоступно для ВЭЖХ-МС/МС. Исследовано влияние матричных эффектов и определены аналитические параметры. На основе полученных данных рекомендовано использовать метод APLPI для скрининга лекарственных соединений, а ВЭЖХ-МС/МС – в качестве подтверждающего метода анализа.

### **Литература**

1. Пенто А. В., Никифоров С. М., Симановский Я. О., Гречников А. А. и Алимпиев С. С. Лазерная абляция и ионизация излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении в масс-спектрометрии органических соединений. // Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – №. 1. – С. 55-59





## Новые неподвижные фазы на основе эпоксицированной матрицы с привитыми полиэтиленимином и полиэлектролитами

**Тимичев А.А., Горбовская А.В.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [timsenin@gmail.com](mailto:timsenin@gmail.com)*

Одной из основных задач современной ионной хроматографии является создание неподвижных фаз, обладающих высокой эффективностью и селективностью хроматографического разделения. Особый интерес представляет создание гидрофильных сорбентов, т.к. для них уменьшен вклад в удерживание аналитов неионообменных взаимодействий, которые ведут к ухудшению эффективности разделения. Долгое время основным подходом к созданию неподвижных фаз для ионной хроматографии было электростатическое закрепление ионообменного слоя на поверхности сульфированной полимерной матрицы. Последнее годы все большее внимание исследователей привлекает возможность ковалентного закрепления функционального слоя в связи с альтернативной селективностью данных фаз. Отработанным в лаборатории хроматографии способом активации поверхности матрицы для ковалентного закрепления функционального слоя является ацилирование ароматических колец полистирол-дивинилбензола, входящих в её структуру, с последующим восстановительным аминированием. Однако данный подход ведет к увеличению гидрофобности неподвижной фазы, поскольку часть аминогрупп вводится в поры частиц, а, следовательно, часть ионообменного слоя, полученного на такой матрице, будет находиться в гидрофобном окружении. Ещё одним подходом к активации матрицы является введение эпоксидных групп на её поверхность, но попытки использования различных эфиров (глицидилметакрилата, аллилглицидилового эфира) показали недостаточную стабильность получаемых неподвижных фаз при использовании гидроксидного элюента.

В данной работе получены сорбенты с использованием нового подхода к активации матрицы — эпоксицирования поверхностных двойных связей сополимера стирола с дивинилбензолом с помощью м-хлорпербензойной кислоты. На основе эпоксицированного полимера синтезирована неподвижная фаза с ковалентно привитыми полиэтиленимином и полиэлектролитными цепочками, полученными из 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и метилэтанолamina. С целью повышения степени гидрофилизации и экранирования матрицы за счет полимеризации глицидола получен аналогичный сорбент, дополнительно обработанный глицидолом в щелочной среде.

Полученные неподвижные фазы тестировали в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности с использованием гидроксида калия в качестве подвижной фазы в изократическом и градиентном режимах элюирования. Исследовали селективность фаз по отношению к 7 стандартным неорганическим анионам ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), оксогалогенидам ( $ClO_2^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ), одно- и двухзарядным анионам органических кислот, сильнополярным анионам ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$ ). Также изучили возможность применения таких сорбентов в качестве многофункциональных в режимах гидрофильной хроматографии и обращено-фазовой ВЭЖХ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 20-13-00140.*





## Использование различных газов носителей при определении кислорода методом восстановительного плавления

*Тюфякова Д.С., Данилов Д.А.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России*

*Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [tyufyakova02@mail.ru](mailto:tyufyakova02@mail.ru)*

Метод восстановительного плавления предназначен для определения кислорода в металлах, сплавах и других неорганических соединениях. Данный метод основан на переводе кислорода в газовую фазу в виде CO, после высокотемпературного взаимодействия пробы с графитом тигля. В настоящее время, в качестве газа носителя чаще всего используют гелий. Однако гелий при всех своих достоинствах обладает рядом недостатков, основным из которых является его стоимость. Также возможно применение в качестве инертных газов аргона и азота, которые не мешают работе ИК-детектора CO. Аргон, азот – более дешевые газы, легко очищаются от примесей. Они обладают низкой теплопроводностью, что не позволяет применять их при анализе другой газообразующей примеси — азота.

Для определения возможности использования различных инертных газов при определении кислорода и сравнения метрологических характеристик были проведены серии экспериментов. Суть экспериментов заключается в анализе четырех стандартных образцов с известным содержанием кислорода в атмосфере аргона, азота, гелия. При измерениях был использован газоанализатор HORIBA EMGA-620W/C. Стандартными образцами состава стали являлись: B2406 ( $\omega(\text{O}) = 0.0036\%$ ), B2412 ( $\omega(\text{O}) = 0.0035\%$ ), B2403 ( $\omega(\text{O}) = 0.0032\%$ ), B2419 ( $\omega(\text{O}) = 0.0009\%$ ) фирмы Elemental Microanalysis.

В результате были получены градуировочные характеристики для различных газов носителей. Установлено, что наиболее высокий коэффициент чувствительности достигается при проведении анализа на аргоне, несколько ниже при использовании азота и наименьший – для гелия. Данные изменения можно объяснить отличием молярных масс этих газов и соответственно различной плотностью. Их плотности при 101.3 кПа составляют 1.7839, 1.25046, 0.16631 кг/м<sup>3</sup> для аргона, азота и гелия соответственно.

Для оценки случайной составляющей погрешности измерения были определены стандартные отклонения методом статистики прямых линий. Установлено, что применение аргона и азота не снижает точностных характеристик результатов измерений. Таким образом, аргон и азот могут быть применены в качестве газов носителей при измерении содержания кислорода. Причем использование этих газов позволяет достигнуть более низкие пределы обнаружения.





## Универсальный способ анализа соотношения кальция и магния в растворах

Уварова С.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Тверской государственный университет,  
химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [draconofus@gmail.com](mailto:draconofus@gmail.com)

В настоящее время главной задачей аналитической химии является проведение эффективного, быстрого и точного анализа. Поэтому вопросы разработки или усовершенствования различных методов проведения анализа с целью повышения их эффективности с наименьшими затратами – одна из современных мировых тенденций.

Оптимальный режим жизнедеятельности живого организма обеспечивается поступлением из окружающей среды различных микро- и макроэлементов. Особенно важно не только стабильное поступление, например, металлов, но и их сбалансированность. Жизнедеятельность живого организма напрямую зависит от поступления в него кальция и магния, поэтому контроль соотношения кальция и магния в различных растворах актуален.

Целью данной работы является разработка универсального способа анализа соотношения кальция и магния в растворах, исключающего многооперационность, использование большого количества реактивов, большие затраты времени на проведение анализа.

Задачей, на решение которой направлен разработанный нами способ [1], является оперативный и точный анализ содержания магния, а также кальция в одном подготовленном растворе при одном и том же значении  $pH > 12$ .

Поставленная задача решается тем, что в анализируемый раствор, содержащий соли кальция и магния, добавляется несколько крупинок сахарозы или маннита для удержания кальция в растворе в виде комплекса с константой нестойкости равной  $1.79 \cdot 10^{-3}$ . И далее осуществляется спектрофотометрический анализ магния с титановым желтым при 545 нм. По этому способу не мешает определению магния даже пятикратный избыток кальция. После спектрофотометрического определения магния используется комплексонометрический метод определения кальция при этом же значении  $pH > 12$  в той же аликвоте приготовленного раствора титрованием Трилоном Б в присутствии мурексида по ГОСТ 26487, п. 2.4.2. В результате определения содержания магния и кальция устанавливается соотношение магний : кальций в анализируемом объекте.

Такое техническое решение обеспечивает оперативность определения, исключает приготовление, а также использование кислот, щелочей и буферных растворов для корректировки  $pH$  среды, что значительно упрощает процесс.

Эффективность разработанного способа показана в процессе анализа содержания металлов в воде реки Волга от истока до Ивановского водохранилища. Результаты анализа опубликованы в научном журнале РАН «Водные ресурсы» [2].

*Выражаю особую благодарность своему научному руководителю, д.х.н. профессору Никольскому Виктору Михайловичу за значимые замечания и ценные советы при проведении исследования.*

### Литература

1. Способ определения соотношения кальций : магний в растворах: пат. 2788746 Рос. Федерация. № 2022111702 / Уварова С.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Гридчин С.Н. ; заявл. 28.04.22 ; опубл. 24.01.23, Бюл. № 3. 5 с.
2. Региональный ретроспективный анализ воды и донных отложений верхней Волги / О.А. Тихомиров [и др.] // Водные ресурсы. 2022. № 3. С. 325-332.





## Потенциометрические газовые сенсоры для определения содержания непредельных углеводородов в атмосфере воздуха

Фрейман В.М., Князева А.А.

Аспирант 3 года обучения

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Черноголовка, Россия

E-mail: [freiman\\_vm@icp.ac.ru](mailto:freiman_vm@icp.ac.ru)

В работе были изучены свойства потенциометрических газовых сенсоров, которые помимо водорода [1] способны реагировать на изменение концентрации непредельных углеводородов (этилен и ацетилен) в воздухе. Сенсоры представляли из себя электрохимическую ячейку: РЭ | ТЭл | ЭС, где РЭ – рабочий электрод на основе платины, ТЭл – твёрдый электролит, ЭС – электрод сравнения (PbO<sub>2</sub>). В качестве ТЭл использовались аммонийная соль фосфорновольфрамовой кислоты (АСФВК) [1] и бис-каликс[4]аренсульфоокислоты с длиной алкиленового мостика от 2 до 4 –(CH<sub>2</sub>)– групп (бис-СК4-С(N), где N = 2, 3, 4) [2]. Целью работы было сравнение отклика к непредельным углеводородам сенсоров с различным составом ТЭл.

Показано, что все сенсоры имеют большой коэффициент чувствительности *k* (изменение напряжения разомкнутой цепи сенсора при изменении концентрации определяемого газа в 10 раз) при определении ацетилена, чем этилена (рис. 1 и рис. 2). При исследовании реакции сенсоров на метан отклика практически не наблюдалось даже при высоких концентрациях газа (около 2 об.%). Стоит отметить, что при определении этилена предпочтительнее использовать ТЭл на основе бис-СК4-С(2) (рис. 1), а для ацетилена – бис-СК4-С(3), так как сенсоры с такими ТЭл более чувствительны к определяемым газам, чем сенсор с АСФВК.

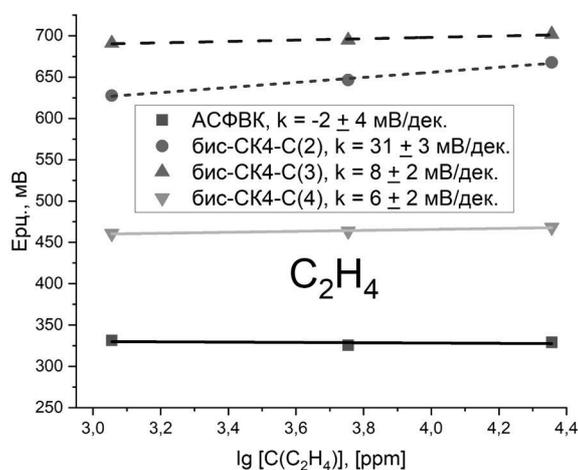


Рис. 1. Зависимость напряжения разомкнутой цепи сенсоров от концентрации этилена в воздухе при RH = 32–35 % и T = 25 °C

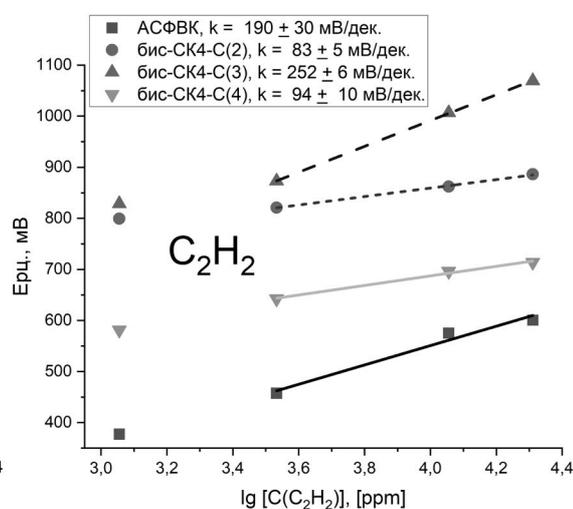


Рис. 2. Зависимость напряжения разомкнутой цепи сенсоров от концентрации ацетилена в воздухе при RH = 32–35 % и T = 25 °C

### Литература

1. Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. Solid-state hydrogen sensors based on calixarene-12-phosphatotungstic acid composite electrolytes // Sensors and Actuators. 2016. № 203. p. 470-476.
2. Фрейман В.М., Князева А.А., Винюков А.В. Протонная проводимость бис-каликс[4]аренсульфоокислот // 16-ое Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионной твердого тела», Устный доклад, Черноголовка, 27.06.22 - 03.07.22.





**Определение маркеров фосфорорганических отравляющих веществ и изучение их накопления в объектах почвенного и растительного происхождения методом жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией**

**Фролова А.В., Вокуев М.Ф., Родин И.А.**

*Аспирант 2 года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [frolova\\_a97@mail.ru](mailto:frolova_a97@mail.ru)*

Неоднократные случаи нарушения международной Конвенции о запрещении химического оружия, связанные с хранением, использованием или применением отравляющих веществ (ОВ), обуславливают необходимость разработки более совершенных методов контроля химического оружия (ХО), а также усиления системы аналитического контроля. Отравляющие вещества, составляющие основу ХО, являются крайне токсичными, поскольку малые дозы могут вызвать серьезные нарушения в работе организма, оказывая влияние на метаболические процессы. К ОВ относятся органические соединения, которые классифицируют по различным типам физиологического воздействия. При попадании в организм или в объекты окружающей среды данные вещества подвергаются быстрому разложению и метаболизируются благодаря их высокой реакционной способности, в связи с чем актуальным является определение долгоживущих продуктов их деградации или так называемых маркеров ОВ.

На данный момент в научной литературе присутствует большое количество публикаций, посвященных определению метаболитов ОВ. Наиболее изученными среди биологических объектов являются плазма крови и моча, среди объектов окружающей среды – вода и почва. Однако перспективным и малоизученным объектом для выявления случаев использования ХО являются растения ввиду их способности к аккумуляции и сохранению метаболитов в течение длительного времени. Последнее обуславливает возможность создания более надежного и ретроспективного подхода для определения ОВ.

В настоящей работе рассматриваются продукты трансформации фосфорорганических соединений нервно-паралитического действия: метилфосфоновая кислота и некоторые её алкиловые эфиры (этил-, изопропил-, изобутил-, циклогексил-, пинаколил-). По наличию данных метаболитов в объектах можно судить о фактах применения или использования ОВ.

Целью работы являлось изучение накопления изучаемых метаболитов растением *Nedera Helix*, растущим в зараженной аналитами почве, как перспективным объектом для дальнейшего ретроспективного анализа. Выбранные маркеры однократно вносились в почву, а их содержание отслеживали в течение четырех недель.

Для извлечения исследуемых соединений использовали быстрый и простой способ гомогенизации образца жидким азотом с последующей жидкостной экстракцией при помощи ультразвука. Определение проводили с использованием метода жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Разработанный подход для ВЭЖХ-МС/МС-идентификации и количественного анализа метаболитов ОВ с использованием дейтерированных внутренних стандартов позволяет обнаружить все изученные маркеры фосфорорганических ОВ как в почве, так и в растении в течение не менее одного месяца. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования растений в качестве дополнительных объектов анализа при расследовании инцидентов, связанных с применением боевых отравляющих веществ.





## Определение теплофизических свойств водных дисперсий наночастиц оксида кремния методом термолинзовой спектроскопии

Хабибуллин В.Р., Проскурнин М.А.

Аспирант, 4 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва, Россия

E-mail: [vladhab1995@gmail.com](mailto:vladhab1995@gmail.com)

Для решения задач теплопереноса и охлаждения, растет значение теплопроводных наножидкостей (НЖ), представляющих собой дисперсии наночастиц в растворителе (вода, этиленгликоль и т.д.). Однако большинство существующих методов определения теплофизических свойств имеют низкую чувствительность к составу и морфологическим особенностям таких гетерогенных систем и не способны достоверно охарактеризовать тепловые свойства НЖ. Термолинзовая спектроскопия (ТЛС), благодаря высокой чувствительности к физико-химическому составу исследуемой жидкости, дает возможность с высокой точностью оценить температуропроводность дисперсных систем. Однако к настоящему времени нет общего подхода к описанию дисперсных систем методом ТЛС, а большинство исследований направлены на решение узких задач, результаты которых нельзя применить к более широкому классу систем.

В работе предложен и обоснован оптимальный выбор параметров измерений методом ТЛС, проведена адаптация существующей математической модели термолинзового эффекта в гомогенных системах к описанию гетерогенных систем, а также рассмотрены различные формы представления результатов. В качестве объекта анализа использовали коммерчески доступные дисперсии оксида кремния в воде (Ludox) в широком диапазоне концентраций и размеров наночастиц. Результаты измерений ТЛС показали (Рис 1), что температуропроводность дисперсии уменьшается в диапазоне концентраций до 5 мг/мл. В этом диапазоне играет роль теплоемкость системы, которая при добавлении НЧ уменьшается по сравнению с чистым растворителем. Далее при повышении концентрации температуропроводность увеличивается. Таким образом, дисперсия проявляет свойства теплопроводящей наножидкости.

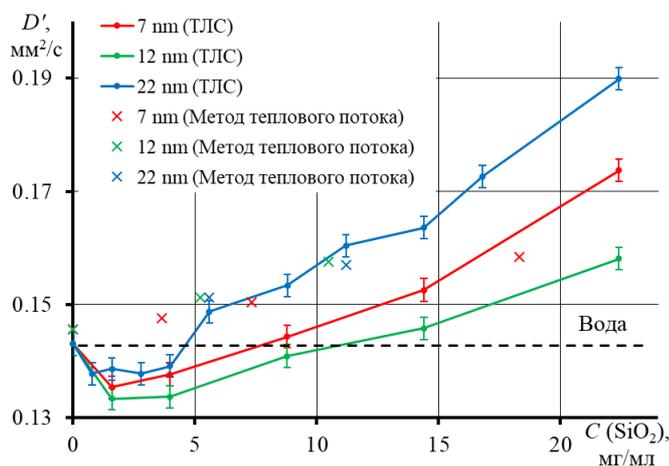


Рис. 1. Температуропроводность дисперсий оксидов кремния в воде, ТЛС (линии) и метод теплового потока (кресты).

Сравнение результатов ТЛС с результатами, полученными методом теплового потока, показали неспособность последнего к анализу гетерогенных систем в низких концентрациях, а также низкую чувствительность к морфологическим особенностям наночастиц. Предложенный подход позволяет для малых концентраций выявлять и различать эффекты, влияющие на теплоперенос, возникающие в дисперсной системе, а также точно измерять температуропроводность гетерогенных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 21-33-70143.



**Ионоселективный электрод для определения новокаинамида****Хохлова А.В.***Студентка, 1 курса магистратуры**Тверской государственной университет,**химико-технологический факультет, Тверь, Россия**E-mail: [sanya.khokhlova.00@mail.ru](mailto:sanya.khokhlova.00@mail.ru)*

Потенциометрическими методами называют группу методов количественного анализа, основанных на использовании зависимости равновесного потенциала электрода, опущенного в раствор, от активности (концентрации) ионов этого раствора. Метод основан на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока, тогда один из электродов является индикаторным электродом, а другой электродом сравнения [1].

Прямая потенциометрия (ионометрия) – это потенциометрический метод, в котором индикаторным электродом является ионоселективный электрод. Ионометрия – удобный, простой, экспрессный современный метод анализа. Для его реализации достаточно подобрать соответствующий ионоселективный электрод для определяемого иона [2]. Применение этого метода для определения новокаинамида (4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамид) не описано в литературе, поэтому целью настоящей работы явилось создание ИСЭ для определения последнего, изучение его потенциометрических характеристик и разработка методики ионометрического определения 4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамид (в виде гидрохлорида) в готовых лекарственных формах.

В работе использовали 4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамид (в виде гидрохлорида) фармакопейной чистоты, фосфорно-молибденовую (ФМК) и фосфорновольфрамовую (ФВК) кислоты ч.д.а., диоктилфталат (ДОФ) ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 х.ч. Электродноактивные вещества (ЭАВ) получали добавлением к раствору новокаинамида растворов гетерополикислот (ФВК и ФМК) до полного выпадения осадка.

Пластифицированные мембраны ИСЭ изготавливались на основе новокаинамида и имели состав (в масс. %): ПВХ– 90, ДОФ– 5, ЭАВ– 5. ИСЭ вымачивали в растворе 0,01 М новокаинамида в течении 1–2 суток. Для определения электродных характеристик использовали электрохимическую ячейку:

Ag/AgCl	0.1 М р-р новокаинамида + 0.1 М р-р KCl	Ионоселективная мембрана	Исследуемый раствор	Насыщенный раствор KCl	AgCl	Ag
---------	---	--------------------------	---------------------	------------------------	------	----

Схема 1. Электрохимическая ячейка для определения электродных характеристик

Изготовленные электроды обладают хорошими потенциометрическими характеристиками. Интервал линейности электродной функции находится в промежутке 1–4 рС, крутизна электродной функции близка к теоретическому значению Нернстовской величины функции (59 мВ) и составляет 46.8 мВ/рС (ФМК) и 50.3 мВ/рС (ФВК), время отклика составляло 8–10 с. Работе электродов не мешало наличие неорганических катионов (Na, Ca, K) биологических систем, функционирование электродов не зависит от рН в широком диапазоне, потенциалы постоянны в диапазоне рН от 4 до 7.5, что делает этот интервал наиболее подходящим для определения новокаинамида. Диапазон линейности электродной функции и ее крутизна позволяют надеяться на успешное практическое использование изготовленного ИСЭ.

Определение 4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамида (в виде гидрохлорида) в готовых лекарственных формах показало работоспособность созданного ИСЭ.

**Литература**

1. Современные методы аналитической химии / ред. А. В. Гармаш. – 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
2. Потенциометрия и кондуктометрия: учеб. пособие / ред. В.В. Кириллова. – СПб.: ИХиБТ, 2013. – 34 с.





**Разработка метрологически аттестованной методики определения массовой концентрации хлорбензола в водных вытяжках из поликарбонатных изделий методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием**

*Чеботкова Д.В.<sup>1</sup>, Капелько И.М.<sup>1</sup>, Лебединская К.С.<sup>1,2</sup>*

*Химик*

<sup>1</sup>*Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [dashachebotkova0512@gmail.com](mailto:dashachebotkova0512@gmail.com)*

Хлорбензол широко используется при производстве товаров народного потребления, в том числе для изготовления детских игрушек, посуды, упаковки (бутылки для воды и напитков), средств индивидуальной защиты. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона в присутствии различных катализаторов. При синтезе поликарбоната методом фосфогенирования бисфенола А может образовываться хлорбензол, который способен мигрировать из полимера в окружающую водную и воздушную среду.

Цель работы — разработать методику определения массовой концентрации хлорбензола в водных модельных средах

Модельными объектами исследования были водные вытяжки из товаров народного потребления, изготовленных из поликарбоната, с добавлением разных концентраций стандартного раствора хлорбензола.

Исследования проводились при использовании газовых хроматографов «Agilent 6890», «Кристалл 5000.2», «TRACE 1310» оснащенный дозатором равновесного пара «TriPlus 300HS» с капиллярными колонками Agilent DB-5 (30 м; 0,25 мм; 0,25 мкм), Rtx-1701 (60 м; 0,32 мм ID), Rtx-5 (30 м; 0,32 мм; 0,25 мкм), ZB-Wax (60 м; 0,53 мм; 1,0 мкм), DB-624 (60 м; 0,53 мм; 3,0 мкм) варьировали температурой испарителя от 200 °С до 280 °С, временем анализа и начальной температурой термостата колонки от 80 до 280 °С, скоростью потока газа-носителя, градиентным изменением температуры термостата колонки.

**Результаты.** Использование парофазного анализа позволяет анализировать различные модельные среды без дополнительной пробоподготовки, поэтому использованным методом определения хлорбензола в водных вытяжках стала газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором и парофазным анализом.

Методика определения основана на извлечении вещества из водных вытяжек газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме, газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы с использованием двух параллельных кварцевых капиллярных колонок ZB-Wax и DB-624, идентификации хлорбензола по временам удерживания на двух каналах детекторов ионизации пламени и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Проведен набор экспериментальных данных и рассчитаны метрологические характеристики методики. Установлены следующие показатели точности методики: предел повторяемости — 24 %; предел промежуточной прецизионности — 29 %; относительная расширенная неопределенность — 23 % при доверительной вероятности  $P = 0.95$  в диапазоне от 0.005 до 0.050 мг/дм<sup>3</sup>.

Данная методика с высокой степенью достоверности и точности позволяет осуществлять контроль безопасности упаковки, продукции, предназначенной для детей и подростков, средств индивидуальной защиты, игрушек на соответствия требованиям ТР ТС 005/2011, ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011, ТР ТС 019/2011.

*Исследования проведены по заданию Евразийской экономической комиссии в рамках научно-исследовательской работы.*





## Аналитические системы для хемилюминесцентного определения активных форм азота и ингибиторов свободнорадикальных реакций на примере оксида графена

Чермашенцев Г.Р., Бышева С.М.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [chermashentsev96@mail.ru](mailto:chermashentsev96@mail.ru)

Оксид графена (GO) — сравнительно недавно получивший распространение углеродный наноматериал. Он является перспективным для использования во многих отраслях науки и техники: химии, биологии, оптике, электронике и медицине. Учитывая возможность применения GO как антиоксидантного агента и потенциального фармпрепарата, становится важным изучение его влияния на продукты клеточного метаболизма, в частности, по отношению к активным формам (АФ) — высоко реакционноспособным частицам, нарушающим внутриклеточные процессы. Поэтому разработка аналитической модели генерации АФ и изучение в этих моделях про- и антиоксидантных свойств GO являются важными целями для медико-биологической науки и практики.

В представленной работе была оптимизирована хемилюминометрическая методика определения оксидантной активности в системе «люминол/NO(в.)/ $H_2O_2$ » и проведен анализ радикал-перехватывающих свойств водных дисперсий оксида графена (метод Хаммерса). На оксидантную активность влияла степень очистки конкретной фракции. Неочищенные от кластеров большого размера ( $> 3.5$  кДа) фракции имели ярко выраженную прооксидантную активность, фракции с кластерами от 0.5 до 3.5 кДа ингибировали действие активных форм в системе (Рис. 1). Для образцов с антиоксидантной активностью был рассчитан коэффициент полуподавления:  $C_{0.5} = 0.3$  г/мл.

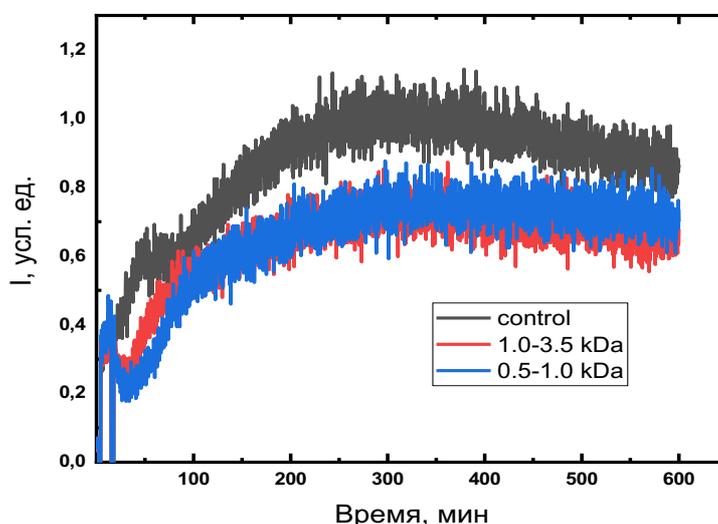


Рис. 1. ХЛ-кривые в системе ФБР (100 мМ, рН 7.4) + люминол (100 мкМ) + NO (4.5 мкМ) +  $H_2O_2$  (80 мкМ) + GO (фракции указаны на рис., 0.05 г/мл) Реагенты перечислены в порядке введения в систему, общий объем — 1.000 мл.

Таким образом, нам удалось с помощью доступного метода *in situ* генерации оксида азота (II) проанализировать влияние оксида графена на активные формы азота в системе люминол/NO/ $H_2O_2$ /GO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 21-33-70074 мол\_а\_мос.





## Использование многомерной градуировки при определении фтора, натрия и хлора в почвах и минералах методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

**Чиликин Б.С.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [geqe92@yandex.ru](mailto:geqe92@yandex.ru)*

При проведении полевых геологических работ необходимо получение данных об элементном составе отобранных проб непосредственно на месте проведения работ. Для определения средних и многих тяжелых элементов широкое распространение получили портативные рентгенфлуоресцентные (РФА) приборы, однако определение элементов легче магния с их использованием невозможно. Также при использовании этих приборов часто наблюдаются существенные систематические погрешности при определении ряда элементов, в частности хлора в почвах, вследствие матричных эффектов. С другой стороны, при геохимических поисках важно определять содержание натрия и хлора в почвах поскольку их высокое содержание может кардинально изменять физико-химические характеристики, ухудшать показатель биопродуктивности и в целом приводить к деградации почв. Фтор является токсичным элементом, и оценка его содержания в почвах является важной задачей. Для решения подобных задач в последние годы появились портативные приборы для лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС), в которой мощное лазерное излучение используется для отбора пробы, а образующаяся плазма является как источником возбуждения, так и источником аналитического сигнала для определения элементов от водорода до урана. Однако, серьезной проблемой эмиссионного атомного анализа и, в частности, ЛИЭС является наличие спектральных помех мешающих элементов, что не позволяет достичь необходимой чувствительности и правильности анализа.

Для увеличения чувствительности определения галогенов предложено использовать молекулярную эмиссию двухатомных молекул в плазме, а для уменьшения влияния спектральных помех – математические алгоритмы для разделения перекрывающихся сигналов. Наиболее ценным представляется, что предложенные подходы не требуют каких-либо модификаций прибора. Соответственно, целью данной работы являлась оценка возможности экспресс определения натрия и хлора в почвах, а также фтора в апатитах с использованием многомерной регрессии на главных компонентах (МГК) для количественного анализа. Для построения многомерных градуировок предложено использовать диапазоны: 590–610 нм, содержащий полосы CaCl; спектр вблизи 330 нм для определения натрия и 529–540 нм для определения фтора по молекулярным полосам CaF. Для проверки правильности многомерной модели использовали метод leave one out кросс-валидации. Проведено сравнение результатов МГК регрессии с результатами одномерной классической регрессии (определение по градуировочному графику). Показано, что использование молекулярной эмиссии в сочетании с МГК позволяет определять Cl и F на уровне их среднего содержания в исследуемых образцах почв и апатитов. Выбор линии натрия, мало подверженной самопоглощению, позволил устранить систематическую погрешность при его определении по резонансным линиям вблизи 589 нм.





**Получение летучих дериватов с применением ортоэфира для анализа  
алкилбензолсульфонатов натрия**  
**Чиндявская А.Н.<sup>1,2</sup>, Никонова А.А.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: [chindiavskaia\\_anna@mail.ru](mailto:chindiavskaia_anna@mail.ru)

Ортоэфиры — сложные эфиры термодинамически нестабильных ортокарбоновых кислот. Высокая реакционная способность ортоэфиров используется в реакциях C-, S- и N-алкилирования спиртов [1], карбоновых кислот [1], ароматических аминов [1], гетероциклических соединений [1], линейных сульфокислот с небольшой молекулярной массой ( $M_r = 96$ ) и ароматических метил- и гидроксизамещенных кислот ( $M_r \leq 228$ ) [1, 2].

Синтетические сульфокислоты с небольшой массой применяются в промышленном синтезе красителей, лекарств. Линейные и алкилированные ароматические сульфокислоты с длиной алкильной цепи  $\geq 8$  атомов углерода ( $M_r \geq 284$ ) используют в синтезе анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ). Среди них наиболее распространены алкилбензолсульфонаты натрия (АБС). Аналитическое определение АПАВ в окружающей среде осложнено дифильностью молекул – одновременно высокой растворимостью в воде (250 г/л) и способностью к сорбции. Анализ АБС в форме алкилированных производных сульфокислот наиболее селективен [3].

Алкилированные производные сульфокислот (например, метиловый эфир метансульфокислоты) также применяют в медицине. Для алкилирования сульфокислот наилучшим реагентом считается высокотоксичный диазометан. Известны реагенты  $[N(C_4H_9)]^+[SO_3OH]^-$ ,  $[(CH_3)_3S]^+$ ,  $[Ar(CH_3)_2S]^+$ ,  $(CH_3CO)_2O$ , БСТФА,  $IMe$ ,  $(CH_3)_3SiCl$ . Использование их трудоемко и дает невысокий выход продукта. Алкилирование сульфокислот с небольшой молекулярной массой ( $M_r \geq 96-228$ ) с использованием ортоэфира обеспечивает выход от 43% (для метансульфокислоты,  $M_r = 96$ ) до 99 % (для метилбензолсульфокислоты,  $M_r = 96$ ). Реакция проходит в течении 0.5–14 ч.

В данной работе мы предлагаем простой способ получения метиловых эфиров длинноцепочечных линейных алкилбензолсульфокислот. В качестве субстрата нами взяты натриевые соли алкилбензолсульфокислот (ГСО 8578-2004 состава натрия алкилбензолсульфонат с длиной цепи C10–C13,  $M_r$  312–354). Метилирование проводили триметилортоформиатом в присутствии трифторуксусной кислоты (99.5 %, вода < 0.05 %) с экстракцией метиловых эфиров в метанол, *n*-гексан либо тетрахлористый углерод. Длительность реакции 20 минут при комнатной температуре. Выход  $100 \pm 8\%$  оценен с помощью метода ВЭЖХ. Подход конвертации стандартной смеси нелетучих алкилбензолсульфонатов натрия в летучие метиловые эфиры алкилбензолсульфокислот предполагается перенести на загрязненные алкилбензолсульфонатами природные объекты, такие как вода, почвы, снег, донные осадки, биологические объекты, сточные воды и использовать для анализа данных токсикантов в системе экологического мониторинга.

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и ВО РФ № 0279-2021-0005 «Исследование трансформации водоемов и водотоков Восточной Сибири...» с использованием оборудования ЦКП Лимнологического института СО РАН.

### Литература

1. Khademi Z., Nikoofar K. Applications of alkyl orthoesters as valuable substrates in organic transformations, focusing on reaction media // RSC Advances. 2020. Vol. 10. 30314–30397.
2. Padmapriya A.A., Just G., Lewis N.G. A New Method for the Esterification of Sulphonic Acids // Synthetic. Communications. 1985. Vol. 15. Issue 12. 1057–106.
3. Akyüz M. Ion-pair extraction and GC-MS determination of linear alkylbenzene sulphonates in aqueous environmental samples // Talanta. 2007. Vol. 71. 471–478.





## Определение бериллия методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде *in situ*

Шаринова Э.Р., Мартынов Л.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [sharipova-elina02@mail.ru](mailto:sharipova-elina02@mail.ru)

Бериллий и его соединения характеризуются высокой токсичностью. Поэтому необходимо контролировать содержание бериллия в объектах окружающей среды с помощью недорогих, чувствительных и эффективных методов.

Электрохимические (инверсионные) методы позволяют проводить определение бериллия в следовых количествах. Одним из таких методов является адсорбционная инверсионная вольтамперометрия (АДИВА), основанная на концентрировании бериллия в виде комплекса с реагентом, адсорбируемого на поверхности электрода. В качестве подходящего адсорбционного реагента был выбран торон-І, селективно образующий комплекс с бериллием и успешно применяющийся ранее при его спектрофотометрическом определении [1].

Целью настоящей работы являлась разработка методики определения следовых количеств бериллия методом АДИВА на ртутно-пленочном электроде (РПЭ).

Измерения проводились на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» с использованием вращающегося стеклоуглеродного дискового электрода с нанесенной *in situ* в 0,1 М аммонийном буфере ртутной пленкой (рН 9.3;  $E_{\text{нак}} = -0.8$  В;  $t_{\text{нак}} = 900$  сек). В качестве альтернативы предложено использование комбинированного датчика типа «3 в 1». За счет сохранения поляризации на поверхности рабочего электрода датчика возможна замена растворителя без размыкания цепи, что позволяет проводить отдельные электрохимические стадии в растворах известного состава при оптимальных условиях, при этом исключая влияние примесей и повышая воспроизводимость [2].

Для проведения инверсионных измерений были подобраны оптимальные параметры, при которых достигается наилучшая чувствительность. Наибольший аналитический отклик комплекса бериллия с тороном-І был получен при использовании аммонийного буфера: рН = 9.3,  $E_{\text{нак}} = +100$  мВ,  $t_{\text{нак}} = 90$  сек,  $E_{\text{плка}} = -575$  мВ.

При подобранных условиях были измерены стандартные растворы, построена градуировка и определены метрологические характеристики предложенного способа (Табл. 1).

Методика характеризуется высокой чувствительностью, универсальностью и селективностью. Предложенный способ был успешно применен для определения бериллия в модельных растворах и в водопроводной воде.

Таблица 1. Метрологические характеристики

Лин. диапазон концентраций, мкг/л	$R^2$	$S_r$ , % ( $P = 0.95$ , $n = 9$ )	Уравнение регрессии $I = a \cdot C_{\text{Be}^{2+}} + b$		LOD, мкг/л
			a, $\mu\text{A} \cdot \text{mV}/\text{M}$	b, $\mu\text{A} \cdot \text{mV}$	
18.0–72.0	0.996	4.48	$6.8 \cdot 10^7$	343.4	4.05

### Литература

1. Einga H., Ishii H. Complex formation of beryllium (II) with thorin: reinvestigation and an improved spectrophotometric determination of beryllium // *Anal. Chim. Acta*. 1971. № 1 (54). P. 113–120.
2. Мартынов Л.Ю., Зайцев Н.К., Поклоннов В.Д. Достижения инверсионного вольтамперометрического анализа с применением систем замены раствора электролита // *Вестник РАЕН*. 2020. Т. 20. № 4. С. 6–11.





## Исследование полиморфизма лекарственных препаратов стрептоцид и индометацин

Шачнева К.С.<sup>1</sup>, Баранова Н.В.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Тверской государственный университет,

химико-технологический факультет, Тверь, Россия

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: [kristiana.shachneva.98@gmail.com](mailto:kristiana.shachneva.98@gmail.com)

Одним из самых значимых факторов, определяющих активность лекарственных веществ, является полиморфизм. Полиморфные изменения могут явиться причиной быстрой инактивации лекарственных веществ, а также смены физических показателей готовых лекарственных средств и химической несовместимости ингредиентов в лекарственной форме.

В качестве объекта исследования были выбраны антибактериальный и противовоспалительный препараты стрептоцид и индометацин. ИК-спектроскопический анализ проводился на спектрофотометре ALPHA (Bruker) в области 400–4000 см<sup>-1</sup>.

В полученных ИК-спектрах стрептоцида можно выделить характеристические полосы поглощения:  $\nu$ -NH<sub>2</sub> амидной группы 3500–3300 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  1690–1630 см<sup>-1</sup>, 1620–1590 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ -Ar-NH<sub>2</sub> аминогруппы 3500–3300 см<sup>-1</sup>, 1360–1000 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  1650–1500 см<sup>-1</sup>, 900–650 см<sup>-1</sup>;  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$ -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> сульфамидной группы 1370–1300 см<sup>-1</sup>, 1180–1140 см<sup>-1</sup>, 1060–1040 см<sup>-1</sup>;  $\nu$  ароматического кольца 3080–3030 см<sup>-1</sup>, 1525–1475 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  1225–1175 см<sup>-1</sup>, 1125–1090 см<sup>-1</sup>, 860–800 см<sup>-1</sup>. Смещения полос поглощения в деформационных и валентных колебаниях не наблюдались.

В полученных ИК-спектрах индометацина можно выделить характеристические полосы поглощения:  $\nu$ -CH<sub>3</sub> метильной группы 2975–2950 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  1480–1300 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ -CH<sub>2</sub> метиленовой группы 2885–2860 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  750–720 см<sup>-1</sup>;  $\delta$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Cl хлорбензоильной группы 750–700 см<sup>-1</sup>;  $\nu$  и  $\delta$  ароматического кольца 3080–3030 см<sup>-1</sup>, 1625–1575 см<sup>-1</sup>, 1525–1475 см<sup>-1</sup>, 1465–1440 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  1225–1175 см<sup>-1</sup>, 1125–1090 см<sup>-1</sup>, 1070–1000 см<sup>-1</sup>, 860–800 см<sup>-1</sup>;  $\nu$  Индолил-R индолильной группы 1565–1500 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ -R-O-R'-оксигруппы 1270–1230 см<sup>-1</sup>, 1075–1020 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ -COOH карбоксильной группы 1715–1680 см<sup>-1</sup>, 3300–2500 см<sup>-1</sup>, 3550–3450 см<sup>-1</sup> и  $\delta$  1420–1100 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ >C=O карбонильной группы 1900–1580 см<sup>-1</sup>. Смещения полос поглощения наблюдались в валентных колебаниях карбоксильной и карбонильной группах.

Были получены кристаллы лекарственных веществ различных модификаций и форм в результате перекристаллизации стрептоцида из воды и этилового спирта. Полученные полиморфные модификации анализировали ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах стрептоцида, полученного перекристаллизацией из спирта, наблюдалось смещение в деформационных колебаниях аминогруппы на 37–41 единиц и в валентных колебаниях сульфамидной группы на 16–18 единиц волновых чисел [1].

Изменения в ИК-спектр индометацина с бромидом калия указывают на то, что в данных условиях происходит ослабление системы водородных связей или образование новых (о чем свидетельствует высокочастотный сдвиг полос поглощения карбоксильной и карбонильной группах).

### Литература

1. Селезнев Н.Г. Биофармацевтические аспекты полиморфизма сульфаниламида в лекарственных формах/Наука молодых – Рязань: РязГМУ, 2016.– 1-5 с.





**Закономерности удерживания органических веществ  
на гидрофильных сорбентах на основе 3-аминопропилсиликагеля**

**Шемякина А.О.**

*Аспирант 1 г/о*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [a.o.shemyakina@yandex.ru](mailto:a.o.shemyakina@yandex.ru)*

Одной из удобных матриц для создания неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии является 3-аминопропилсиликагель [1]. Получение новых функциональных слоёв обеспечивается реакционной способностью первичной аминогруппы. Исходная аминофаза характеризуется высокой гидрофильностью ( $\log P$  (пропиламин) = 0.55, рассчитано в ACD/Labs 12.01) и анионообменной селективностью за счёт наличия протонированных аминогрупп в определённом диапазоне рН ( $pK_a = 10.9$ ). В водно-органической среде подвижной фазы происходит смещение кислотно-основных равновесий и, как следствие, снижение силы кислот и оснований на несколько единиц  $pK_a$  [2], что может приводить к существенному снижению анионообменных свойств сорбентов при высоких рН. Сорбенты, полученные на основе 3-аминопропилсиликагеля, также обладают анионообменными свойствами за счёт остаточных немодифицированных аминогрупп матрицы. Наличие ионообменных центров приводит к реализации электростатических взаимодействий между неподвижной фазой и заряженными аналитами, что существенно влияет на удерживание, эффективность и селективность разделения.

В рамках данной работы интересным представлялось проследить за изменением удерживания органических соединений разных классов при переходе от 3-аминопропилсиликагеля к сорбентам, содержащим амидные группы, полученным по реакции Уги (размеры колонок 100×3 мм). Было изучено изменение ионообменных свойств сорбентов на основе 3-аминопропилсиликагеля при варьировании условий хроматографического эксперимента – рН, концентрации буферного раствора, доли водной части в подвижной фазе и температуры колонки.

На основе предложенных параметров для характеристики ионообменных свойств сорбентов было показано снижение анионообменной селективности при увеличении концентрации буферного раствора и рН подвижной фазы, а также при снижении температуры колонки. Изменение доли водной части в элюенте на 10 об.% не приводило к существенным изменениям. Сопоставление вклада ионного обмена для исходного 3-аминопропилсиликагеля и модифицированного с использованием ацетона, гликолевой кислоты и 2-морфолиноэтилизоцианида показало уменьшение доли ионного обмена в удерживании ксантина при подвижной фазе, содержащей 10 об.% аммонийно-ацетатного буферного раствора с рН 4.7. Аналогичное изменение было показано для сорбента, полученного с диэтилизоцианометилфосфонатом в реакции Уги, на примере удерживания положительно заряженного тиамина. Таким образом, при модифицировании 3-аминопропилсиликагеля часть аминогрупп сохраняется и определяет анионообменные свойства сорбентов, выраженные в меньшей степени.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

#### **Литература**

1. Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О., Крыжановская Д.С., Шпигун О.А., Чернобровкина А.В. Сравнение свойств 3-аминопропилсиликагеля с различным содержанием азота в режиме гидрофильной хроматографии. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 3. С. 245–255.
2. Alvarez-Segura T., Subirats X., Rosés M. Retention-pH profiles of acids and bases in hydrophilic interaction liquid chromatography // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1050. P. 176–184.





## Оценка некоторых метрологических характеристик при количественном анализе благородных металлов в твердом концентрате методом РФА-ПВО

Шигапов И.В.<sup>1,2</sup>, Максимова Ю. А.<sup>1,2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Геологический институт РАН, Москва, Москва, Россия

E-mail: [weeertop@gmail.com](mailto:weeertop@gmail.com)

Рентгенофлуорисцентный анализ с полным внешним отражением (РФА-ПВО) – это современный, быстрый, многоэлементный метод анализа, являющийся развитием метода РФА. Одним из главных преимуществ данного метода является малое количество образца (1–10 мкл в виде суспензии или раствора), необходимое для проведения анализа. Некоторые исследователи полагают, что использование такой малой аликвоты в методе РФА-ПВО может приводить к существенным погрешностям при количественном анализе (плохая воспроизводимость, высокое СКО).

При определении содержания благородных металлов в низких концентрациях метод РФА-ПВО позволяет проводить анализ сорбционных концентратов напрямую в виде суспензии, то есть без перевода аналитов обратно в жидкую фазу с помощью десорбции или разложения сорбента. На сегодняшний день нами была разработана процедура одновременного определения Os, Ir, Pt и Au в пиридиниевых сорбционных концентратах с содержаниями аналитов, отличающимися на 1-2 порядка, методом РФА-ПВО по La линиям [1].

Целью данной работы является определение характеристик воспроизводимости нанесения суспензии сорбента при анализе благородных металлов в твердом концентрате методом РФА-ПВО. Планируется сравнить характеристики воспроизводимости при нанесении разного объема суспензии (1, 2 и 5 мкл) из сорбционного концентрата с разным содержанием Pt, при ручном или механическом встряхивании, а так же при нанесении суспензии разными операторами.

Сорбцию Os, Ir, Pt и Au проводили в динамических условиях с использованием микро-колонки (масса сухого сорбента 25 мг). Сорбционный концентрат высушивали, измельчали и готовили три параллельных суспензии (по 5 мг сорбента на каждую).

*В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.*

### Литература

1. Yulia A. Maksimova, Alexander S. Dubenskiy, Andrey V. Garmash, Galina V. Pashkova, Ilya V. Shigapov, Irina F. Seregina, Lyudmila A. Pavlova, Pavel Yu. Sharanov, Mikhail A. Bolshov. Simultaneous determination of Os, Ir, Pt and Au in sorbent phases by total reflection X-ray fluorescence //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2022. – V. 196. – P. 106521. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106521>.



**“Зелёные” реагенты в экстракционном обессеривании сырых нефтей****Шнайдер М.Э.<sup>1</sup>, Катасонова О.Н.<sup>1</sup>, Шишов А.Ю.<sup>2</sup>***младший научный сотрудник*<sup>1</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [maria.schneib@gmail.com](mailto:maria.schneib@gmail.com)*

Соединения серы относятся к нежелательным компонентам сырой нефти, с ними связаны ряд экологических (загрязнение воздуха, кислотные дожди), транспортных (коррозия оборудования) и эксплуатационных (отравление катализаторов) проблем. Сера в нефти представлена в виде различных соединений: меркаптаны, сероводород, сульфиды, дисульфиды, производные тиофена и т.д.

В настоящее время для обессеривания нефтяного сырья используют метод гидродесульфуризации, который требует жестких условий проведения процесса (> 573 К, > 3 МПа) с использованием больших объемов водорода, тем самым приводя к высоким энерго- и финансовым затратам. Кроме того, удаление ароматических сероогранических соединений (бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи) методом гидрообессеривания затруднено, технологически и экономически невыгодно. Ужесточение нормативных требований к содержанию серы в топливных фракциях и несостоятельность процесса гидрообессеривания по отношению к ароматической сере дало толчок к развитию альтернативных методов извлечения соединений серы из нефтяного сырья, одним из которых является экстракционный метод. Экстракция характеризуется мягкими условиями проведения процесса, простой реализацией, возможностью получения концентратов индивидуальных соединений серы для производства ряда продуктов (лекарств, красок, удобрений и т.д.).

В стандартных методиках контроля качества нефтей и нефтепродуктов ароматические соединения серы относятся к группе “остаточная сера” из-за трудностей их извлечения и определения аналитическими методами с учетом сложной матрицы. Традиционные органические экстрагенты, такие как диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид и другие являются токсичными, летучими и представляют серьезную угрозу для окружающей среды, характеризуются высокими значениями взаимной растворимости, что приводит к потерям как экстрагента, так и ценных углеводородов. В связи с этим возник интерес к разработке экологически чистых и эффективных экстрагентов для решения задачи по извлечению соединений серы из нефти и нефтепродуктов.

В последнее десятилетие применение глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) для обессеривания нефти и нефтепродуктов привлекает внимание благодаря их уникальным характеристикам, таким как низкие летучесть и воспламеняемость, термостабильность, экологичность, биоразлагаемость, простота синтеза, огромное разнообразие компонентов и их вариаций, позволяющих создавать новые экстрагенты с разными физико-химическими свойствами, эффективностью и селективностью.

В настоящем исследовании процесс экстракционной десульфуризации проводили на реальных образцах сырых сернистых и высокосернистых нефтей, включая тяжелое и битуминозные сырье. Были исследованы ГЭР на основе холин хлорида и тетрабутиламмоний хлорида в качестве акцепторов водородной связи и различных по природе доноров водородной связи. Показано, что при оптимальных условиях за одну стадию экстракции в статических условиях степень извлечения бензотиофенов и дибензотиофенов из нефти может достигать свыше 50 %. Оптимизация экстракционного обессеривания осуществлялась в приборах оригинальной конструкции – планетарных центрифугах, позволяющих проводить многоступенчатую экстракцию в динамическом режиме.



## Новые потенциметрические сенсоры для определения сульфата

Юргенсон Н.А.<sup>1</sup>, Кирсанов Д.О.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Университет ИТМО, центр химической инженерии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [n.iurgenson@gmail.com](mailto:n.iurgenson@gmail.com)

Сульфат-анион — один из главных компонентов химического состава природных вод, находящийся в относительно больших количествах практически во всех естественных водоемах. Сульфат поступает в водоемы из множества природных источников, однако в последнее время наблюдается повышение уровня сульфата в водоемах по всему миру вследствие деятельности человека [1]. Превышение ПДК или фоновое значение содержания сульфата в природной воде может свидетельствовать как о локальных промышленных выбросах и сбросах, так и о глобальных изменениях в биосфере [1]. Стандартные методы определения концентрации сульфата в воде, титриметрия и турбидиметрия [2], достаточно трудоемки и долги в исполнении. Ионоселективные электроды (ИСЭ), давно зарекомендовавшие себя как удобные и недорогие инструменты, могут значительно ускорить и упростить рутинный анализ в экологическом мониторинге природных вод.

Разработка ИСЭ на липофильные ионы (сульфаты, фосфаты и т. д.) сложна, так как липофильные ионы имеют низкое сродство к неполярной фазе мембраны [3]. В нашей работе мы предложили новые формулы ионофоров на сульфат-анион, являющиеся модификацией коммерчески-доступного ионофора на сульфат, и проверили характеристики ИСЭ на их основе. В данной работе были определены такие характеристики новых сенсоров как чувствительность к сульфат-аниону, селективность относительно распространенных в реальных водных средах липофильных анионов (согласно ряду Гофмейстера), предел обнаружения сульфат-аниона, а также был сделан вывод о применимости предложенных ионофоров для потенциметрического исследования содержания сульфата в природных водах. В докладе будут представлены результаты исследования.

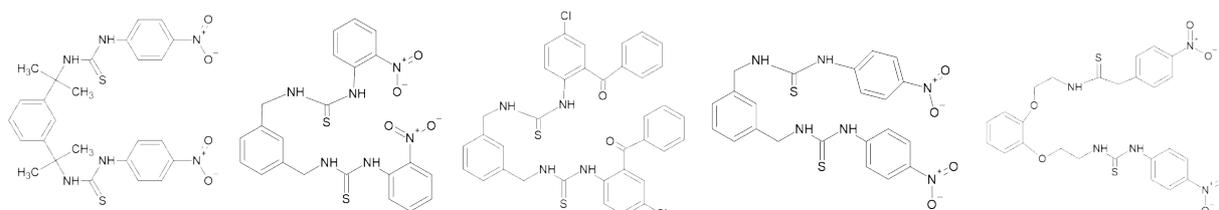


Рис. 1. Структурные формулы новых ионофоров

### Литература

1. Zak D. et al. Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation //Earth-Science Reviews. – 2021. – Т. 212. – С. 103446.
2. ГОСТ 31940-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов – М.: Стандартинформ, 2019. – 19 с.
3. Михельсон К. Н., Пешкова М. А. Химические сенсоры на основе ионофоров: достижения и перспективы //Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – №. 6. – С. 555-578.



**Бесконтактное устройство для химического анализа  
на основе высокочастотной катушки индуктивности  
Юскина Е.А.**

*Студент, 1 курса магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [yuskina.k@yandex.ru](mailto:yuskina.k@yandex.ru)*

Одним из популярных современных направлений исследований в области химических сенсоров является разработка простых и недорогих устройств, которые позволяли бы получать информацию о химическом составе анализируемых сред без физического контакта чувствительных элементов сенсора с образцом. Однако создание подобных устройств является довольно сложной задачей, поскольку неизбежной платой за упрощение и удешевление является ухудшение метрологических характеристик сенсоров (увеличение пределов обнаружения, снижение чувствительности и селективности, уменьшение времени жизни и увеличение погрешностей). Актуальной является задача разработки сенсорных устройств не за счет упрощения конструкций самих приборов, а посредством использования новых подходов к генерации и обработке аналитических сигналов, ранее не применявшихся в устройствах для химического анализа. Технически наиболее простым способом, обеспечивающим бесконтактный анализ, являются высокочастотные бесконтактные измерения проводимости, которые широко изучались в середине XX века.

Для практической реализации такого режима измерений образец в сосуде помещался внутри катушки индуктивности, при этом он становился сердечником индуктора, так изменялись свойства электрического сигнала, проходящего сквозь катушку. Далее, приемник регистрировал эти изменения, зависящие сложным образом от проводимости образца, диэлектрической проницаемости, магнитных свойств и ёмкостных характеристик. По этой причине такой режим плохо подходил для точных измерений проводимости и использовался только для кондуктометрического титрования. Тем не менее, при обработке подобных спектров методами хемометрики из-за сложной зависимости аналитического сигнала от свойств образца можно получать большой объем химической информации об образце.

Наши предварительные исследования показали [1], что устройство, реализующее описанные принципы, способно количественно определять неорганические соли в диапазоне концентрация примерно от  $10^{-3}$ М до  $10^{-1}$ М, проводить оценку полярности органических растворителей, а также может быть использовано для анализа реальных объектов. В настоящем докладе будут представлены результаты новых исследований предложенного сенсорного устройства в сложных многокомпонентных растворах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №23-23-00114.*

**Литература**

1. Yuskina E., Makarov N., Khaydukova M., Filatenkova T., Shamova O., Semenov V., Panchuk V., Kirsanov D. A Simple Contactless High-Frequency Electromagnetic Sensor: Proof of Concept// Anal. Chem. 2022. Vol. 94 (35). P. 11978-11982.





## ПОДСЕКЦИЯ

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Рассматривает работы по следующим направлениям:**

- новые стратегии синтеза полимеров с заданными свойствами и их химическая модификация,
- функциональные полимерные материалы: плёнки, волокна, смеси и композиты,
- физико-химическое поведение систем на основе полимеров и многозарядных частиц различной химической природы,
- функциональные полимерные материалы для медицины и биотехнологии, биodeградируемые полимеры, нанобиокомпозиты,
- свойства растворов и расплавов полимеров, полимерных гелей,
- компьютерное моделирование полимерных систем.

**Жюри:**

Ефимова Анна Александровна, *к.х.н., доц. (председатель)*

Беркович Анна Константиновна, *к.х.н., с.н.с. (секретарь)*

Черникова Елена Вячеславовна, *д.х.н., проф. РАН*

Заремский Михаил Юрьевич, *д.х.н., в.н.с.*

Мелик-Нубаров Николай Сергеевич, *д.х.н., в.н.с.*

Сыбачин Андрей Владимирович, *к.х.н., доц.*

Ужинова Любовь Дмитриевна, *к.х.н., доц.*

Большакова Анастасия Владимировна, *к.х.н., с.н.с.*

Ефимов Александр Валерьевич, *к.х.н., с.н.с.*

Ярышева Лариса Михайловна, *к.х.н., с.н.с.*

Панова Татьяна Викторовна, *к.х.н., н.с.*

Марианна Зауровна Беканова, *к.х.н., м.н.с.*

Бугаков Мирон Александрович, *к.х.н., м.н.с.*

Баленко Николай Витальевич, *к.х.н., инж.*





**Мультифункциональные биodeградируемые контейнеры  
на основе противоположно заряженных липосом**

*Абрамова Т.А., Ефимова А.А.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

В последние десятилетия сферические бислойные липидные везикулы (липосомы) активно используются в качестве контейнеров для доставки и контролируемого высвобождения биологически активных веществ. Для лечения ряда тяжелых заболеваний необходимо проведение комплексной терапии с участием двух и более лекарств. Имобилизация заполненных лекарством липосом на поверхности биodeградируемого носителя позволяет усиливать терапевтическое действие препаратов и открывает пути к получению многофункциональных лекарственных композиций с учетом особенностей лечения конкретного пациента.

В данной работе в качестве центрального ядра мультилипосомальной конструкции использованы катионные липосомы. Катионные липосомы формировали из электронейтрального фосфатидилхолина или дипальмитоилфосфатидилхолина и положительно заряженного диолеилтриметиламмония пропана или дилауридиметиламмония бромида, катионные- из фосфатидилхолина или дипальмитоилфосфатидилхолина и отрицательно заряженного кардиолипина. Для предотвращения слияния мембран и преждевременного высвобождения заключенного во внутренний объем вещества, липосомы были модифицированы полиэтиленоксидом. Получены комплексы анионных липосом с катионными, изучены состав комплексов и их устойчивость в водно-солевых средах. Установлено, что липидные мембраны сохраняют свою целостность при контакте друг с другом. Проведена оценка степени связывания анионных липосом, в том числе несущих инкапсулированные вещества, с противоположно заряженными липосомами-носителями. Показано, что мультилипосомальные комплексы являются биodeградируемыми и подвергаются деструкции под действием ферментов до фрагментов нанометрового размера.

Полученные в ходе работы результаты позволяют расширить круг объектов, которые могут быть использованы для деликатной имобилизации липосом, и являются важными для разработки средств доставки комплекса лекарственных препаратов для персонализированной медицины.





## Получение и исследование биоразлагаемых полимерных покрытий для пролонгированного высвобождения паклитаксела

Азаркевич П.Н.<sup>1,2</sup>, Седуш Н.Г.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

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

Внедрение новых биоразлагаемых полимерных покрытий для пролонгированного высвобождения лекарств способно повысить эффективность лечения локализованных патологий. Подобные покрытия повышают биосовместимость эндопротеза и оказывают фармакологическое воздействие непосредственно в очаге патологии, что снижает общее токсикологическое воздействие на организм в отличие от классической медикаментозной терапии. Свойства покрытия зависят не только от выбранного материала, но и от технологии его нанесения.

Целью данной работы является получение полимерных покрытий с заданными параметрами и исследование кинетики высвобождения лекарственного агента из них.

В качестве материала для покрытий были выбраны: поли(D,L-лактид) с разной молекулярной массой, а также сополимер D,L-лактида с гликолидом 50 : 50.

Таблица 1. Основные характеристики полимеров

Полимер	Mw, кДа	Mn, кДа	Tg, °C
поли(D,L-лактид)	280	110	54
поли(D,L-лактид)	16	7	41
поли(D,L-лактид-со-гликолид) 50:50	36	18	51

Полимерные покрытия наносили на нихромовые стержни методом погружения в раствор ацетонитрила, содержащий полимер и лекарственный препарат паклитаксел в массовом соотношении 100 : 5, что эквивалентно 4.76 масс.% паклитаксела. Для получения покрытий с различной толщиной изменяли концентрацию раствора и количество погружений. Удаление остаточного растворителя проводили под вакуумом при комнатной температуре на протяжении 20 часов и более. Для изучения высвобождения лекарства стержни были помещены в фосфатный буфер (pH = 7.5) при температуре 37 °C. Содержание паклитаксела в полимерном покрытии было определено при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и составило  $4.71 \pm 0.3$  масс.%. Толщину покрытий определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также путем взвешивания образцов с помощью формулы:

$$z = \frac{m}{\rho d \pi l} \quad (1)$$

где,  $z$  — толщина покрытия,  $m$  — масса покрытия,  $\rho$  — плотность полимера ( $1.15 \text{ г/см}^3$ ),  $d$  — диаметр стержня (0.44 мм),  $l$  — длина покрытия.

Таким образом, получены покрытия на основе полимеров лактида с различным составом и молекулярной массой. В зависимости от условий получения толщина покрытий варьировалась от 3 до 98 мкм. Показано влияние параметров покрытия на кинетику высвобождения паклитаксела.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИСПМ РАН (тема FFSM-2022-0003)





## Эксплуатационные характеристики растворяемых чувствительных к давлению клеев на основе сополимеров бутилакрилата и метилметакрилата

Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.

Студент, 2 курса магистратуры

МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

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

Чувствительные к давлению клеи (ЧДК) представляют собой полимерные клеи, обладающие постоянной липкостью и мгновенно склеивающиеся легким нажатием на субстрат [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Наибольшую популярность получили ЧДК на основе (мет)акрилатов, которые в основном состоят из сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот. Благодаря своим свойствам, акрилатные ЧДК не требуют введения дополнительных компонентов, повышающих липкость. Кроме того, такие ЧДК обладают превосходными физико-механическими характеристиками [2]. Химический состав, строение и молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяют большинство свойств ЧДК. Эфиры акриловой кислоты с длинными алкильными заместителями и низкой температурой стеклования (например БА) придают липкие свойства, а эфиры метакриловой кислоты с высокими температурами стеклования (например ММА) прочность клеевого соединения на сдвиг.

Сополимеры бутилакрилата (БА) с метилметакрилатом (ММА) получали растворной полимеризацией в этилацетате при температуре 70 °С по классическому свободно-радикальному механизму и по механизму обратимой передачи цепи в условиях присоединения-фрагментации.

Показано, что увеличение концентрации ММА от 0 до 30 масс.% в случае классической свободно-радикальной сополимеризации с БА в этилацетате приводит к уменьшению PDI полимера от 4.9 до 2.5. В случае ОПЦ полимеризации увеличение количества ММА приводит, наоборот, к росту PDI от 1.4 до 1.9. При этом сополимеры, полученные ОПЦ полимеризацией имеют меньшее значение PDI. Значение среднечисленной ММ для сополимеров была близка и составляла от 35 до 55 кДа.

Увеличение содержания ММА с 0 до 30 масс.% в сополимере приводит к увеличению температуры стеклования на 10–15 °С на каждые 10 масс.% ММА. Для сополимеров, полученных ОПЦ сополимеризацией характерен более узкий интервал стеклования, особенно при повышенном содержании ММА.

На следующем этапе работы изучали эксплуатационные характеристики растворяемых ЧДК. Обнаружено, что увеличение содержания БА в сополимере увеличивает значения липкости и прочности при отслаивании. Увеличение ММА увеличивает прочность при сдвиге. Обнаружено, что сополимеры БА с ММА с более узким ММР обладают более высокими значениями липкости. Тем не менее, ЧДК, полученные классической радикальной сополимеризацией, имеют более высокие показатели прочности при отслаивании, и более широкое ММР благоприятно влияет на значения прочности при сдвиге.

### Литература

- ГОСТ 28780-2004. Клеи полимерные. Термины и определения. – Минск: БелГИСС, 2006. – 24 с.
- You R. Mechanical Properties of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Containing Functional Monomers / R. You, S.H. Lee, W.H. Park // Textile Science and Engineering. – 2016. – Vol. 5, № 53. – P. 347-353.



**Получение и исследование физико-химических свойств  
координационных полимеров на основе оксо-центрированных комплексов  
марганца смешанной валентности**

*Андреева А.В.<sup>1,2</sup>, Баймуратова Р.К.<sup>2</sup>*

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия*

*E-mail: [andreevaav13@yandex.ru](mailto:andreevaav13@yandex.ru)*

Полиядерные координационные полимеры (МОКП) парамагнитных ионов металлов, соединенных небольшими лигандами, например, азидо-, OH-, OR- и карбоксилатами (RCO<sup>2-</sup>), привлекают особое внимание для конструирования молекулярных магнитов. В частности, азид- и карбоксилат-ионы демонстрируют разнообразные мостиковые режимы и играют чрезвычайно важную роль в распределении магнитного обменного взаимодействия между парамагнитными ионами [1].

Целью научной работы было получение пористых координационных полимеров с использованием предсинтезированных неорганических строительных блоков типа Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub> с варьированием органического лиганда.

Осуществление синтеза целевых координационных полимеров было проведено с помощью обменных реакций монофункциональных лигандов в сформированном оксогидрокарбоксилатном блоке типа [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] на дикарбоксилатный (1,4-бензолдикарбоновой (ТФК), 2,6-нафталиндикарбоновой (НДКК), 2-аминотерефталевой (ТФК-NH<sub>2</sub>), итаконовой (ИТК), бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота (ТМК)) с формированием протяженной структуры. Строение и фазовая чистота полученных координационных полимеров была подтверждена результатами элементного и РФА анализа (рисунок 1б).

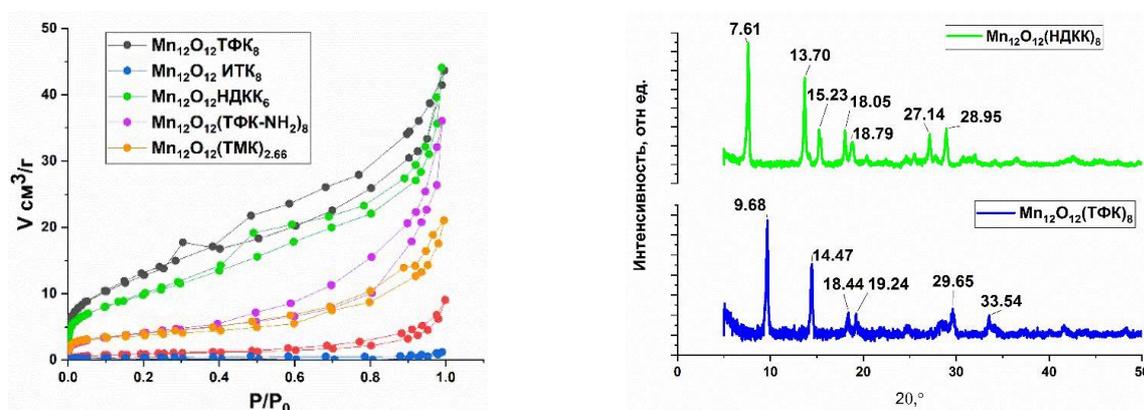


Рис.1. Изотермы десорбции азота полученных МОКП (а) и рентгенограммы (б)

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение магнитных свойств полученных координационных полимеров.

*Авторы выражают благодарность д.х.н. Джардималиевой Г.И., к.х.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182.*

### Литература

1. Mo Ashafaq, Mohd Khalid, Mukul Raizada. Crystal Engineering and Magnetostructural Properties of Newly Designed Azide-Acetate-Bridged Mn<sub>12</sub> Coordination Polymers // ACS, 2019.

**Биоразлагаемые сополимеры на основе L-лактида, гликолида и ε-капролактона:****синтез и свойства****Анохин Е.В., Седуш Н.Г.**

Аспирант, 1 год обучения

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, РоссияE-mail: [e.anohin@ispm.ru](mailto:e.anohin@ispm.ru)

Среди различных типов биоразлагаемых полимеров наиболее перспективными и универсальными являются полимеры на основе лактида и его сополимеры с гликолидом и ε-капролактоном. На их основе изготавливают такие изделия, как шовные нити, медицинские стенты, различные крепежные изделия для травматологии и ортопедии. Использование таких медицинских изделий не требует повторных хирургических вмешательств, поскольку они являются биоразлагаемыми, а продукты их деградации выводятся из организма человека в процессе метаболизма.

В зависимости от своих функций изделия на основе полимеров L-лактида должны обладать различными физико-механическими, теплофизическими свойствами и сроками биодegradации. Для синтеза сополимеров L-лактида (рис. 1) с заранее заданными свойствами и сроками биоразложения необходимо установить взаимосвязь между микроструктурой и свойствами материала. В свою очередь для проведения контролируемого синтеза необходимо исследовать кинетику и термодинамические параметры полимеризации L-лактида.

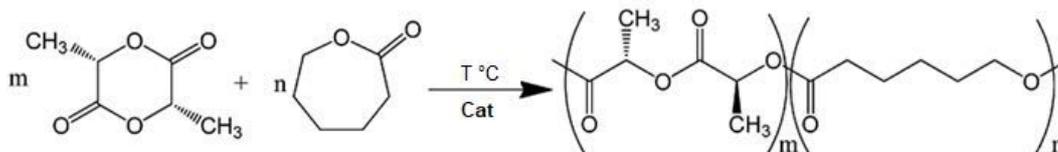


Рис. 1. Схема реакции сополимеризации L-лактида с ε-капролактоном

Основной целью работы является исследование кинетики и параметров гомо- и сополимеризации L-лактида с гликолидом и ε-капролактоном, синтез полимеров с регулируемыми молекулярными характеристиками, исследование их свойств и разработка методов получения биоразлагаемых материалов, перспективных для медицинского применения.

В результате была изучена кинетика сополимеризации L-лактида с ε-капролактоном в присутствии катализатора октоата олова (0.5 ммоль) и активатора 1,12 додекандиола (1 ммоль). При температуре 160 °С время достижения равновесной конверсии 96 % составило 15 ч. Сополимеры характеризуются мономодальным распределением и средневесовой молекулярной массой 100 кДа. Были синтезированы сополимеры L-лактида с ε-капролактоном с относительным составом 75 : 25 в присутствии различных катализаторов: октоата олова, субсалицилата висмута, ацетилацетоната циркония. Синтезирован поли(L-лактид-со-гликолид) с относительным составом 85 : 15 и молекулярной массой 200 кДа. Микроструктура и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров были определены методами <sup>1</sup>H ЯМР и ГПХ. Фактический мольный состав совпадал с расчетным. Теплофизические свойства были исследованы методами ДСК и ТГА. Показано, что температура стеклования увеличивается от –60 °С до 60 °С с увеличением содержания L-лактида в составе сополимера от 0 до 100 %.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИСПМ РАН (тема FF5M-2022-0003)



## Синтез биоразлагаемых полимеров на основе лактида с различными концевыми группами и регулируемой молекулярной массой

Атаманова А.А.<sup>1,2</sup>, Седуш Н.Г.<sup>2</sup>

Студентка, 2 курс магистратуры.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: [atamanova1aa@gmail.com](mailto:atamanova1aa@gmail.com)

Полилактид и его сополимеры широко используются в медицине для создания систем контролируемого высвобождения лекарств, клеточных носителей и имплантатов. Возможность инкапсулирования токсичных противоопухолевых препаратов в носители из полилактида позволяет избежать системной токсичности и направленно попадать в опухоль-мишень [1].

Свойства полимеров с низкой и средней молекулярной массой сильно зависят от природы концевых групп. Синтез полимеров с контролируемыми концевыми группами крайне важен для их применения в фармацевтике, поскольку от типа концевых групп зависит кинетика деградации и высвобождения действующего вещества. Функционализация и модификация макромолекул является актуальной задачей, поскольку позволяет контролировать деградацию, взаимодействие с наноразмерными частицами или ионами металлов [2].

Основной целью работы является изучение влияния различных активаторов на полимеризацию D,L-лактида и его сополимеризацию с гликолидом, получение материалов с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и концевыми группами, исследование влияния этих характеристик на свойства полученных материалов.

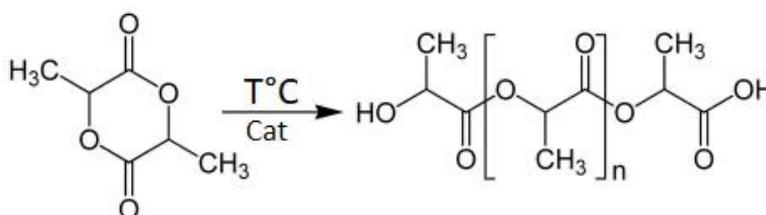


Рис. 1. Схема полимеризации лактида с раскрытием цикла

Было установлено влияние вида активатора (молочная кислота, вода, додеканол и 1,12-додекандиол) на полимеризацию лактида при температуре 160 °С и вид концевых групп в полимере. Структура и молекулярно-массовые характеристики были исследованы методами ГПХ и <sup>1</sup>H-ЯМР. Методом спектрофотометрии с использованием буферного раствора родамина 6G была рассчитана концентрация карбоксильных концевых групп. Показано, что путем изменения вида и концентрации активатора могут быть синтезированы полимеры с молекулярной массой, регулируемой в диапазоне от 5 до 127 кДа.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИСПИМ РАН (тема FFSM-2022-0003)

### Литература

1. Tyler, B. Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications / B. Tyler, D. Gullotti, A. Mangraviti, T. Utsuki, H. Brem // Advanced Drug Delivery Reviews- 2016.- Vol.107.- P. 163-175
2. Kost, B. The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials / B. Kost, M. Basko, M. Bednarek // Progress in Polymer Science- 2012. - Vol. 130.

**Биорезорбируемые нити для регенеративной медицины из формовочной композиции, включающей альгинат натрия и феруловую кислоту****Ахмедов М.М., Привалова Ю.И., Захарова В.А., Кильдеева Н.Р.***Студент, 1 курс магистратуры**Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия**E-mail: [akhmedov.mm.rgu@gmail.com](mailto:akhmedov.mm.rgu@gmail.com)*

В настоящее время как никогда важно развитие отечественной промышленности, а в особенности её медицинской отрасли, зависящей от поставок импортных искусственных шовных материалов. Индивидуальные шовные материалы обладают узкой специализацией ввиду различий в требованиях к материалу в зависимости от вида раны.

Широта ассортимента искусственных шовных материалов позволяет для каждого вида раны подобрать наиболее подходящую шовную нить. Рынок шовных нитей на сегодняшний день состоит из нескольких разновидностей материалов, обладающих различными эксплуатационными характеристиками. Шовные нити могут быть изготовлены из резорбируемых и нерезорбируемых в организме материалов.

Нити из стали, полипропилена, нейлона сохраняют постоянную прочность после имплантации, однако затем требуется их извлечение после заживления раны.

Нити из коллагена (кэтгута, хромированного кетгута), материала натурального происхождения, обладают способностью к биорезорбции, но могут провоцировать сильную иммунную реакцию организма.

Нити из синтетических полимеров — органических полиэфиров (полидиоксана, полиглекапрона, полигликолиевой кислоты, полимолочной кислоты, а также иные вещества и сополимеры) относят к категории специфичных шовных материалов, достаточно полно удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к материалам для лечения различных типов ран. При этом при использовании шовного материала из этих синтетических полимеров возможно воспаление близлежащих тканей из-за воздействия продуктов биоразложения — оксикислот (мономеров) на клетки организма. Полиэфир политриметиленкарбоната в процессе гидролиза выделяет слабую угольную кислоту, не приводящую к воспалению, однако его крупномасштабное производство предполагает использование опасных реактивов (фосгена) и соблюдение строгих требований по технике безопасности.

В настоящей работе была исследована возможность получения биорезорбируемых медицинских шовных нитей на основе сшитого альгината натрия — полисахарида, получаемого из бурых морских водорослей. В качестве объектов исследования были рассмотрены высоковязкие растворы натриевой соли альгиновой кислоты, различной концентрации, и использование различных сшивающих агентов как неорганической ( $\text{CaCl}_2$ ) так и органической природы (феруловая кислота). Из исследованных растворов были получены полимерные пленки и волокна.

Для получения нерастворимых в воде моноволокон был изучен процесс ионной сшивки раствора альгината натрия солями хлорида кальция, различной молярной концентрации. Изучено влияние условий формования и состава формовочного раствора на свойства полученных волокон. В состав формовочного раствора добавляли дополнительный сшивающий агент (феруловую кислоту).

Для полученных образцов пленок и волокон были определены физико-механические свойства, а также гигиенические и сорбционные характеристики. На основе полученных данных, установлены оптимальные рабочие концентрации, обеспечивающие получение изделий с необходимыми функциональными параметрами.

Биорезорбируемые нити из сшитого альгината натрия обладают необходимыми свойствами для потенциального использования в качестве шовного материала.





**Карбоксилсодержащее поверхностно-активное вещество  
на основе метакриловой кислоты и олигопропиленоксида**

**Бадикова А.Г.<sup>1,2</sup>, Курбатов В.Г.<sup>2,3</sup>, Пугачева Т.А.<sup>2</sup>, Перепелицина Е.О.<sup>2</sup>, Тарасов А.Е.<sup>2</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской*

*химии РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup>*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*

*E-mail: [badikovaag@my.msu.ru](mailto:badikovaag@my.msu.ru)*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в различных областях промышленности. Для многих областей применения желаемые свойства ПАВ могут значительно различаться. В свою очередь, свойства ПАВ определяются, в основном, их гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) – соотношением между гидрофильной и липофильной частями молекулы ПАВ. Благодаря варьированию ГЛБ за счет изменения структуры и длины липофильного фрагмента можно влиять на свойства получаемого ПАВ: растворимость в воде, поверхностную активность, критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [1].

Таким образом, цель работы состояла в получении олигомерных поверхностно-активных веществ на основе метакриловой кислоты (МАК) и реакционноспособного олигомера с разной длиной оксипропиленового фрагмента и исследовании их поверхностно-активных свойств.

В ходе проведенного исследования были получены три ПАВ путем радикальной сополимеризации МАК и реакционноспособного олигомера окиси пропилена (ОП), в качестве инициатора использовался 2,2-азобисизобутиронитрил. Среднечисловые ММ используемых для синтеза реакционноспособных олигомеров составляли 260, 340 и 680 дальтон. Были определены поверхностное натяжение растворов карбоксилсодержащих сополимеров с использованием различных нейтрализующих агентов. В качестве нейтрализующих агентов использовались триэтиламин, триэтаноламин и раствор аммиака. Показано, что наименьшее предельное значение поверхностного натяжения наблюдается при использовании в качестве нейтрализатора аммиака. Также следует отметить, что при нейтрализации полученных соединений триэтиламином и триэтаноламином не наблюдается ККМ вплоть до концентрации ПАВ 50 г/л. Установлено влияние ММ сополимера МАК и реакционноспособного олигомера ОП на поверхностную активность полученных ПАВ. Показано, что длина оксипропиленового фрагмента в боковой цепи, а также используемый нейтрализующий агент влияют на величину поверхностной активности сополимеров. При снижении ММ сополимера изменяется его гидрофильность, в свою очередь, изменение гидрофильности будет сказываться на растворимости сополимера, и как следствие, его поверхностной активности. Также была определена адсорбция полученных поверхностно-активных сополимеров.

*Работа выполнена в соответствии с Госзаданием № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0 и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.*

#### **Литература**

1. Surfactant science and technology / Myers D. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2020.



**Наноорганизация и химические реакции полимеров в конденсированном состоянии****Базарова В.Е., Соколова Л.В.***Студент, 1 курс магистратуры**МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия**E-mail: [BazarovaVE@yandex.ru](mailto:BazarovaVE@yandex.ru)*

Для описания поведения полимеров в релаксационных состояниях принято использовать модель Флори. Тем не менее, существуют экспериментальные данные, посвященные изучению полимеров, которые объяснить в рамках его теории не представляется возможным, поэтому исследователи вынуждены вводить понятие об упорядоченных образованиях флуктуационной природы, в частности, при сдвиговом течении [1]. Однако во время синтеза высокомолекулярных соединений различного химического строения формируется их наноорганизация, которая вмещает в себя упорядоченные образования, соединенные проходными цепями в единую систему. Наноорганизация имеет термодинамическую природу и перестраивается с проявлением фазовых переходов выше  $T_c$  с четкой периодичностью согласно данным РСА в области больших углов, ДСК, ИК-спектроскопии и диффузионного метода [2]. Температура этих переходов ( $T_i$ ) связана с температурой стеклования ( $T_c$ ) высокомолекулярных соединений уравнением:  $T_i = \{[1.2 + 0.2(i - 2)] \pm 0.05\} T_c$ , где  $i = 2, 3 \dots$  – порядковый номер фазового перехода,  $T_c$  в К и измерена на частоте 1 Гц [3].

Вулканизация является одним из часто применяемых химическим процессом в полимерах, находящихся в конденсированном состоянии. Данный процесс существенно зависит от химического строения макромолекул полимеров и ингредиентов вулканизирующей системы. Некоторые из этих ингредиентов оказывают влияние на структуру наноорганизации каучуков [3]. В связи с этим в настоящей работе рассматривается простейший способ вулканизации – сшивание макромолекул с помощью одного вулканизирующего агента – хинолового эфира.

Особенности структуры наноорганизации непредельных каучуков были предварительно изучены с помощью нескольких методов, включая РСА в области больших углов и МУРР. Температурные зависимости скорости вулканизации непредельных каучуков хиноловым эфиром имеют нелинейный характер в интервале 110–160 °С, обнаруживая резкий рост с 125 °С в случае СКД, 135 °С – СКИ, 145 °С – СКБ и 150 °С – БК. Энергия активации процесса сшивания макромолекул каучуков растет в ряду: СКБ (87 кДж/моль), СКИ (112 кДж/моль), БК (124 кДж/моль) и СКД (132 кДж/моль) и обнаруживает зависимость от геометрии двойной связи.

Для увеличения растворимости хинолового эфира в каучуках вводили стеариновую кислоту. Это усложнение системы позволило обнаружить фазовые переходы:  $\rho_5'$  в СКБ (при 132 °С),  $\rho_6'$  – БК (133 °С) и  $\rho_8'$  – СКД (130 °С), которые не проявились в ее отсутствие, что указывает на некоторое изменение структуры их наноорганизации. О влиянии фазовых переходов на этот химический процесс свидетельствует и четко выраженный экстремальный характер температурных зависимостей степени сшивания вулканизатов, позволивший определить время перестроения структуры их наноорганизации. Впервые установлен двухстадийный механизм сшивания макромолекул непредельных каучуков хиноловым эфиром с помощью ИК-спектров вулканизатов.

**Литература**

1. Семаков А.В., Куличихин В.Г. Самоорганизация и упругая неустойчивость при течении полимеров // Высокомолекулярные соединения, Сер. А. 2009. №11 С.1-7.
2. Соколова Л.В. Особенности высокотемпературных переходов в полимерах // Пласт. Массы. 2006. №5. С.1-13.
3. Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. Гибкость проходных цепей и наноорганизация полимеров // Высокомолекулярные соединения, Сер. А. 2020. №2 С.94-106





## Заморозка полимерных растворов с использованием установки на основе элементов Пельтье

*Базылева К.Ю.<sup>1,2</sup>, Волков Д.А.<sup>2</sup>, Антипова К.Г.<sup>2</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: [bazyleva.ki18@physics.msu.ru](mailto:bazyleva.ki18@physics.msu.ru)*

Пористость трехмерного каркаса является важным фактором для его использования в тканевой инженерии [1,2]. Рост клеток в скаффолде в значительной степени зависит от размера пор клеточного каркаса, который можно регулировать в соответствии с предполагаемой областью применения, варьируя параметры получения. [1, 3]. Морфология пористого скаффолда играет важную роль в транспортировке питательных веществ и передаче сигналов в различных клеточных процессах, имитируя нативный внеклеточный матрикс. [1,4]. Одним из распространенных методов получения высокопористых материалов является лиофилизация. Этот метод позволяет получать материалы с высокой удельной поверхностью и различной структурой пор. Процесс лиофилизации состоит из двух этапов: замораживание образца и его сублимационная сушка. Меняя скорость охлаждения на этапе замораживания, можно управлять процессами зародышеобразования и кинетикой роста кристаллов льда, что отражается на конечной структуре пор в материале. В то время как влияние заданной температуры охлаждения для создания каркасов с различной архитектурой было исследовано, мало внимания уделялось исследованию взаимосвязи локальных тепловых явлений, таких как температура зародышеобразования, время замораживания и скорость охлаждения, со структурой материала [5]. Целью данной работы являлось создание охлаждающей установки на основе элементов Пельтье ТВ-127-1.0-1.3 и анализа процессов заморозки полимерных растворов.

Для получения материалов использовали 8 % водный раствор поливинилпирролидона (ПВП, Sigma-Aldrich, США, Mw~55 kDa). Далее его замораживали в разработанной установке однонаправленно. После все замороженные материалы высушивали с использованием лиофильной сушки Martin Christ Alpha 2-4LSC installation в течение 72 ч при глубине вакуума 0.250 мбар.

В процессе замораживания образцов зависимость температуры от времени фиксировали с помощью сенсора Termodat-1,3M на разных высотах колбы с полимерным раствором.

Морфологию образцов изучали с применением сканирующей электронной микроскопии на приборе Phenom XL (ThermoFisher Scientific, США).

В результате работы была разработана и изготовлена замораживающая установка на основе элементов Пельтье. С помощью нее были получены полимерные высокопористые материалы на основе ПВП. Также исследована кинетика заморозки полимерного раствора и влияние условий охлаждения на морфологию получаемых образцов. Полученные данные сравнивали с построенной теоретической моделью.

Работа выполнена при поддержке государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

### Литература

1. Stratton S. et al. // Bioactive materials. 2016. V. 1. No. 2. P. 93-108.
2. Bonfield W. // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2006. V. 364. No. 1838. P. 227-232.
3. Zeltinger J. et al. // Tissue engineering. 2001. V. 7. No. 5. P. 557-572.
4. Chan B. P., Leong K. W. // European spine journal. 2008. V. 17. No. 4. P. 467-479.
5. Pawelec K. M. et al. // Materials Science and Engineering. 2014. V. 37. P. 141-147.





**Взаимосвязь структуры и функциональных свойств наноконтейнеров на основе изолята сывороточных белков молока и хитозана для доставки липосомальной формы омега-3 полиненасыщенных жирных кислот и куркумина**

**Балакина Е.С.<sup>1,2</sup>, Комарова А.П.<sup>1,2</sup>, Чеботарёв С.А.<sup>1</sup>,  
Зеликина Д.В.<sup>1</sup>, Мартиросова Е.И.<sup>1</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*E-mail: [balakinakaterina1999@gmail.com](mailto:balakinakaterina1999@gmail.com)*

Одной из ключевых проблем создания функциональных и специализированных продуктов питания, является необходимость сохранения биологической активности и достижение высокого уровня биоусвоения в пищеварительном тракте незаменимых профилактических биологически активных веществ (нутрицевтиков), входящих в их состав. С одной стороны, это связано с высокой чувствительностью большинства нутрицевтиков к неблагоприятным факторам окружающей среды (кислород воздуха, свет, ионы переходных металлов и др.), приводящих к их окислению и деградации при хранении и в процессах производства, а, с другой стороны, это обусловлено гидрофобной природой большинства нутрицевтиков, ограничивающих их биоусвоение в биологических жидкостях пищеварительного тракта, на 97–99.5 % состоящих из воды. Целью данной работы являлась разработка стимул-чувствительных биополимерных наноконтейнеров на основе изолята сывороточных белков молока (ИСБ) и хитозана (75 % деацетилирования) для пероральной адресной доставки липосом фосфатидилхолина (ФХ), загруженных длинноцепочечными омега-3 ПНЖК рыбьего жира (РЖ) и куркумином (полифенолом). При этом ставилась задача сравнения функциональности биополимерных наноконтейнеров полученных на основе электростатических и ковалентных взаимодействий между ИСБ и хитозаном.

Были отработаны пути получения супрамолекулярных комплексов электростатической и ковалентной природы (начальная стадия реакции Майяра) с липосомами ФХ, нагруженными омега-3 ПНЖК и куркумином. Методом ИК-Фурье спектроскопии охарактеризованы ковалентные комплексы ИСБ и хитозана. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что как электростатическое, так и ковалентное взаимодействие хитозана с ИСБ приводит к денатурации основных составляющих ИСБ глобулярных белков ( $\alpha$ -лактальбумина и  $\beta$ -лактоглобулина). Как ковалентный, так и электростатический комплексы ИСБ-хитозан формировали растворимые супрамолекулярные частицы, обладающие высокой инкапсулирующей способностью (> 80 %) по отношению к липосомам. Кроме того они характеризовались наноразмерами (< 600 нм) и защитной способностью по отношению к окислению ПНЖК (70 %) и деградации куркумина (> 50 %); а также мукоадгезивностью в модельных условиях пищеварительного тракта *in vitro*.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-76-00045, <https://rscf.ru/project/21-76-00045/>. Авторы благодарят Lipoid GmbH за бесплатный образец фосфатидилхолина. Авторы также выражают благодарность за исследование ТЭМ, проведенное в ЦКП УНО «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ (уникальное оборудование «Трехмерная электронная микроскопия и спектроскопия») и ЦКП ИБХФ РАН за измерение дзета-потенциала.*

#### **Литература**

1. Patel A., Desai S.S., Mane V.K., Enman J., Rova U., Christakopoulos P., Matsa-kas L. Futuristic food fortification with a balanced ratio of dietary  $\omega$ -3/ $\omega$ -6 omega fatty acids for the prevention of lifestyle diseases // Trends Food Sci. Technol. 2022. Vol. 120. P. 140–153.
2. Tamrakar V., Arora, Ch. Curcuma caesia: present status and future prospect as herbal drug // Progressive Agriculture. 2019. Vol. 19 (2). P. 258–261.





**Влияние характера распределения мономерных звеньев  
на термическое поведение сополимеров акрилонитрила с акриламидом**  
*Балашов М.С., Таратина В.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.*

*Ассистент*

*<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

*E-mail: [diplomglue@gmail.com](mailto:diplomglue@gmail.com)*

Сополимеры акрилонитрила и акриламида представляют собой один из видов сырья для получения ПАН-прекурсоров, перерабатываемых в углеродное волокно [1,2]. Так как конечные физико-химические свойства углеродного волокна зависят от многих факторов, таких как молекулярно-массовое распределение сополимеров, режима формования волокон ПАН-прекурсора, а также от характера протекания процессов термоокислительной стабилизации и карбонизации [3], весьма интересным представляется изучение влияния содержания и распределения звеньев акриламида в макромолекулах на термические свойства сополимеров.

Для этих целей при помощи контролируемой полимеризации с обратимой передачей цепи в присутствие дибензилтретиокарбоната были получены сополимеры акрилонитрила с акриламидом с различными количественном составом и распределением мономерных звеньев. Контроль распределения акриламида в сополимере осуществляли за счет непрерывного подачи акриламида с помощью насоса в реакционную зону. Методом ГПХ было показано, что сополимеры обладают узким ММР и близкими значения ММ.

Термические свойства сополимеров были изучены методами ИК-Фурье-спектроскопии и ДСК в динамическом режиме в инертной атмосфере и на воздухе.

Полученные результаты указывали на то, что в инертной атмосфере протекала, в основном, реакция циклизации. Ионный механизм циклизации преобладал над радикальным механизмом при содержании акриламидных звеньев более ~3 мол.% в случае их статистического и более ~6 мол.% их блок-градиентного распределения в сополимере. В воздушной атмосфере, напротив, преобладали реакции окисления. В этом случае образование сопряженных связей С=С происходило наряду с формированием сопряженных связей С=N, что обусловило низкую степень конверсии нитрильных групп.

Было показано, что энергия активации циклизации по ионному механизму у всех полученных сополимеров составила  $89 \pm 3$  кДж/моль. Изменение как количественного состава сополимера, так и распределения мономерных звеньев не влияло на величину энергии активации, но оказывало влияние на скорость реакции циклизации. Скорость циклизации возрастала при увеличении содержания акриламидных звеньев в сополимере и при изменении микроструктуры сополимера в ряду: блок-градиентное – градиентное – статистическое распределение звеньев.

Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод, что более эффективным является статистическое или близкое к однородному распределение акриламида в сополимере.

### **Литература**

1. Frank, E.; Hermanutz, F.; Buchmeiser, M.R. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties // *Macromol. Mater. Eng.* 2012. Vol. 297. P. 493-501.
2. Kaur, J.; Millington, K.; Smith, S. Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: A review // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133. P. 43963.
3. Carbon Fibers and Their Composites / ed. Morgan, P. Taylor and Francis: New York, NY, USA, 2005.





## Синтез кремнийорганического олигомера с меркаптановыми функциональными группами для отверждения алкидных олигомеров

*Баранова К.С., Голубев А.А.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

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

*E-mail: [KsRomanova2014@yandex.ru](mailto:KsRomanova2014@yandex.ru)*

В лакокрасочной промышленности одним из наиболее распространённых типов синтетических пленкообразующих веществ являются модифицированные олигоэфиры. Данный спрос обусловлен сочетанием высоких потребительских характеристик готовых покрытий, разнообразной сырьевой базой и её доступностью, а также экономическими факторами.

Покрытия на основе алкидных олигомеров обладают комплексом ценных свойств, среди которых повышенная эластичность и прочность, атмосферостойкость, хорошая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, а также способность отверждаться на воздухе, что позволяет использовать их в различных отраслях промышленности. Однако такие покрытия также обладают рядом недостатков, среди которых низкая термостойкость, твердость и гидрофобность.

Модификация алкидных олигомеров кремнийорганическими полимерами позволяет получать покрытия с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

В данной работе был синтезирован кремнийорганический полимер с функциональными меркаптановыми группами. Было произведено модифицирование алкидных олигомеров с кислотным числом 20 мг КОН/г силоксановым полимером с меркаптановыми функциональными группами.

Отверждение алкидных и алкидно-силоксановых олигомеров производилось при 80 °С в течение 5, 6, 7 и 8 часов в присутствии азобисизобутиронитрила. В таблице 1 приведена зависимость краевых углов смачивания от времени отверждения полученного покрытия.

Таблица 1. Значения краевых углов смачивания в зависимости от времени отверждения покрытий

№ п/п	Время отверждения, ч	Краевые углы смачивания	
		Покрытия на основе алкидных олигомеров	Покрытия на основе алкидно-силоксановых олигомеров
1	5	80.493	90.109
2	6	77.851	93.768
3	7	79.124	87.91
4	8	76.962	99.193

Для определения твердости полученных покрытий использовали твердость по маятнику Кенинга. При соотношении алкида к силоксановому полимеру 10 : 90 твердость готового покрытия составляет 0.088 о.е., при 30 : 70 — 0.092 о.е. Наибольшая твердость покрытий наблюдается при соотношении 50 : 50 — 0.10 о.е.

### Литература

1. М.Ф. Сорокин; З.А. Кочнова; Л.Г. Шодэ. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. С. 478.
2. Maxim N. Temnikov, Yuriy N. Kononevich Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO<sub>2</sub> // Polymer. - 2018. - №138. - С. 255-266.





## Влияние реакционноспособного полимера-соотвердителя на адгезионные свойства эпоксидных систем

*Безруков Н.П., Костюк А.В., Мелехина В.Я., Антонов С.В.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [bezrukov@ips.ac.ru](mailto:bezrukov@ips.ac.ru)*

Эпоксидные связующие относятся к самым распространенным матрицам для композитов. Главным их недостатком являются невысокая трещиностойкость и плохие ударные характеристики. В отличие от активных разбавителей и эластомеров, термопласты и дисперсные наполнители позволяют улучшить свойства эпоксидных систем без ухудшения эксплуатационных показателей, особенно теплостойкости отвержденного образца. Однако в случае дисперсных наполнителей возможна их седиментация и агрегирование, а также потеря оптической прозрачности отвержденного образца. При использовании реакционноспособных полимеров можно ожидать, что вовлечение модификатора в химическую реакцию предотвратит формирование крупных частиц при фазовом расслоении данных систем в процессе отверждения, что позволит сохранить оптическую прозрачность, а также не приведет к снижению теплостойкости отвержденного связующего. Таким образом, исследование влияния модификации эпоксидных связующих реакционноспособными полимерами представляет важный интерес.

Модификатором связующего на основе эпоксидного олигомера DER-330 выступал поли(бутилметакрилат-со-(2-диметиламиноэтил) метакрилат-со-метилметакрилат (ПБММ). В качестве отвердителей были взяты триэтилентетрамин (ТЭТА) и изофорондиамин. Во всех случаях ввод модификатора в систему осуществлялся через растворение в отвердителе. Адгезионную прочность при сдвиге к металлу, прочность при трехточечном изгибе определяли на универсальной машине И1140М (Россия). Температуру стеклования отвержденных образцов определяли на калориметре 2920 MDSC (США) и на ротационном реометре DHR-2 (США) с единым консольным блоком для динамического механического анализа. Для характеристики структуры и морфологии отвержденных образцов был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus (США).

Модификация ПБММ в случае системы DER-330-изофорондиамин позволяет сохранить оптическую прозрачность вплоть до максимально достижимой концентрации полимера (10.66 масс.%), определяемой его растворимостью в отвердителе, а в случае системы DER-330-ТЭТА – лишь до половины от максимально достижимой концентрации полимера (4 масс.%), при этом дальнейшее увеличение содержания модификатора приводит к неоднородности системы, проявляющейся в рельефности поверхности разрушения. Разница в формировании структуры отражается в прочностных свойствах и температуре стеклования модифицированных систем. Тройные системы с изофорондиамином характеризуются уменьшением этих показателей при увеличении доли модификатора в системе, когда как системы с ТЭТА сохраняют эти показатели на уровне немодифицированной системы. Вероятно, образующаяся в случае с ТЭТА фаза играет роль армирующего наполнителя, обеспечивающего поддержание механических характеристик на примерно постоянном уровне. Сдвиговая адгезионная прочность рассмотренных тройных систем увеличивается с увеличением доли модификатора в системе, достигая 20 МПа по сравнению с 6–9 МПа для немодифицированной системы. Подобный рост значений, возможно, связан с изменением природы функциональных групп в процессе отверждения связующего.



## Компьютерное моделирование самосборки гребнеобразных сополимеров с физической пришивкой боковых цепей

Белкина К.А.<sup>1</sup>, Буглаков А.И.<sup>2</sup>, Василевская В.В.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

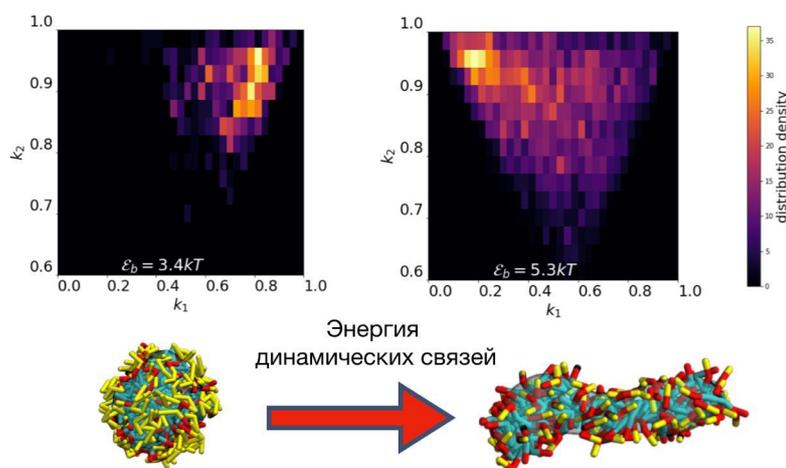
<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская область, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [belkina.ka@phystech.edu](mailto:belkina.ka@phystech.edu)

В настоящее время использование амфифильных гребнеобразных сополимеров с высокими показателями поверхностной активности является перспективным для получения новых функциональных материалов. Создание перерабатываемых сополимеров с обратимо изменяемой плотностью пришивки боковых цепей возможно осуществить с помощью супрамолекулярной химии на основе водородных взаимодействий между молекулами [1].

В данной работе исследован процесс спонтанного упорядочения в растворах супрамолекулярных амфифильных гребнеобразных макромолекул с боковыми цепями, пришитыми к мономеру с помощью насыщенных связей с малым временем жизни [3], с использованием методов мезоскопического компьютерного моделирования [2]. Были определены условия формирования систем сферических и цилиндрических мицелл со структурой ядро-оболочка и показано, что переход между данными состояниями может быть релизован посредством изменения энергии взаимодействия между динамической подвеской и основной цепью. Показано, что для больших энергий физического связывания и при высоких концентрациях дополнительного агента реализуется режим образования в растворе бислоиных морфологий по типу везикул.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-73-20104. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

### Литература

1. Amrita Sikder, Cem Esen, Rachel K. O'Reilly, Nucleobase-Interaction-Directed Biomimetic Supramolecular Self-Assembly, Acc. Chem. Res., 55, 1609 (2022).
2. Robert D. Groot and Patrick B. Warren, Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, J. Chem. Phys., 107, 4423 (1997).
3. Komarov P.V., Rudyak V.Yu., Gavrilov A.A., Accounting for  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers, Mol. Syst. Des. Eng., 5, 1137 (2020).

## Интравитреальные системы доставки дексаметазона на основе функционализированных полисахаридов

Бокатый А.Н., Дубашинская Н.В., Скорик Ю.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

Интравитреальные инъекции проводят для доставки противовоспалительных агентов к целевым областям в заднем сегменте глаза; однако эта медицинская процедура является инвазивной и ее необходимо часто повторять, что повышает риск серьезных побочных эффектов, включая инфекции и отслойку сетчатки. Поэтому интравитреальная лекарственная форма в идеале должна иметь пролонгированный профиль высвобождения активных фармацевтических ингредиентов в течение нескольких месяцев при сохранении концентрации лекарственного средства на адекватном терапевтическом уровне. Использование биополимеров с различными физико-химическими свойствами позволяет создавать полимерные платформы для доставки противовоспалительных глюкокортикоидных препаратов с заданными параметрами, такими как размер, заряд, способность адресной доставки и контролируемое высвобождение лекарств [1,2].

Цель исследования – разработать системы интравитреальной доставки дексаметазона (DEX) на основе конъюгатов DEX с анионными полисахаридами для обеспечения пролонгированного (не менее одного месяца) высвобождения DEX в стекловидном теле. Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

- синтезированы конъюгаты DEX с гиалуроновой кислотой с использованием различных линкеров и различных синтетических подходов (Схема 1);
- охарактеризована химическая структура конъюгатов DEX с использованием методов элементного анализа, ИК-Фурье- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии;
- изучено молекулярно-массовое распределение конъюгатов;
- изучены гидродинамические характеристики водных дисперсий конъюгатов (гидродинамический радиус,  $\zeta$ -потенциал) методами динамического и электрофоретического светорассеяния;
- изучены профили высвобождения DEX в условиях, близких к стекловидному телу методом жидкостной хроматомасс-спектрометрии.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет рекомендовать конъюгаты DEX с гиалуроновой кислотой для дальнейшего изучения в качестве пролонгированных систем интравитреальной доставки DEX.

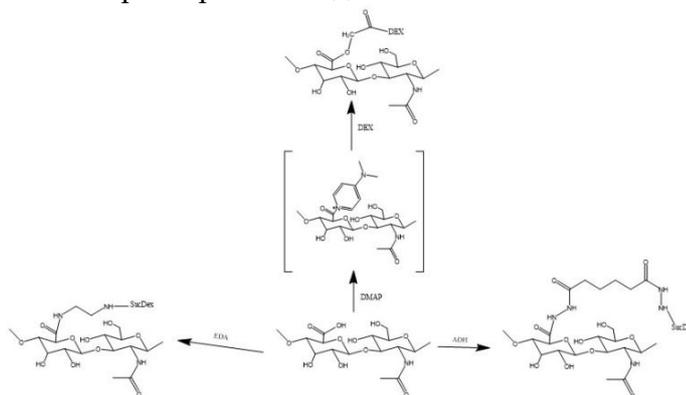


Схема 1. Синтез конъюгатов DEX с гиалуроновой кислотой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00148).

### Литература

- Dubashynskaya, N.V.; Bokaty, A.N.; Skorik, Y.A. *Biomedicines*, 9, 341 (2021).
- Dubashynskaya, N.; Poshina, D.; Raik, S.; Urtti, A.; Skorik, Y.A. *Pharmaceutics*, 12, 22 (2020).



## Получение материалов на основе поликапролактона и модифицированного хитозана

*Болховская Т.Д., Леднев И.Р., Смирнова Л.А.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*E-mail: [bolkhovskiyat@gmail.com](mailto:bolkhovskiyat@gmail.com)*

Совмещение термопластичного полимера, такого как поликапролактон, с биологически активным хитозаном, весьма интересно для биомедицины [1]. Поликапролактон активно применяется для биомедицинских приложений как материал нитей, винтов, внутрикостных имплантатов и имплантатов для мягких тканей [2] из-за его хороших механических свойств, биосовместимости и биоразлагаемости.

Однако отсутствие функциональных групп ( $-NH_2$ ,  $OH$ ), способствующих клеточной адгезии, а так же закисление при ферментативном гидролизе, ограничивает использование поликапролактона в биомедицине.

Гибридные материалы на основе природных и синтетических полимеров будут сочетать в себе функциональные возможности составляющих их полимеров. Соответственно, совместив поликапролактон и хитозан, можно получить биологически активный полимер с высокими прочностными характеристиками и хорошими биологическими свойствами. [3].

Нами был разработан способ совмещения хитозана с поликапролактоном в органическом растворителе. Хитозан предварительно модифицировали энантовым альдегидом с образованием основания Шиффа.

Методом ИК-спектроскопии установлено отсутствие сшивки или других химических реакций, получаемый материал представляет собой механическую смесь. Пленки, залитые из указанного раствора, показывают прочность  $\sim 60$  МПа при удлинении 20–30 %.

Рентгенофазовый анализ модифицированного хитозана, показал аморфную структуру полученного образца. Анализ ДСК показывает структурный переход (вероятно, стеклование), подтверждающий способность материала плавиться.

Исследования биосовместимости образцов показали, что добавление поликапролактона к хитозану не делает материал цитотоксичным, образцы стимулируют рост фибробластов.

### Литература

1. Raina N., Pahwa R., Khosla J.K., Gupta P.N., Gupta M. Polycaprolactone-based materials in wound healing applications//Polymer Bulletin, 2022, Vol. 79, No. 9, P. 7041-7063.
2. Mahmoud Salehi A.O., Heidari Keshel S., Sefat F., Tayebi L. Use of polycaprolactone in corneal tissue engineering: A review//Materials Today Communications, 2021, Vol. 27, Use of polycaprolactone in corneal tissue engineering, P. 102402.
3. Yang Y., Wu H., Fu Q., Xie X., Song Y., Xu M., Li J. 3D-printed polycaprolactone-chitosan based drug delivery implants for personalized administration//Materials & Design, 2022, Vol. 214, P. 110394.





**Формирование полиэлектролитных комплексов альгината натрия с рыбной желатиной: влияние заряда катиона и концентрации электролита**

**Бордиян В.В., Боровинская Е.В.**

*Младший научный сотрудник*

*ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»,  
научно-исследовательская лаборатория "Химия и технология морских биоресурсов",  
Мурманск, Россия*

*E-mail: [bordiyanyv@mstu.edu.ru](mailto:bordiyanyv@mstu.edu.ru)*

Системы, содержащие желатину и полисахариды морского происхождения, являются одними из наиболее перспективных систем, применяемых в биомедицине, фармацевтике и пищевой промышленности. Желатина, являясь полиамфолитом, образует полиэлектролитные комплексы (ПЭК) с полисахаридами. С практической точки зрения является важным установление взаимосвязи между структурой таких комплексов и их свойствами [1-3]. Однако подробные характеристики данных материалов до сих пор не изучены. Таким образом, изучение закономерностей комплексообразования альгината натрия с рыбной желатиной в водных растворах является актуальной задачей.

В работе установлены закономерности образования ПЭК альгинат натрия-рыбная желатина в водных растворах при массовом соотношении компонентов  $Z = 0.07$  в зависимости от pH, заряда иона добавляемого электролита (NaCl и CaCl<sub>2</sub>) и концентрации соли в системе.

Получены УФ-спектры поглощения смесей альгинат натрия-желатина при массовом соотношении биополимеров  $Z = 0.07$  с добавками хлоридов натрия и кальция с концентрацией 0.004; 0.04; 0.4; 0.8 М. Показано, что увеличение концентрации NaCl приводит к подавлению взаимодействия между альгинатом натрия и рыбной желатиной. По мере увеличения концентрации электролита наблюдалось снижение оптической плотности и смещение положения пика максимальной оптической плотности в область кислых значений pH.

Аналогичная ситуация наблюдалась в смесях альгинат натрия-желатина с добавкой CaCl<sub>2</sub>. Причём двухвалентный ион показал большее подавление комплексообразования в смеси при таких же концентрациях.

Данные, полученные в результате исследования, будут служить основой для создания новых пищевых продуктов, пленок, лекарственных форм, систем для доставки биологически активных веществ и лекарственных средств. Понимание фазового поведения и закономерностей комплексообразования в водных растворах смеси биополимеров позволит направленно регулировать физико-химические свойства полиэлектролитных комплексов альгинат натрия-желатина с целью получения составов для создания новых функциональных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00191).*

### **Литература**

1. Szekalska, M., Puciłowska, A., Szymańska, E., Ciosek, P., Winnicka, K. Alginate: Current Use and Future Perspectives in Pharmaceutical and Biomedical Applications // *International Journal of Polymer Science*. – 2016. – P. e7697031.
2. Derkach S.R., Kuchina Y.A., Kolotova D.S., Voron'ko N.G. Polyelectrolyte polysaccharide-gelatin complexes: Rheology and structure. *Polymers*, 2020, 12(2), 266.
3. Sibirian W.Z., Rochima E., Andriani Y., Praseptiangga D. Fish gelatin (Definition, Manufacture, Analysis of Quality Characteristics, and Application): *A Review. International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, 2020, 8(4), 90-95.



**Идентификация полимеров с помощью вольтамперометрического анализа****Буранбаева М.М., Столярова П.С.***Студент, 4 курс бакалавриата**РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва, Россия**E-mail: [buranbaeva.mil@yandex.ru](mailto:buranbaeva.mil@yandex.ru)*

Идентификация полимерных систем является одной из важнейших задач современных экспериментальных исследований полимеров и части работ по импортозамещению. Учитывая огромное научное, технологическое и экономическое значение полимерных материалов не только для современных приложений, но и для промышленности XXI века, невозможно переоценить полезность экспериментальных методик в этой области [1].

Большинство изделий, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, изготовлено из шести основных полимеров: полиэтилен терефталата (ПЭТФ), полиэтилена высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП), поливинилхлорида (ПВХ), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС) [2]. Принятая в России система маркировок позволяет обозначать их для последующей переработки. Однако нанесение кодов на продукцию не является обязательным и строго не регламентируется. Таким образом, возникает острая проблема идентификации немаркированных изделий.

Имеющиеся методы идентификации высокомолекулярных соединений, основанные на предварительном установлении природы вещества по ряду свойств и окончательном определении структуры методами качественного и количественного анализа, требуют длительного времени, глубоких знаний в областях химии и анализа полимеров, при этом полученные результаты могут быть недостаточно точны. В силу значительных достоинств (универсальность, высокая чувствительность метода, быстрота проведения анализа, относительно низкая стоимость оборудования и др.) метод вольтамперометрии может быть эффективно интегрирован в химию и технологию полимерных молекул.

В работе представлены результаты лабораторных исследований применения вольтамперометрии для идентификации полимеров, проводимых на полярографе ТЕА 4000 компании NORDANTEC GmbH, при этом предварительно проводится деструкция полимера с образованием продуктов, которые затем и анализируются. Продукты деструкции и мономеры восстанавливаются на ртутном капаящем электроде и характеризуются определёнными значениями потенциала, по которым и осуществляется идентификация исходных полимерных молекул.

Для подтверждения полученных результатов определения природы полимеров проводились дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449F1 со скоростью нагрева образцов 10 °С/мин в атмосфере азота, подача которого составила 50 мл/мин.

**Литература**

1. Мищенко Е.С., Буранбаева М.М., Сигунова А.А., Столярова П.С. Модификация каучука СКИ-3 жирными кислотами таллового масла с целью повышения прочностных свойств// Технологии нефти и газа. – 2022.– № 4.– С. 12–15.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102<sup>nd</sup> Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.





## Набухание высушенного растительного сырья под действием физико-химических факторов

*Васильева П.А., Лебедев А.А.*

*Аспирант 3 г. об.*

*Санкт-Петербургский химико-фармацевтический университет,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [polina.vasileva@spcpi.ru](mailto:polina.vasileva@spcpi.ru)*

Растительная клетка является сложной по химической структуре системой, которая состоит из веществ, способных к различному взаимодействию с водой или другими растворителями [2].

В работе определено, что набухание плодов софоры японской носит ограниченный характер. Свободное пространство клеточной стенки при контакте заполняется растворителем, но прочные связи гемицеллюлозы и лигнина препятствуют неограниченному набуханию [1].

На процесс набухания растительного сырья влияют различные физико-химические факторы.

На данный процесс влияет размер частиц сырья: чем он больше, тем меньше поверхность контакта растительного материала с растворителем. Однако при сильном измельчении из разрушенной клетки в раствор быстрее переходят некоторые вещества, такие как слизи, которые могут затруднять процесс набухания. Для высушенных плодов софоры японской был определен оптимальный размер, при котором происходит максимальное набухание частиц.

Известно, что основные компоненты растительной клетки являются гидрофильными веществами, поэтому набухание лучше происходит в полярных веществах. В данной работе изучалось набухание плодов софоры японской в воде и водно-спиртовом растворе. Этиловый спирт менее полярный, чем вода и константа скорости набухания в растворе этилового спирта ниже, чем в воде, кроме того спирт воздействует на оболочку клетки как денатурирующий агент. Поверхностно-активные вещества способны связываться гидрофобной частью молекулы с гидрофобной частью клеточной стенки, тем самым увеличивая гидрофильность клетки и взаимодействие ее с полярными экстрагентами.

Была определена степень набухания частиц софоры японской при различных значениях pH, в том числе и в изоэлектрической точке. Полученные данные свидетельствуют о том, что влияние заряда частиц софоры японской в данных условиях не носит определяющий характер для процесса набухания. Сворачивание в глобулу в изоэлектрической точке, как в случае ВМВ, растительной клетки не происходит, а кислая и щелочная среда влияют на разрушение внутренних связей в матрице полимеров, вследствие чего происходит уменьшение степени набухания [1].

С увеличением температуры максимальная степень набухания частиц софоры японской возрастает, но для достижения максимальной степени набухания при повышенной температуре, требуется большее время.

### Литература

1. Алексеева Т. В., Полянский К. К., Климова Е. А., Калгина Ю. О. Влияние кислотности среды на характер равновесного набухания биополимеров пищевой композиции в воде и технологических средах // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2020. № 2. С. 5-15.
2. William Garat, Nicolas Le Moigne1, Stéphane Corn, Johnny Beaugrand, Anne Bergeret. Swelling of Plant Fibers under Hygro/Hydrothermal Conditions: Determination of Hygro/Hydroexpansion Coefficients *Processus de Gonflement des Fibres Végétales en Conditions Hygro/Hydrothermiques: Détermination des Coefficients d'Hygro/Hydroexpansion* // *Revue des Composites et des Matériaux Avances*. 2019. Vol. 29. №4. p. 225 – 232.



**Изучение реооптических свойств растворов полигетероариленов****Ващенко А.Ф., Варфоломеева Л.А., Скворцов И.Ю.***Аспирант, 2 года обучения**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия**E-mail: [vashchenko@ips.ac.ru](mailto:vashchenko@ips.ac.ru)*

Полигетероарилены обладают выдающимися механическими свойствами, термической и химической стойкостью, что обуславливает их выбор для получения волокон специального назначения. Такие волокна, в зависимости от структуры полимера, применяют для изготовления огнезащитных костюмов, бронежилетов, как армирующий наполнитель в композиционных материалах. В последнее время появился интерес к изготовлению из полигетероариленов мембран для топливных элементов. Однако, строение таких полимеров обуславливает высокую структурированность их растворов, затрудняет переработку и формование волокон.

В работе исследовано влияние сдвиговой деформации на фотоупругие свойства растворов и возможность их перехода в ЖК состояние, индуцированное сдвигом, что потенциально может позволить достичь высокой степени ориентации и получать высокопрочные волокна.

Для исследований были выбраны два ключевых представителя полигетероариленового ряда: жесткоцепные пара-арамида, полиаминонафтоиленимид (ПАНИ-О) и полужесткий АВ-полибензамидазол (АБПБИ), а также растворы полиакрилонитрила (ПАН), как объекты сравнения. В качестве растворителей использовали как серную кислоту, так и ряд комплексных органо-неорганических растворителей.

Для изучения анизотропии растворов в условиях контролируемого сдвига была разработана и изготовлена реооптическая ячейка, выполненная в качестве приставки к ротационному реометру, позволяющая в широком диапазоне скоростей сдвига фиксировать двулучепреломление исследуемого раствора.

Обнаружено наличие выраженной фотоупругости для растворов пара-арамида и АБПБИ в широком диапазоне сдвиговых скоростей, совершенно не проявляющейся для растворов ПАН. Отмечено, что интенсивность светопропускания и цветность возрастают с ростом концентрации полимера и скорости деформации. При этом подобрать концентрацию раствора, в котором бы явление двулучепреломления фиксировалось бы без сдвига при вязкоупругих свойствах раствора подходящих для последующего формования волокон не удалось.

На втором этапе работы была исследована морфология и реологические свойства смесевых растворов ПАН с ПАНИ-О в N-метилпирролидоне. Показано, что во всем диапазоне концентраций системы представляют собой устойчивые эмульсии, при этом их реология в большей мере определяется свойствами матричной фазы. В области концентраций 40–60 % в системах наблюдается выраженное отклонение от ньютоновского поведения в широком диапазоне сдвиговых скоростей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда №17-79-30108*





## Синтез сополимеров на основе 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и глицидилметакрилата методом ОПЦ полимеризации

*Вихирева А.Д., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.*

*Студент, 5 курс специалитета*

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

*E-mail: [vihireva2000@gmail.com](mailto:vihireva2000@gmail.com)*

В настоящее время активно изучаются процессы псевдоживой радикальной полимеризации, позволяющие получать гомо- и сополимеры с определенной молекулярной массой. В числе методов контролируемой полимеризации наиболее перспективной считается радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединение-фрагментация, где радикал обратимо взаимодействует с агентом передачи цепи, который содержит лабильный атом или группу атомов. ОПЦ-полимеризация отличается простотой управляемого синтеза полимеров, поскольку протекает в относительно мягких условиях и подходит для большинства известных мономеров.

Фторированные полимеры привлекают внимание ученых благодаря их уникальному сочетанию свойств, обусловленных высоким содержанием фтора в полимерной цепи, например, высокой термической, химической стойкостью, стойкостью к старению и атмосферным воздействиям [1]. Придать новые свойства фторированным полимерам позволяет процесс сополимеризации с функциональными мономерами, например, глицидилметакрилатом. Преимуществом полимеров на основе глицидилметакрилата является наличие легко трансформируемой эпоксидной группы, которая допускает большое количество химических реакций. Взаимодействие оксирановой группы с различными нуклеофилами дает возможность химической модификации базового полимера [2].

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 разных концентраций 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната (ЦПДТ). Установлено, что оптимальной концентрацией ОПЦ-агента, с помощью которой возможен синтез ПОФПА и ПГМА с узкими молекулярно-массовыми характеристиками, является 0.01 моль/л. 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). Исследованы конверсионные зависимости состава сополимеров для различных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов. Получены кривые состава сополимеров, определены относительные активности методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша. 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.

### Литература

- Hougham G, Johns K, Cassidy PE, Davidson T. Fluoropolymers: synthesis and polymerization, Vol 1 and 2. New York: Plenum Press, 1999 – 356.
- Darvishi, A.; Mehr, M.J.Z.; Marandi, G.B.; Kabiri, K.; Bouhendi, H.; Bakhshi, H. Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecyl acrylate: Synthesis, characterization, swelling properties, and reactivity ratios. *Designed Monomers and Polymers*, 2013, 16: 79-88.



## Изучение особенностей формирования аэрогеля на основе полисахаридов

*Власенко Н.С.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Волгоград, Россия*

*E-mail: [nik.vlasenko.2000@mail.ru](mailto:nik.vlasenko.2000@mail.ru)*

Одним из приоритетных направлений развития науки и технологий Российской Федерации является разработка новых материалов с заданными свойствами, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности. К таким материалам относятся аэрогели, глобальный рынок которых демонстрирует динамичное развитие. В 2022 году объем продаж аэрогелей приблизился к 785.4 млн долларов. Полисахариды, такие как целлюлоза, хитозан, крахмал и т.д., являясь возобновляемыми биополимерами, все шире используются для получения новых материалов с уникальными свойствами. В частности, в последние годы возрастает интерес к синтезу целлюлозных и хитозановых аэрогелей. Эти аэрогели перспективны для использования в медицине, пищевой промышленности и других областях, в качестве изоляционных материалов [1,2].

Приготовление аэрогелей на основе полисахаридов состоит из следующих стадий: растворение полимера, структурирование (добавление сшивающего агента), замораживание-оттаивание, отмывка и сушка.

Важным этапом при создании аэрогеля является разработка условий сшивания, обеспечивающих не только механическую прочность и стабильность в процессе всего срока получения, но и не оказывающих токсического влияния. Актуальной задачей является поиск и создание сшивающих агентов, изучение их структурных свойств и молекулярных механизмов их взаимодействия с молекулами полисахаридов.

В качестве сшивающего агента используются многоосновные кислоты (лимонная кислота), диальдегиды (глутаровый альдегид), алкосиланы (3-аминопропилтриэтоксисилан).

В ходе экспериментов были получены хитозановые аэрогели, сшитые глутаровым альдегидом и целлюлозные аэрогели, сшитые 3-аминопропилтриэтоксисилоном. Полученные аэрогели представляют собой высокопористые материалы с низкой плотностью, размеры пор составляют 100–300 мкм. Также наблюдается маловыраженная обратимая эластическая деформация при небольшом сжатии руками.

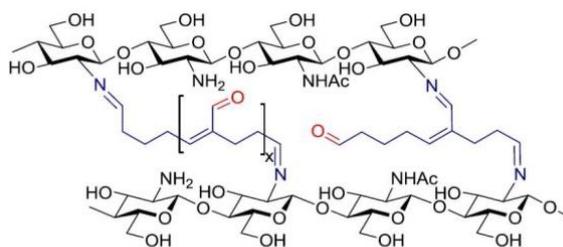


Рис. 1. Пример структуры хитозана, сшитого глутаровым альдегидом

В дальнейших экспериментах планируются получения аэрогелей, в состав которых будет входить химотрипсин или диоксид церия, которые планируются для использования в качестве материала для ускорения заживления ран.

### Литература

1. Гальбрайт, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гальбрайт // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 51-56.
2. Мочалова, М. С. Получение биополимерных аэрогелей для использования в фармацевтике и медицине / М. С. Мочалова, О. В. Сидорок, Е. В. Прокофьев, Д. Д. Ловская, Н. В. Меньшутина // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 12 (193). – С. 27-29.

## Гибридные криогели, сформированные из растворов поливинилового спирта в диметилсульфоксиде с добавками тетраметоксисилана

Герасенкова А.И.<sup>1</sup>, Бакеева И.В.<sup>1</sup>, Лозинский В.И.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,

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

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: [gerasenkova.a.i@mail.ru](mailto:gerasenkova.a.i@mail.ru)

Объектами данного исследования являлись гибридные криогели, полученные на основе растворов поливинилового спирта (ПВС) в диметилсульфоксиде (ДМСО) с добавками тетраметоксисилана (ТМОС). Исходными системами являлись (А) раствор ПВС/ДМСО с добавками только алкоксисилана и (Б) раствор ПВС/ДМСО с добавками смеси ТМОС+НСI<sub>водн.</sub> (мольное соотношение 1:4). Схема получения гибридных криогелей ПВС (ГКГПВС) включала криотропное гелеобразование (КГО или I этап) и последующую инкубацию образовавшегося криогеля в воде или в водном растворе НСI для протекания/завершения химических превращений ТМОС в матрице криогеля (II этап). Условия КГО для разных исходных систем были одинаковыми: замораживание при -21.6 °С, выдерживание в замороженном состоянии 12 ч, оттаивание замороженных образцов их нагреванием со скоростью 0.03 °С/мин. Объем инкубационного раствора превышал объем ГКГПВС не менее, чем в 20 раз, время выдерживания при комнатной температуре в статических условиях составляло 6 суток.

Получены зависимости физико-механических характеристик ГКГПВС от концентрации ТМОС в исходной смеси и способа формирования. Одной из определяемых физико-механических характеристик служил условно-мгновенный модуль сдвига ( $G_0$ ), характеризующий упругие свойства ГКГПВС (Рис. 1).

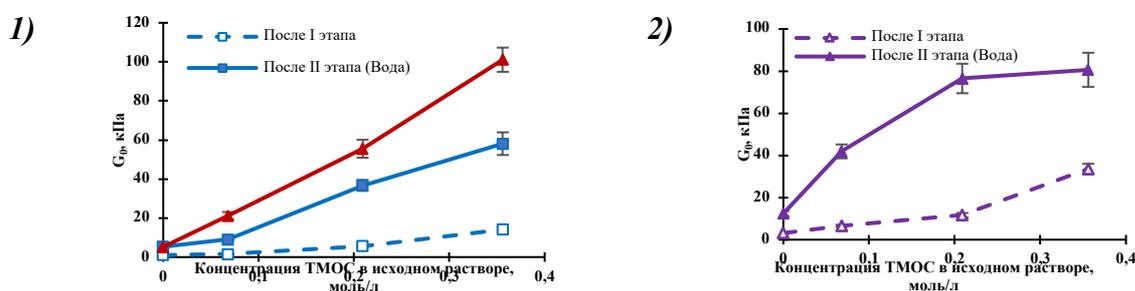


Рис. 1. Зависимость условно-мгновенного модуля сдвига ( $G_0$ ) ГКГПВС от концентрации ТМОС в исходных растворах: 1) система А – ПВС/ДМСО/ТМОС; 2) система Б – ПВС/ДМСО/ТМОС/НСI<sub>водн.</sub>.

Установлено, что на свойства данных ГКГПВС влияет золь-гель превращение ТМОС в процессе КГО (Рис. 1) и условия дальнейшей активации химической трансформации алкоксисилана и появление продуктов его гидролитической поликонденсации. Найдено, что значения модуля упругости ГКГПВС повышаются с ростом концентрации ТМОС в исходных растворах; после дополнительной обработки (инкубации, т. е. после II этапа), а также с понижением pH раствора на II этапе.

С помощью SEM изучена морфология образцов ГКГПВС. Выявлено, что размер пор криогелей уменьшается и происходит уплотнение стенок гелевой матрицы с ростом концентрации ТМОС в исходных растворах. Более плотную микротекстуру имеют образцы, полученные из систем Б, как результат химических превращений ТМОС в процессе проведения КГО, в отличие от текстуры ГКГПВС, синтезированных из систем А, в которых золь-гель переход ТМОС происходил в уже сформированной матрице криогеля.



## Влияние растворителя на стабильность струи полимерного раствора при истечении

*Герасименко П.С., Кузин М.С., Скворцов И.Ю.*

*Сотрудник*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [gerasimenko11507@yandex.ru](mailto:gerasimenko11507@yandex.ru)*

Традиционные способы растворного формования имеют ряд недостатков, таких как поперечная неоднородность формируемого волокна, необходимость применения каскадов осадительных ванн и последующая регенерация осадителя. Решить данные проблемы способна разработанная недавно технология механотропного формования, основанная на фазовом разделении струи раствора под действием растяжения.

Данная работа является поисковым исследованием влияния растворителя на реологическое поведение растворов полиакрилонитрила (ПАН) и процесс волокнообразования из растворов ПАН в процессе истечения из капилляра.

В качестве объектов исследования был выбран ПАН, растворимый в серии однокомпонентных и смесевых растворителей, отличающихся сродством к полимеру, вязкостью, летучестью и поверхностным натяжением: диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид, N-метилпирролидон и смеси диметилсульфоксида с ацетоном, диметилформамида с метанолом и пропиленкарбонатом. Сродство полимера к растворителю было оценено 3 различными методами и подтверждено данными ротационной реометрии.

По полученным значениям вязкости построены концентрационные зависимости для разных систем. Для низких концентраций отмечено, что равные соотношения вязкостей чистых растворителей наблюдаются и для растворов, что может быть объяснено более выраженным взаимодействием полимер-растворитель. В области высоких концентраций вязкости некоторых систем начинают резко расти, что обусловлено взаимодействием полимер-полимер, которое приводит к образованию флуктуационной сетки зацепления. Плохие растворители плохо сольватируют такие структуры, из-за чего образующаяся более плотная сетка зацеплений сильнее сопротивляется течению.

На следующем этапе работы изучен процесс растяжения струй, утоняющихся под действием силы тяжести и капиллярных сил в области полуразбавленных растворов. Изучение процесса растяжения капель проводили с помощью установки по типу RoJER [1]. Съёмку утонения струй проводили с помощью высокоскоростной камеры с длиннофокусным микроскопом.

Получены серии фотографий, по которым определены скорости утонения. Определено, что снижение вязкости растворителя и сродства к полимеру обеспечивают образование волокна при высоких деформациях растяжения; повышение вязкости раствора и испарение растворителя стабилизируют процесс волокнообразования, препятствуя распаду струи.

### Литература

1. Schummer, P., and K. H. Tebel, "A new elongational rheometer for polymer-solutions," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 12, 331–347 (1983).



**Полимеризация ферроцилсодержащих циклоолигосилоксанов****Головенко Е.А., Дерябин К.В., Исламова Р.М.**

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st096793@student.spbu.ru](mailto:st096793@student.spbu.ru)

Полисилоксаны представляют собой элементоорганические полимеры, основная цепь которых состоит из кремния и кислорода. Данные полимеры — гибкие, биоинертные, гидрофобные и стабильные при хранении. Известно, что введение металлосодержащих центров в качестве боковых заместителей позволяет расширить круг применения полисилоксанов. Металлосодержащие (со)полисилоксаны могут использоваться в различных сферах, таких как биомедицина и оптоэлектроника [1, 2].

Одним из металлосодержащих полисилоксанов является ферроцилсодержащий полисилоксан (ФП). В литературе [3] сообщается о синтезе ФП, содержащего 50 % ферроцильных групп. Полученный полимер обладал проводимостью на уровне антистатика, и на его основе был создан композит с углеродными нанотрубками. Использование ФП в составе нанокompозита для создания нейронального импланта позволило уменьшить площадь электрода и увеличить электрохимическое окно в полученном материале по сравнению с обычным полидиметилсилоксаном [2].

Целью данной работы является получение ФП, содержащего ферроцильный фрагмент в каждом звене. Для получения данного полимера проведена катионная полимеризация с раскрытием цикла ферроцилсодержащего циклоолигосилоксана в присутствии  $AlCl_3$  (3 масс.%) в массе (Схема 1). Полученный продукт проанализирован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{29}Si$ .

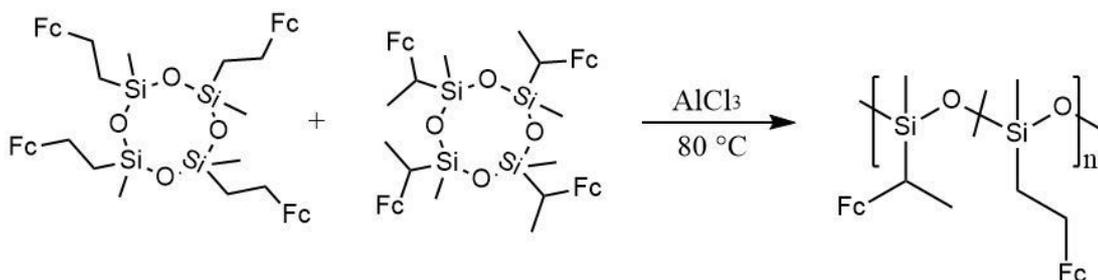


Схема 1. Полимеризация ферроцилсодержащего циклоолигосилоксана

**Литература**

1. Miroshnichenko, A.S. Lanthanide (III)-Incorporating Polysiloxanes as Materials for Light-Emitting Devices / A. S. Miroshnichenko, K.V. Deriabin, A.I. Baranov, V. Neplokh, D.M. Mitin, I.E. Kolesnikov, M.V. Dobrynin, E.K. Parshina, I.S. Mukhin, R.M. Islamova // ACS Appl. Polym. Mater. — 2022. — V. 4. — №4. — P. 2683-2690.
2. Deriabin, K.V. Ferrocenyl-containing silicone nanocomposites as materials for neuronal interfaces / K.V. Deriabin, S.O. Kirichenko, A.V. Lopachev, Y. Sysoev, P.E. Musienko, R.M. Islamova // Compos. Part B Eng. — 2022. — V. 236. — P. 109838.
3. Deriabin, K.V. Synthesis of ferrocenyl-containing silicone rubbers via platinum-catalyzed Si-H self-cross-linking / K.V. Deriabin, E.K. Lobanovskaia, S.O. Kirichenko, M.N. Barshutina, P.E. Musienko, R.M. Islamova // Appl. Organomet. Chem. — 2020. — V. 34. — №1. — P. e5300.



## Использование поликатионов для изучения особенностей структуры золотых нанокластеров, стабилизированных глутатионом

*Горавнёв К.Д., Якимов Н.П.*

*Студент, 1 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [k.goravnev@yandex.ru](mailto:k.goravnev@yandex.ru)*

Нанокластеры золота - комплексные соединения золота, состоящие из металлического ядра, содержащего нескольких атомов  $\text{Au}^0$ , и периферии, на которой чередуются ионы  $\text{Au}^+$  и органические фрагменты, содержащие атомы N, P, S. В отличие от металлических наночастиц, соединения этого класса были получены лишь в конце 90-х годов XX века и вызвали большой интерес благодаря целому комплексу необычных свойств, которые определяются их сложной электронной структурой. В частности, нанокластеры золота проявляют флуоресцентные свойства, которые усиливаются вследствие агрегации.

Повышение интенсивности флуоресценции при агрегации - необычное явление, описанное для некоторых органических молекул и сопряженных полимеров, которое обычно объясняется торможением колебательно-вращательной подвижности молекул при формировании агрегатов. Ключевым моментом этой гипотезы является невозможность принятия «флуоресцентной конформации» вследствие высокой подвижности заместителей. Такой механизм может реализовываться и в нанокластерах золота. Однако в литературе обсуждается и другой механизм, связанный с передачей заряда с лиганда, находящегося на поверхности кластера, на ион  $\text{Au}^+$  и далее на ядро  $\text{Au}^0$ .

В настоящей работе мы сравнили влияние поликатиона поли-L-лизина на изменение флуоресцентных свойств двух типов нанокластеров золота, стабилизированных глутатионом (SG). Для этого были синтезированы ранее описанные нанокластеры состава  $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{18}$ , характеризующиеся флуоресценцией на длине волны 665 нм, и нанокластеры пока не идентифицированного состава, но характеризующиеся более коротковолновой полосой флуоресценции при 630 нм (далее NC630). Оказалось, что эти нанокластеры обладают на порядок более интенсивной флуоресценцией, чем ранее описанные нанокластеры  $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{18}$ .

Исследование взаимодействия поли-L-лизина с нанокластерами обоих типов показало, что оба комплекса агрегируют при добавлении поликатиона в количестве эквивалентном концентрации анионных групп на нанокластере. Методом динамического светорассеяния показано, что при этом образуются частицы размером около 900 нм и более. Добавление избытка поликатиона приводит к дезагрегации частиц почти до исходного уровня. При этом флуоресценция  $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{18}$  при формировании крупных частиц практически исчезает, но при дезагрегации возрастает до уровня, существенно превышающего флуоресценцию свободных нанокластеров. При этом флуоресценция более ярких нанокластеров NC630 также подавляется эквивалентными количествами поли-L-лизина, но в присутствии избытка полимера доходит до исходного уровня и далее не меняется. Интересно, что флуоресценция обоих типов нанокластеров существенно возрастала в присутствии 80 % этанола, являющегося осадителем для глутатион-стабилизированных нанокластеров. Полученные результаты показывают, что эффект повышения флуоресценции при агрегации нанокластеров зависит от природы агрегации и определяется структурой комплексов. Влияние поликатионов на флуоресценцию глутатион-стабилизированных нанокластеров в основном определяется формированием солевых связей между полимером и анионными группами лиганда и снижается по мере увеличения собственной флуоресценции комплексов.



**Синтез новых бензоксазинов на основе изомеров диаминодифенилметана****Горбунова Е.А., Соболева Л.А.***Аспирант, 3 год обучения**ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,  
Москва, Россия**E-mail: [kotofey3315@gmail.com](mailto:kotofey3315@gmail.com)*

В большей степени бензоксазины можно рассматривать как альтернативу эпоксидным смолам при производстве полимерных композиционных материалов. Для полибензоксазинов характерна пониженная горючесть, высокая термическая и химическая стойкость, коррозионная стойкость, высокая прочность на разрыв, низкое влагопоглощение, низкая усадка при отверждении, устойчивость к воздействию различных излучений. Важной особенностью является образование трехмерной структуры при отверждении действием повышенной температуры, без использования отвердителя. Таким образом, бензоксазиновые связующие однокомпонентны и более технологичны. При этом, бензоксазины, как и эпоксидные смолы, обладают отличными механическими свойствами и сопоставимой стоимостью.

Классическим применением полибензоксазинов является их использование в корпусах самолетов за счет их термической стойкости, негорючести и высокой прочности при малом весе.

Повышенный интерес представляют бифункциональные бензоксазиновые мономеры, полученные на основе диаминов различного строения. Они характеризуются повышенными механическими свойствами и более высокой термо- и теплостойкостью, обладают большей температурой начала деструкции и существенно большим коксовым остатком в сравнении с мономерами на основе дифенолов и моноаминов. Негорючесть и высокие механические свойства являются определяющими характеристиками при применении в аэрокосмической сфере, поэтому бензоксазиновые мономеры на основе диаминов и фенола представляют значительный интерес и с теоретической, и с практической точки зрения [2].

Данная работа посвящена синтезу новых бензоксазиновых мономеров на основе изомеров диаминодифенилметана и выявлению влияния положения аминогруппы в нем на способность мономера к полимеризации, на его поведение в процессе полимеризации и на структуру и свойства полимеров на его основе.

На первой стадии 3,3'-, 3,4'-, и 4,4'- диаминодифенилметан реагирует с расчетным количеством салицилового альдегида, образуя основание Шиффа. Затем происходит восстановление полученного соединения реакцией с боргидридом натрия. Третья стадия заключается в реакции полученного основания Манниха с параформом и образовании бензоксазинового мономера. Бензоксазиновые мономеры на основе 3,3' и 3,4' – диаминодифенилметана обладают большей температурой стеклования, чем бензоксазин на основе 4,4'-диаминодифенилметана, что свидетельствует о формировании более прочной пространственной сетки в полимере, следовательно, повышении его механических свойств.

**Литература**

1. Ishida H. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin // J.Macromolecules. 1997. P. 1099-1106.
2. Сиротин И.С., Петракова В.В., Киреев В.В. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2022. № 5-6. С. 4-12.





**Влияние этилового спирта на конформацию полиамфолита  
на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина**  
*Горкина Т.Е., Липин В.А., Пошвина Т.А., Эрнандес Гарсиа Д.Д.*

*Выпускник, магистр*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [t.e.gorkina@mail.ru](mailto:t.e.gorkina@mail.ru)*

Полиамфолиты обладают положительно и отрицательно заряженными группами, за счёт чего могут проявлять себя как полиоснования или поликислоты в зависимости от pH среды [1]. Область применения полиамфолитов обширна, они могут применяться в качестве флокулянтов, связующих в полимерных композиционных и медицинских материалах, покрытиях, тканях, плёнках. Полиамфолиты способны образовывать комплексы с переходными металлами и поверхностно-активными веществами, которые могут использоваться в различных областях промышленности [2].

С помощью параметров растворимости полимера можно прогнозировать их химическую стойкость и проницаемость. Целенаправленный подбор состава растворителя даёт возможность эффективно выделять полимеры из растворов, получая при этом пленки и волокна, имеющие самый широкий спектр практического применения [3]. Высаливающими свойствами для выделения полиамфолитов из растворов могут обладать легколетучие органические соединения. Необходимое количество высаливающего соединения можно определить по конформационному состоянию макромолекулы полиамфолита в растворе.

Целью работы было изучение влияния этилового спирта на конформационное состояние полиамфолита на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина.

Для изучения конформационного состояния макромолекулы полиамфолита в водном растворе использовались метод вискозиметрии, а также методы определения оптической плотности и электропроводности.

Из полученных экспериментальных данных было установлено, что при концентрации этилового спирта от 0 об.% до 10 об.% макромолекулы находятся в развернутом состоянии, а при 15 об.% этилового спирта в растворе полиамфолита начинается сворачивание макромолекулы в клубок гидрофильными группами внутрь. При концентрации этилового спирта в растворе от 20 об.% до 85 об.% происходит коагуляция макромолекулярных клубков, а при 90 об.% полиамфолит выделяется в отдельную фазу. Поскольку при низких концентрациях этилового спирта в системе раствор имеет кислую реакцию, то наибольшую активность проявляют карбоксильные группы, на фоне которых химической активностью amino- и imino- групп можно пренебречь. При увеличении содержания этилового спирта в системе увеличивается pH и, соответственно, возрастает химическая активность amino- и imino- групп, активность карбоксильных групп при этом падает, так как уменьшается поляризирующая способность растворителя в виду того, что этиловый спирт имеет намного меньшую, чем вода диэлектрическую проницаемость. При концентрации этилового спирта от 15 об.% до 90 об.% полимерная цепь переходит в состояние глобулы.

### Литература

1. Липин В.А., Сустанов Т.А., Горкина Т.Е. Синтез полимера амфотерного типа на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина // Известия СПбГТИ(ТУ). 2020. № 52(78). С. 36-40.
2. Mouton J., Kirkelund G.M., Hassen Y., Chastagnol S., Van den Berghe H., Coudane J., Turmine M. Performances and behavior of a water-soluble and pH-sensitive polycarboxybetaine used for metal ion recovery // Mater. Today Commun. 2019. Vol. 20. P. 100575.
3. Lipin V.A., Sustavova T.A., Gorkina T.E. New Polyampholytes and their Capacity to Form Complexes with Amphoteric Surfactants // Fibre Chem. 2021. Vol. 53(2). P. 73–75.





## Разработка самовосстанавливающихся композиционных материалов медицинского применения на основе акриловых гидрогелей и наноалмазных частиц

Григорьев Д.В.<sup>1</sup>, Сивцов Е.В.<sup>2</sup>, Успенская М.В.<sup>1</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

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

Гидрогелевые повязки применяются для лечения ожогов, пролежней, язв, послеоперационных ран и других видов повреждений кожи. Они изолируют рану от внешней среды и создают барьер для микроорганизмов, оставаясь при этом проницаемыми для кислорода. Самовосстанавливающиеся гидрогели являются новыми материалами с уникальной способностью восстанавливать свою структуру и функции после снятия внешнего раздражителя (например такого, как инъекция через иглу [1]). Самовосстанавливающиеся гидрогели представляют собой ценный материал благодаря возможности их введения путем инъекции в определенный участок тела для заполнения полости неправильной формы или для формирования покрытия на поверхности при тканевой инженерии или заживлении ран. Такой материал, наполненный биологически активными соединениями, превращается в отличную систему доставки лекарственных средств местного действия в опухоли или на раны [2].

В данной работе были исследованы полимерные композиционные материалы на основе акриловых гидрогелей и детонационных наноалмазов (ДНА). Акриловые гели отличаются нетоксичностью, дешевизной и обладают высокой сорбционной емкостью и чувствительностью к внешним условиям.

ДНА обладают исключительными оптическими, механическими и биологическими свойствами. Многими отмечена биологическая активность ДНА, основанная на прооксидантном эффекте, который обуславливает антимикробную активность этого материала.

Для подтверждения возможности самовосстановления проводилось реологическое исследование с использованием реометра MCR302 Anton-Paar. Были синтезированы 7 образцов, отличающиеся содержанием ДНА (0–0.75 масс.% к сухому полимеру). Анализ полученных временных зависимостей динамических модулей  $G'$  и  $G''$  гидрогелей в трех последовательных режимах воздействия: рост амплитуды – выдержка при максимальной амплитуде осцилляций – уменьшение амплитуды до первоначального значения (все при постоянной частоте 1.5 Гц), показал, что происходит восстановление модуля упругости системы до исходных значений, что свидетельствует о способности изученных материалов к самовосстановлению.

Были изучены сорбционные характеристики и кинетика набухания данных гидрогелей в различных растворителях и при разной температуре. Показано, что с увеличением содержания ДНА происходит увеличение степени набухания.

В результате были получены полимерные композиционные материалы на основе акриловых гидрогелей и ДНА, обладающие способностью к самовосстановлению, высокой сорбционной емкостью, что открывает широкие возможности их применения в медицине.

### Литература

1. F. Kong, N. Mehwish, X. Niu, M. Lin, X. Rong, F. Hu, B.H. Lee. Personalized hydrogels for individual health care: preparation, features, and applications in tissue engineering // Materials today chemistry. 2021. Vol. 22.
2. Brandon V.S., Shahana S.K., Omar Z.F., Ali K., Nicholas A.P. Hydrogels in regenerative medicine // Advanced materials. 2009. Vol. 21, P. 3307-3329.





## Влияние природы полимерных нанореакторов на эффективность пероксиоксалатной хемилюминесцентной реакции

Дец Е.А., Якимов Н.П., Мелик-Нубаров Н.С.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

В настоящее время важнейшей проблемой лечения раковых заболеваний является резистентность опухолей к классическим методам терапии. Эту проблему можно решить путем разработки новых стратегий диагностики и терапии онкологических заболеваний.

Одна из таких стратегий использует повышенную концентрацию пероксида водорода в раковых клетках для их выявления и селективного уничтожения. В данной работе мы использовали пероксиоксалатную хемилюминесцентную реакцию (ПО-реакция), которая обладает высокой селективностью по отношению к пероксиду водорода. Свет, излучаемый в ходе этой реакции, можно использовать для фотокаталитической генерации синглетного кислорода, способного убивать раковые клетки. В ПО-реакции участвуют ароматические эфиры щавелевой кислоты.

ПО-реакция и гидролиз оксалатов протекают по нуклеофильному механизму, следовательно, увеличение реакционной способности оксалатов сопровождается понижением их стабильности в водной среде. Поэтому для применения таких систем в водных средах компоненты реакции необходимо поместить в гидрофобное ядро коллоидных частиц.

Цель настоящей работы состояла в исследовании протекания ПО-реакции в различных коллоидных системах: мицеллы блок-сополимеров лактида и полиэтиленгликоля (PLA-PEG), эмульсии изопропилмиристата (ИПМ) в воде, стабилизированные липидом, эмульсии диметилфталата (ДМФ) в воде, стабилизированные плуроником L64.

В работе были исследованы два оксалата, различающиеся по своей природе – биосовместимый бис-(N-бензоил-L-тирозин этиловый эфир) оксалат (БТЭЭ-оксалат), впервые синтезированный в настоящей работе, и коммерчески доступный бис-(2-карбопентилокси-3,5,6-трихлорофенил) оксалат (СРРО). Данные оксалаты почти на 5 порядков различаются по значениям рКа фенольной группировки, а, следовательно, по активности в ПО-реакции.

Оказалось, что тип используемой коллоидной системы сильно влияет на эффективность хемилюминесценции, причем для разных оксалатов наиболее эффективными оказываются носители разных типов: для малоактивного БТЭЭ-оксалата предпочтительнее оказались мицеллы PLA-PEG, а для активного СРРО – эмульсии ИПМ, стабилизированные лецитином.

Этот результат подчеркивает важность правильного выбора стабилизирующей системы при проведении ПО-реакции в водных средах.

*Работа поддержана грантом РФФ №23-23-00119.*





## Модифицированный поли(L-лизин) как перспективный носитель лекарственных веществ различной природы

Джузжа А.Ю.<sup>1</sup>, Катернюк Е.В.<sup>1</sup>, Гандалипов Э.Р.<sup>2</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

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

Одним из актуальных направлений современных научных исследований в области химии полимеров является разработка систем доставки лекарственных веществ, способствующих повышению их биодоступности, снижению общей системной токсичности, а также пролонгированной и адресной доставке.

Полиаминокислоты представляют собой класс синтетических (со)полимеров, характеризующихся высокой биосовместимостью, способностью к биодеградации до нетоксичных продуктов, а также возможностью дополнительной функционализации макромолекул за счет модификации боковых функциональных групп (со)полимера. Сочетание в структуре макромолекулы гидрофильных и гидрофобных аминокислотных звеньев позволяет получать амфифильные полиаминокислоты, при самоорганизации которых в водных средах возможно инкапсулирование лекарственных веществ различной природы в формирующиеся наноразмерные структуры. Так, например, были разработаны системы на основе модифицированной поли(глутаминовой кислоты), способные к инкапсулированию гидрофобных лекарственных веществ [1] и стимул-чувствительные системы на основе модифицированных полиаминокислот для доставки нуклеиновых кислот [2].

В настоящей работе с целью создания систем, способных к связыванию нуклеиновых кислот и инкапсулированию гидрофобных лекарственных веществ, путем синтеза поли(лизина) и его пост-модификации остатками различных гидрофобных (триптофан, фенилаланин, изолейцин, тирозин, валин) и основных (гистидин, аргинин) аминокислот была получена серия амфифильных полиаминокислот. Методами ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ анализа были изучены составы полимеров; полученные наноразмерные полимерные частицы были охарактеризованы методами статического и динамического рассеяния света, изучена их способность к инкапсулированию паклитаксела и олигонуклеотидного дуплекса dT-dA как стабильной физико-химической модели миРНК; проведены биологические эксперименты с целью изучения цитотоксичности синтезированных сополимеров, эффективности действия инкапсулированного в них паклитаксела, а также эффективности трансфекции миРНК в форме комплекса с исследуемыми полиаминокислотами.

Автор выражает признательность своему научному руководителю к.х.н., доценту Коржиковой-Влах Е.Г. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20104) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (РЦ Методы анализа состава вещества, Развитие молекулярных и клеточных технологий и Магнитно-резонансные методы исследования).

### Литература

1. Dzhuzha, A.Y. et al. Amphiphilic Polypeptides Obtained by the Post-Polymerization Modification of Poly(Glutamic Acid) and Their Evaluation as Delivery Systems for Hydrophobic Drugs // Int. J. Mol. Sci. 2023., Vol. 24. 1049.
2. Korovkina, O. et al. Stimuli-Responsive Polypeptide Nanoparticles for Enhanced DNA Delivery // Molecules. 2022. Vol. 27. 8495.





**pH-моделирующий гидрогель на основе нанокристаллической целлюлозы  
для лечения хронических ран**

*Дмитриева М.А., Панюта А.С., Рябченко Е.О., Кривошапкина Е.Ф.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Научно-исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [m\\_dmitrieva@scamt-itmo.ru](mailto:m_dmitrieva@scamt-itmo.ru)*

Вопрос лечения хронических ран до сих пор является не полностью решенным, что в свою очередь обременяет как пациентов, так и системы здравоохранения. Развитие хронических ран зачастую связано с защелачиванием раневого ложа. Считается, что поддержание pH раны на уровне 6 способно нейтрализовать токсичные бактериальные метаболиты, влияет на активность и дифференцировку фибробластов [1,2]. В последние годы, развитие биотехнологий привело к созданию новых направлений в решении этих проблем, одним из которых являются химически сшитые гидрогелевые повязки на основе природных полимеров, обладающих откликом на патофизиологические особенности раны [3]. Таким образом применение раневых повязок, моделирующих pH, может быть перспективным и простым вариантом лечения, способствующим заживлению хронических ран.

В проекте были разработаны гидрогелевые повязки на основе диальдегидной нанокристаллической целлюлозы (а-снс), полученной путем периодатного окисления и количество полученных альдегидных групп, составило 700 мМ/г(а-снс). Далее а-снс модифицировали аминокислотой гистидином и сшивали с желатином. Наличие ионизируемых групп имидазола приводит к высокой буферной способности полученных гидрогелей при pH ~6. Данная гидрогелевая композиция способна поддерживать pH моделируемого раневого экссудата на четко определенном уровне и предотвращать как аномальное защелачивание, так и закисление ран. Буферная способность полученных гидрогелей была изучена методом титриметрического анализа с растворами гидроксида натрия (NaOH) и соляной кислоты (HCl), а также с помощью анализа изменения pH симулированного раневого экссудата (смесь бычьего сывороточного альбумина с раствором солей входящих в состав человеческого раневого экссудата). Буферная ёмкость находилась в диапазоне от pH 4.8 до 8 и составила 0.04 м/л.

Пористость материалов исследована методом сканирующей электронной микроскопии и анализом удельной поверхности, которые показали, что гидрогель имеет большую удельную поверхность, которая составила 434 м<sup>2</sup>/г и глухие поры диаметром 3 нм. С помощью измерения таких реологических параметров, как модуль потерь и накопления, было определено время полного гелирования образца при 37 °С, которое составило 5.5 часов. Также, была изучена цитотоксичность на клетках человеческих фибробластов с использованием резазуринового теста, который показал, что гель не является токсичным и вызывает пролиферацию клеток.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект №075-15-2019-1896).*

**Литература**

1. Wallace L. A., Gwynne L., Jenkins T. Challenges and opportunities of pH in chronic wounds // *Therapeutic Delivery*. 2019. Т. 10. № 11. С. 719–735.
2. Wang Y. [и др.]. A novel pH-sensitive carrier for the delivery of antitumor drugs: Histidine-modified auricularia auricular polysaccharide nano-micelles // *Scientific Reports*. 2017. № 1 (7).
3. Prince E. [и др.]. Nanofibrillar Hydrogel Recapitulates Changes Occurring in the Fibrotic Extracellular Matrix // *Biomacromolecules*. 2021. № 6 (22). С. 2352–2362.



## Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряженных олигомеров разветвлённого строения

Дядищев И.В.

Аспирант, 4 год обучения

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [dyadischev\\_iv@ispm.ru](mailto:dyadischev_iv@ispm.ru)

Жидкие органические люминофоры представляют собой относительно новый класс светоизлучающих материалов [1]. Отсутствие агрегации и необходимости использования растворителей повышает технологичность и экологичность процессов изготовления устройств на основе таких функциональных материалов и открывает новые области их применения, такие как люминесцентные чернила, органические светоизлучающие диоды, электреты и др. Однако взаимосвязь между структурой и свойствами таких соединений остается малоизученной. Кроме того, они проявляют люминесценцию в ограниченной коротковолновой области спектра. Введение в эти молекулы солюбилизирующих групп различной природы позволяет регулировать реологические свойства получаемых материалов [2]. В то же время вариативностью электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов можно настроить спектральные характеристики молекулы.

В ходе данной работы были впервые синтезированы жидкие люминофоры на основе разветвленных олигоарилсиланов и олигоариламинов, обладающие высоким квантовым выходом фотолюминесценции (рис. 1). Было найдено, что олигоарилсиланы демонстрируют эффективный внутримолекулярный перенос энергии с периферийных битиофеновых звеньев на центральный олигофениленбензотиадиазольный. Высокая чистота и заданная структура всех полученных соединений была доказана комплексом современных методов исследования. Исследовано влияние молекулярной структуры на оптические свойства, реологию, фазовое поведение и термостабильность люминофоров.

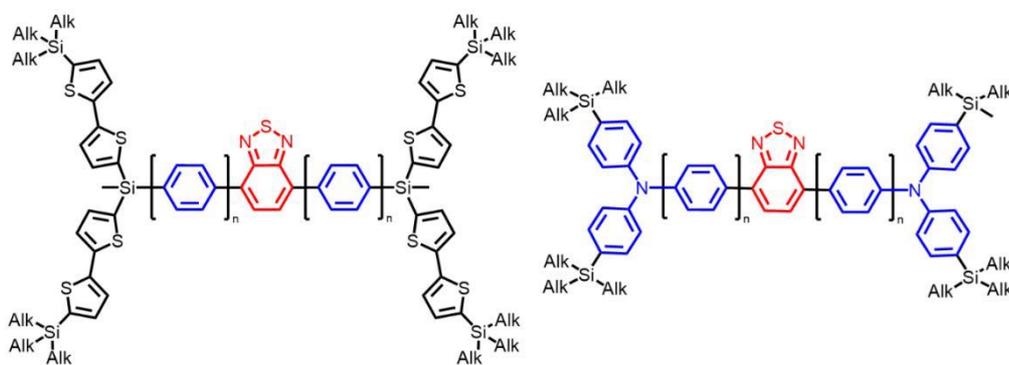


Рис. 1. Структурные формулы олигомеров, полученных в ходе работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-3843.2022.1.3.

### Литература

1. F. Lu and T. Nakanishi. Solvent-Free Luminous Molecular Liquids // Adv. Optical Mater. 2019. P. 1900176.
2. Y.N. Luponosov, D.O. Balakirev, I.V. Dyadishchev, A.N. Solodukhin, M.A. Obrezkova, E.A. Svidchenko, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko. In search of efficient solubilizing groups for liquid and luminescent oligo(phenylenethiophene) chromophores // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8. P. 17074-17082.



**Синтез и свойства новых сопряженных донорно-акцепторных олигодиофенов  
звездообразного строения для органической электроники**

**Евдокимов П.П.<sup>1,2</sup>, Балакирев Д.О.<sup>1</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*  
*E-mail: [pasharus1@mail.ru](mailto:pasharus1@mail.ru)*

Органические сопряжённые системы донорно-акцепторного типа являются наиболее перспективным типом разрабатываемых материалов для различных областей органической электроники. За счет варьирования электрондонорного и электроакцепторного фрагментов, а также  $\pi$ -сопряжённого спейсерного фрагмента, можно добиваться более тонкой настройки итоговых свойств данной системы [1].

В ходе данной работы был проведен синтез новых сопряженных донорно-акцепторных олигодиофенов звездообразного строения с различными акцепторными фрагментами. Все промежуточные соединения и конечные молекулы были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами гельпроникающей хроматографии и  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Полученные олигодиофены звездообразного строения являются перспективными донорными материалами для органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-3843.2022.1.3)*

**Литература**

1. Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor–Acceptor Substitution // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005, №44. p. 2482 – 2506.



**Синтез поли(9-(тиран-2-ил)метил-9Н-карбазола) в присутствии BuLi****Елагин Д.И.<sup>1</sup>, Мисин В.М.<sup>1</sup>, Айсин Р.Р.<sup>2</sup>, Благодатских И.В.<sup>2</sup>**

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт элементарных органических соединений РАН, Москва РоссияE-mail: [danilka-elagin@yandex.ru](mailto:danilka-elagin@yandex.ru)

Полимеры карбазола широко изучаются и применяются в качестве органических конденсаторов, светоизлучающих диодов, запоминающих и фотогальванических устройств, сенсоров [1–3]. Введение гетероатомов в основную полимерную углеродную цепь позволяет уменьшить температуру размягчения и увеличить адгезию полимеров. Полимеризация 9-(тиран-2-ил)метил-9Н-карбазола по цвиттер-ионному механизму с применением трибутиламина может проходить как в отсутствие, так и в присутствии протодонорных соединений, поэтому менее чувствительна к загрязнениям и влаге [4]. Нами впервые в присутствии анионного инициатора n-BuLi в растворе ДМСО при двух различных температурах  $20 \pm 5$  °С и  $70 \pm 5$  °С синтезирован линейный растворимый поли-9-(тиран-2-ил)метил-9Н-карбазол (ПТМК). В зависимости от условий полимеризации получены образцы ПТМК с молекулярными массами в диапазоне 6000–23500 и узкими ММР (1.15–1.35). Было обнаружено, что дробное добавление этого инициатора в реакционную систему в несколько последовательных приёмов приводило к образованию нерастворимого ПТМК. Это могло быть связано с металлизацией литием в положение 1 карбазолильных заместителей, как было показано в [5], в уже сформированных полимерных цепях при добавлении очередного количества BuLi. На этих Li-центрах далее происходило инициирование новых цепей ПТМК с первоначальным образованием разветвлённых, а затем сшитых структур. Анализ ИК-спектров растворимого ПТМК показал отсутствие замещения в положении 1 карбазола, что подтвердило возможную причину появления нерастворимости ПТМК. В целом ИК-, КР-, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C ЯМР спектры, MALDI масс-спектроскопия подтвердили линейную структуру растворимого полимера, получаемого по схеме 1.

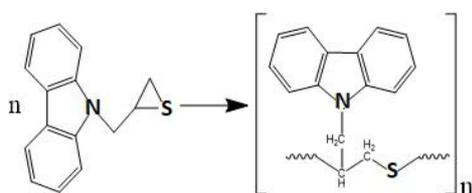
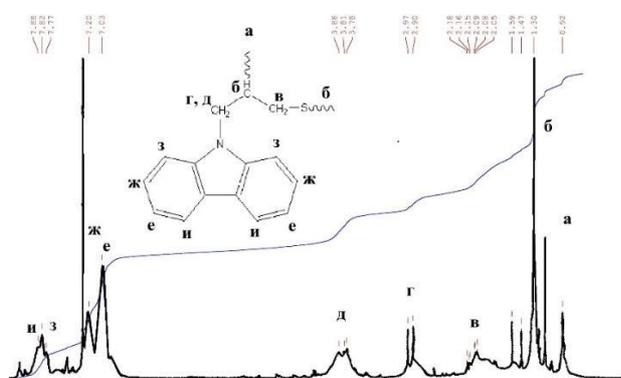


Схема 1. Синтез ПТМК

Рис. 1. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр ПТМК**Литература**

1. Bekkar, F. Polycarbazole and its derivatives: synthesis and applications. A review of the last 10 years // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P.1-33.
2. Grazulevicius J.V., Strohriegel P. [et al]. Carbazole containing polymers: synthesis, properties and applications // *Progress in polym. Science*. 2003. Vol. 28. P.1297-1353.
3. Bagdziunas, G. Poly(9H-carbazole) as an organic semiconductor for enzymatic and non-enzymatic glucose sensors // *Biosensors*. 2020. Vol. 10. P. 1-15.
4. Vaitusionak, A. Organocatalytic controlled anionic ring-opening polymerization of carbazole-containing thiiranes // *Eur. Polym. J.* 2019. Vol. 117. P. 179-187.
5. Schlosser M. Position-flexible elaboration of halogenated heterocycles: metalated species as key intermediates for synthesis // *Synlett*. 2007. Vol. 20. P. 3096-3102.



**Синтез и свойства редокс-активных микрогелей  
на основе поли-N-изопропилакриламида**  
**Жванская Е.С.<sup>1</sup>, Николенко А.Д.<sup>2</sup>, Кожунова Е.Ю.<sup>1,3</sup>**

*Студент, 3 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [zhvanskaia.es20@physics.msu.ru](mailto:zhvanskaia.es20@physics.msu.ru)*

Полимерным гелям свойственна восприимчивость и способность набухать в растворителе. Благодаря этим свойствам существует множество областей применения гелей. Большой практический интерес представляют микрогели, сочетающие в себе свойства макромолекул, коллоидов и поверхностно-активных веществ [1]. Мы исследуем возможность применения микрогелей в проточных аккумуляторах, преимуществами которых служат быстрое переключение между режимами зарядки и разрядки, независимость мощности и ёмкости, масштабируемость и большой срок службы по сравнению с существующими аккумуляторами [2]. Достоинствами проточных аккумуляторов на основе водного коллоида микрогелей являются экологичность, дешевизна, возможности для «настройки», низкая вязкость электролита, безопасность. В данной работе рассматриваются микрогели-окислители, которые могут играть роль католита.

В качестве редокс-активного компонента микрогелей взят стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) в двух модификациях в зависимости от химического состава микрогеля. Синтезированы микрогели на основе взаимопроникающих сеток (ВПС) термочувствительного поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА) и pH-чувствительной полиакриловой кислоты, к которой при последующей модификации присоединён 4-амино-ТЕМПО. Также синтезированы микрогели путём сополимеризации НИПА и N-(3-аминопропил)метакриламида гидрохлорида (АПМА), к которому пришит 4-(3-карбокситропанамидо)-ТЕМПО («янтарный» ТЕМПО).

Гидродинамические радиусы микрогелей определялись методом динамического светорассеяния. С одной стороны, образцы с АПМА меньше, чем ВПС-микрогели с полиакриловой кислотой, что уменьшает вязкость коллоидной системы и облегчает прокачку электролита. С другой стороны, ВПС-микрогель несёт большее число ТЕМПО-групп в силу способа синтеза, то есть имеет большую редокс-активность, чем сополимерный микрогель. Так, у обоих образцов есть свои преимущества в контексте проточных аккумуляторов. Исследовано поведение микрогелей при различных концентрациях солей, которые используются как фоновый электролит, и выявлено максимально возможное эффективное значение, при котором микрогели не агрегируют, сохраняя стабильность коллоида. Проведены измерения в трёхэлектродной ячейке, которые показывают способность обратимо окисляться. Электрохимическая активность образцов подтверждает успешность пришивки ТЕМПО-групп и делает возможным использование микрогелей таких составов для проточных аккумуляторов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-13-00115.*

#### **Литература**

1. Plamper, F. A.; Richtering, W. Functional Microgels and Microgel Systems // Acc. Chem. Res. 2017, 50 (2), 131–140.



**Компьютерное моделирование комплексов кольцевых СНП-ПАВ****Жолудев С.И., Петровский В.С.***Аспирант, 1 год обучения**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия**E-mail: [zholudev@polly.phys.msu.ru](mailto:zholudev@polly.phys.msu.ru)*

Разработка шовных материалов для клинического применения является важной задачей полимерной науки, сохраняющей актуальность по сей день. Это связано с тем, что клеи, успешно выполняющие схожие задачи в других областях человеческой деятельности, не подходят для биомедицинского приложения, поскольку в этом случае необходима не только хорошая адгезия материала к поверхности, но также - биоразлагаемость и биосовместимость[1]. Решением данной задачи может стать выделение подходящих полипептидов из живых организмов, однако на данный момент этот подход оказывается технически сложным для реализации[2]. В качестве альтернативы напрашивается создание искусственных полипептидов, аминокислотная последовательность которых практически повторяет природные аналоги. В связи с этим интерес вызывают синтетические заряженные полипептиды, которые по аминокислотному составу близки к эластину и обладают структурой -Val-Pro-Gly-X-Gly, где X - лизин или валин[3]. Образование комплексов осуществляется за счёт добавления молекул додецилбензолсульфоната натрия. В ряде экспериментов такие комплексы сверхзаряженных несвернутых полипептидов (СНП) с поверхностно-активными веществами уже продемонстрировали отличную адгезию к поверхностям искусственного и естественного происхождения.

Данная работа направлена на изучение свойств (размера и формы) одиночных кольцевых полипептидов, а также их комплексов с ПАВ в водном растворе в зависимости от их длины и температуры раствора методом атомистического компьютерного моделирования при помощи пакета программ GROMACS. Кроме того, проведение силовых экспериментов, заключающихся в вытягивании одного из полипептидов из комплекса, применяется здесь для исследования изменения прочности комплекса в зависимости от длины полипептида и сравнения полученных данных с имеющимися результатами для линейных цепей соответствующей длины. Таким образом, основным итогом представляемой работы является получение информации о влиянии топологии сверхзаряженных несвернутых полипептидов (СНП) на свойства комплекса СНП-ПАВ, что не только вызывает интерес с точки зрения фундаментальной науки, но также имеет перспективу использования на практике при создании биосовместимого клея на их основе.

*Авторы выражают благодарность профессору Потемкину И.И. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 22-43-04417. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского государственного университета.*

**Литература**

1. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H. Toward living radical polymerization// Accounts of chemical research. 2008, №41(9), p. 1133-1142.
2. Lee, H., Lee, B.P., Messersmith, P.B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos // Nature. 2007, №448(7151), p. 338-341.
3. Ma, C., Malessa, A., Boersma, A. J., Liu, K., Herrmann, A. Supercharged proteins and polypeptides // Advanced Materials. 2020, №32(20), 1905309.



## Новые полиорганосилоксаны с привитыми [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофеновыми фрагментами

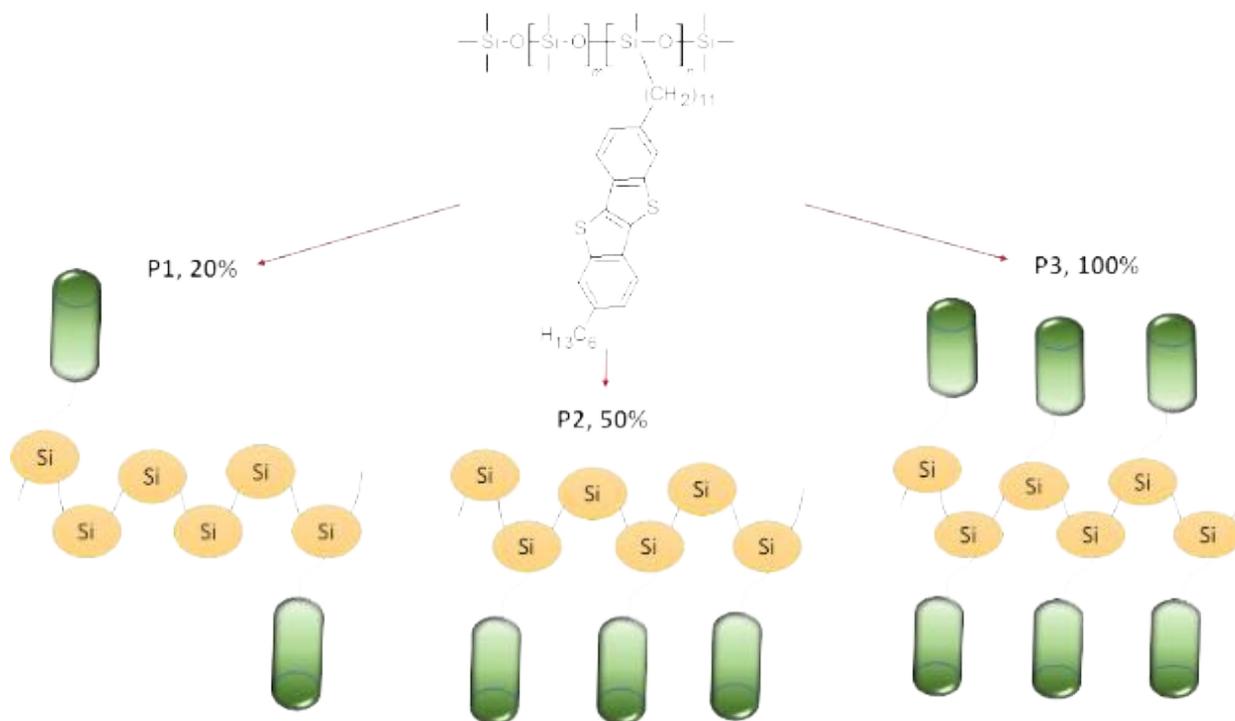
Заборин Е.А., Борщев О.В., Городов В.В., Полинская М.С.,  
Пономаренко С.А., Скоротецкий М.С.

Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С.Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

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

[1]Бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (ВТВТ) и его производные – одни из наиболее эффективных органических полупроводников являются используемых в органических полевых транзисторах [1]

В настоящей работе представлены синтез и свойства новых кремнийорганических полимеров, с привитыми группами диалкилпроизводных фрагментов ВТВТ. Изучены термические свойства, фазовое поведение новых полимеров, а также представлены данные о рентгеноструктурном анализе [2].



Работа была проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30028).

### Литература

1. Ebata H., et al. J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 51. P. 15732-15733.
2. Zaborin, E.A., Borshchev, O.V., Skorotetskii, M.S. et al. Polym. Sci. Ser. B 64, 841–854 (2022).

## Твердые полимерные электролиты на основе смесей полимеров

**Завидов О.В., Климов В.В.**

Аспирант, 2 год обучения

Волгоградский государственный технический университет,  
Химическо-технологический факультет, Волгоград, Россия

E-mail: [z0139@yvk.com](mailto:z0139@yvk.com)

Одна из основных проблем существующих литий-ионных аккумуляторов связана с использованием жидких органических растворителей в составе электролита. Для них характерны следующие проблемы: образование дендритов, приводящее сперва к снижению ёмкости, а в последствии к короткому замыканию; испарение при повышении температуры, приводящее к вздутию; и при повреждении корпуса, утечка с возгоранием и возможно взрывом. В связи с этим в мире ведётся разработка более безопасных и эффективных электролитов. В качестве одного из решений данной задачи предложено использовать полимеры, содержащие электроотрицательные группы. Однако при комнатной температуре ионная проводимость монополимерных электролитов часто недостаточно высока [1].

Существует несколько способов повысить ионную проводимость твердых полимерных электролитов (ТПЭ): создание композиций с добавлением пластификаторов, ионных жидкостей, оксидов металлов, а также смешение двух и более полимеров [2].

В работе представлены результаты исследования смесевых полимерных композиций на возможность их использования в качестве ТПЭ. Так рисунке 3 приведена температурная зависимость ионной проводимости для полимерной смеси поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом в соотношении 1:1 с использованием соли бис(фторсульфонил)имида лития (LiFSI) в качестве донора ионов в сравнении с поливинилиденфторидом с этой же солью.

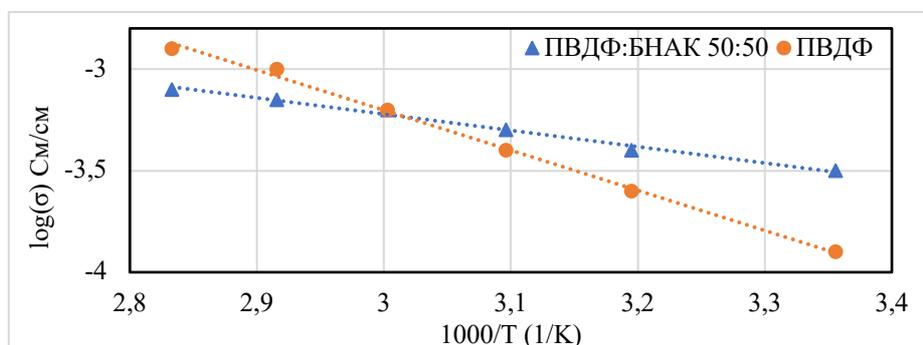


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости от температуры 25 80 °С

Из рисунка видно, что при 25 °С ионная проводимость для смеси полимеров выше, чем для одиночного полимера. Это преимущество сохраняется вплоть до 55 °С, при дальнейшем повышении температуры ситуация меняется на противоположную. Однако из-за наличия остаточного растворителя или при использовании гель-полимерных электролитов, которые также содержат значительное количество растворителя, температурный режим батареи будет ограничен именно этой температурой. Можно сделать вывод что использование смесей полимеров может оказаться перспективным направлением для дальнейших исследований.

### Литература

- Mindemark J. et al. Beyond PEO-Alternative host materials for Li<sup>+</sup>-conducting solid polymer electrolytes // Progress in Polymer Science. 2018. Vol. 81. P. 114–143.
- Ngai K.S. et al. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications // Ionics. 2016. Vol. 22, № 8. P. 1259–1279.

## Новые гуанидинсодержащие полиамфолиты в качестве носителей лекарственных средств

Загуменнова Д.Д.<sup>1</sup>, Горбунова М.Н.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Пермский государственный научно-исследовательский университет,  
химический факультет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия

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

Полифункциональные водорастворимые сополимеры, молекулы которых содержат катионные и анионные группы, обладают амфотерными свойствами и считаются одним из наиболее интересных и перспективных классов полимеров [1]. Полиамфолиты находят широкое применение в различных отраслях медицины и молекулярной биологии, в том числе в качестве полимера-носителя лекарственных средств [2].

Широкие перспективы при разработке новых водорастворимых физиологически активных препаратов пролонгированного действия путем функционализации макромолекулярных соединений лекарственными средствами могут представлять сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) с непредельными кислотами.

Сополимеры АГХ с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами были получены методом радикальной сополимеризации в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты. Иммунизацию лекарственных средств (изониазида и ампициллина) на сополимеры осуществляли методом полимераналогичных превращений в растворе этанола (рис. 1).

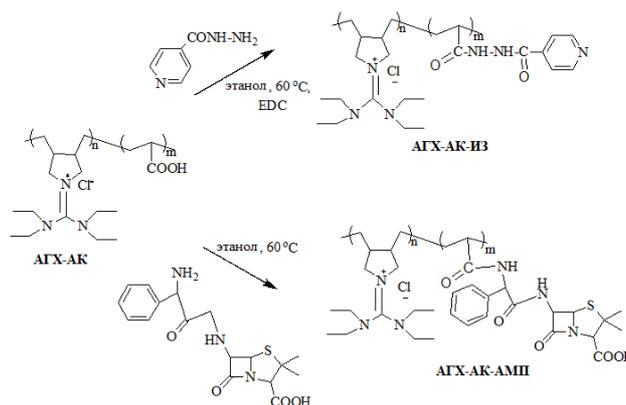


Рис. 1. Модификация сополимера АГХ-АК изониазидом и ампициллином

Путем функционализации макромолекулы полиамфолита изониазидом и ампициллином получены новые водорастворимые физиологически активные лекарственные формы пролонгированного действия, обладающие высокой антимикробной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-23-00073. Аналитические, спектроскопические и биологические исследования были выполнены с использованием центра коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества».

### Литература

1. Kudaibergenov S. Application of polyampholytes in emerging technologies // Materials today: proceedings. 2022. V. 71. P. 31-37.
2. Haag S.L., Bernards M.T. Polyampholyte hydrogels in biomedical applications // Gels. 2017. V. 3. P. 41.

**Синтез и свойства гидрофобно-модифицированных полиуретановых загустителей****Заргарагаян Г.А.<sup>1</sup>, Журавлев П.А.<sup>1,2</sup>**

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия<sup>2</sup>ОИПП «Технология» имени А.Г. Ромашина, Обнинск, РоссияE-mail: [zargaragaiana@gmail.com](mailto:zargaragaiana@gmail.com)

Для улучшения качества водно-дисперсионных ЛКМ в них вводятся реологические добавки. Данные добавки, как правило, добавляют в небольших количествах (до 3%), но они существенно влияют на потребительские свойства ЛКМ, такие как способ нанесения ЛКМ, способность к загустеванию при перемешивании, способность к расслаиванию при хранении в таре и др [1]. Все эти аспекты определяются реологией, а именно взаимодействием добавок с другими компонентами системы.

Наиболее интересными для изучения являются гидрофобно-модифицированные этоксилированные полиуретаны (HEUR) – добавки, являющиеся загустителями ассоциативного типа. Тем не менее до сих пор в полной мере не изучена взаимосвязь между структурой полиуретанового загустителя и реологическими свойствами получаемых в конечном итоге дисперсий, что оставляет большой простор для исследований [2].

В рамках работы были синтезированы гидрофобно-модифицированные полиуретановые загустители с различными молекулярными массами путём реакции полиприсоединения с использованием полиэтиленгликоля, изофорондиизоцианата и цетилового спирта. У полученных полиуретановых загустителей была исследована загущающая способность на коммерческих дисперсиях.

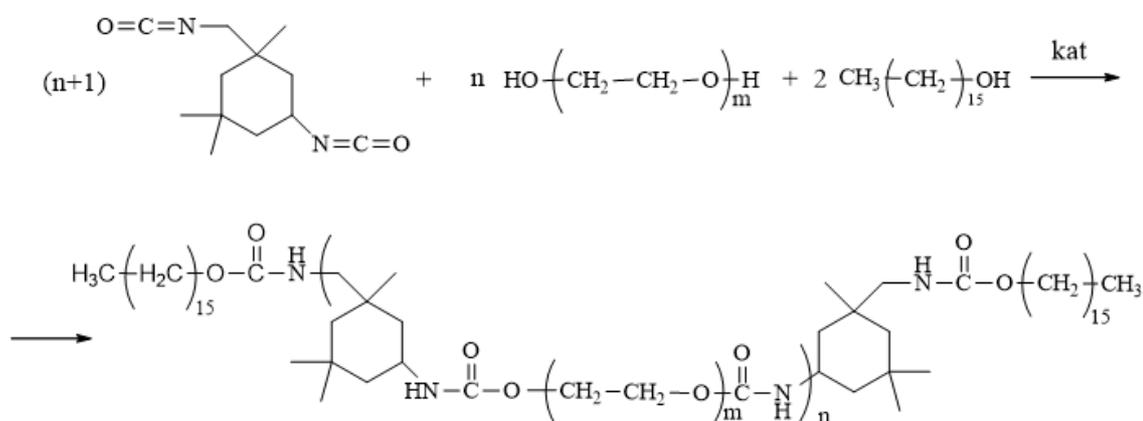


Схема 1. Синтез гидрофобно-модифицированных полиуретановых загустителей

**Литература**

1. Santos, F. A., Bell, T. J., Stevenson, A. R., Christensen, D. J., Pfau, M. R., Nghiem, B. Q., Fernando, R. H. (2016). Syneresis and rheology mechanisms of a latex-HEUR associative thickener system. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14(1), 57–67. Fernando RH, Glass JE (1984).
2. Добавки для водорастворимых лакокрасочным материалов / Вернфрид Хайлен; [пер. с англ. А.А. Корда; науч. ред. пер.: Л.А. Сахарова, О.А. Куликова, Т.Ф. Потемина]. – Москва: Пэйнт-Медия, 2011. – 176.



**Исследование инициирования анионной полимеризации акрилонитрила  
под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7**

*Захарова А.Д.<sup>1</sup>, Подвальная Ю.В.<sup>2</sup>, Тарасов А.Е.<sup>2</sup>, Грищук А.А.<sup>2</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*<sup>1</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени  
Н.П. Огарева, Институт наукоёмких технологий и новых материалов, Саранск, Россия*

*<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черногловка, Россия*

*E-mail: [alisa\\_zakharova\\_01@bk.ru](mailto:alisa_zakharova_01@bk.ru)*

Сверхвысокомолекулярные полимеры обладают повышенной прочностью, по сравнению с такими же полимерами низкой молекулярной массы. Высокая запутанность значительно улучшает их механические свойства, износостойкость, термическую стабильность и химическую стойкость. Процесс получения и свойства сверхвысокомолекулярного полиакрилонитрила изучены слабо. Одной из важнейших областей применения полиакрилонитрила (ПАН) является получение углеволокна в процессе пиролиза "белого" ПАН-волокна. Понимая, что процесс получения углеволокна является многостадийным и его качество (главным образом прочность, модуль) зависит от множества факторов, нельзя не принимать во внимание первую стадию – синтез полиакрилонитрила. Очень важно, чтобы в процессе получения ПАН, желательнее в мягких условиях, не вносились примеси атомов металлов, которые невозможно полностью удалить в ходе дальнейшей обработки ПАН (пряжение, карбонизация, графитизация). Эти примеси неизбежно создают дефекты структуры углеволокна, не позволяющие в максимальной степени приблизиться к теоретическим значениям их прочностных характеристик. Кроме того, наличие таких примесей в составе полимера, как атомы галогенов и серы, приводит в ходе термообработки волокон к образованию токсичных и корродирующих соединений летучих соединений. Использование сверхвысокомолекулярного ПАН для получения волокон в литературе не описано. Потенциально такое ПАН-волокно может иметь улучшенные характеристики по сравнению с выпускаемым, что также может положительно сказаться на качестве углеволокна, произведенного из сверхвысокомолекулярного полиакрилонитрила.

Сверхвысокомолекулярный полиакрилонитрил можно получить анионной полимеризацией акрилонитрила под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7. При этом в реакционную среду не вносятся примеси металлов и не будут ухудшаться характеристики ПАН-волокна. Однако процесс полимеризации акрилонитрила под действием этого катализатора подробно не исследован. В связи с этим актуальной задачей является исследование инициирования анионной полимеризации акрилонитрила под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7.

В работе с применением ЯМР-спектроскопии исследовано строение активного центра ведущего полимеризацию акрилонитрила под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7. Показано, что эффективность инициирования полимеризации низкая и только часть катализатора образует активные центры ведущие полимеризацию мономера. Строение активного центра ведущего анионную полимеризацию акрилонитрила подтверждено квантово-химическими расчетами. Исследование кинетических закономерностей полимеризации, показывает, что реакция имеет второй порядок по мономеру. Скорость полимеризации на порядок выше, чем под действием другой инициирующей системы на основе тоже третичного амина 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

*Работа выполнена по теме Государственного задания №. 0089- 2019-0008 (№ государственной регистрации. АААА-А19-119041090087-4)*





## Исследование молекулярных и гидродинамических характеристик сополифлуоренов в растворах и плёнках

Зеленцов М.Д.

Магистрант 1 года обучения

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Институт технологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [dart.xergus@ya.ru](mailto:dart.xergus@ya.ru)

Полифлуорены – один из наиболее универсальных классов сопряжённых полимеров, они могут применяться при конструировании любых устройств. Одной из важнейших характеристик сополифлуоренов (СПФ) является возможность точного регулирования электрооптических свойств за счёт функционализации люминофорными, донорно-акцепторными, зарядо-транспортными, металлосвязывающими фрагментами. Среди всех сопряжённых полимеров поли(9,9-диоктилфлуорен) (PF8) и его производные дисополифлуорены получили широкий спектр практического применения в микроэлектронике, оптике, фотогальванике, таких, как полимерные светоизлучающие диоды (PLED), полевые транзисторы, полимерные фотоэлектрические ячейки, а также в качестве хемосенсоров и биосенсоров, в аналитическом оборудовании [1,2]. Методами молекулярной гидродинамики и оптики исследованы разбавленные растворы линейных полифлуоренов и их производных, сополифлуоренов, различающихся молекулярной массой, и структурой сомономеров, в хлороформе.

Для линейных полифлуоренов и сополифлуоренов зафиксировано существование одной моды, отражающей движение их изолированных макромолекул. Установлено, что для всех сополифлуоренов, независимо от структуры бокового заместителя сомономеров, равновесная жёсткость близка к жёсткости цепей линейного полифлуорена, длина сегмента Куна  $A \approx 16$  нм и выше, чем исследованные ранее производные сополифлуоренов с мольной долей 0.02 паракарбазольных единиц.

В случае сополифлуоренов с мольной долей паракарбазольных единиц в хлороформе зафиксировано агрегатообразование.

### Литература

1. Scherf U., Neher D. Polyfluorenes // Berlin: Springer, volume 212, 2008. – P. 5–26. DOI: 10.1007/978-3-540-68734-4
2. Zhu W., Wei C., An X., Weng J., Liu B., Wang N., Sun N., Sun L., Yu M., Lin J., Bai L., Sun C., Lu D., Xie L., Huang W. Polydiarylfluorene Molecular Weight Effects on  $\beta$ -Conformation Formation for Amplified Spontaneous Emission for Optoelectronic Applications // ACS Applied Polymer Materials, vol. 1, issue 9, 2019. – P. 2352–2359. DOI: 10.1021/acsapm.9b00451





## Сравнение модифицирования поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока и 40 кГц

*Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.*

*Аспирант, 3 год обучения*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [zinovyev@ispm.ru](mailto:zinovyev@ispm.ru)*

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) – стеклообразный полимер, обладающий большим свободным объёмом, и, как следствие, высокой проницаемостью, что позволяет использовать его в изготовлении ассиметричных газоразделительных мембран. Но наряду с высокими показателями проницаемость ПВТМС обладает невысокой селективностью, составляющей по паре кислород/азот  $\alpha \sim 4$ , что мало отличается от других полимеров, используемых в этой области. В этой связи задача повышения коэффициента селективности без потери проницаемости является актуальной.

В настоящее время наиболее эффективным, технологичным и экологически чистым методом модифицирования полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы [1]. Ранее нами было исследовано влияния обработки в разряде постоянного тока на аноде на контактные и химические свойства поверхности и газоразделительные свойства ПВТМС. Было установлено существенное увеличение коэффициента разделения смеси  $O_2/N_2$  от  $\alpha=3.8$  до  $\alpha=10.0$  и показано образование на поверхности полимера слоя  $SiO_x$  [2]. Также была изучена толщина и химическая структура модифицированного в плазме слоя ПВТМС, показавшая образование градиентного по химическому составу слоя толщиной 40–50 нм.[3].

Однако в промышленности на сегодняшний день для активации поверхности полимерных материалов используются установки переменного тока (низкочастотный 50 Гц, 40 кГц и высокочастотный 13,56 МГц). В этой связи была поставлена задача оценки влияния на поверхность ПВТМС обработки в разряде 40 кГц в атмосфере воздуха при пониженном давлении, изучение изменения её контактных свойств, химической структуры и морфологии после плазмохимического модифицирования. Было показано, что в результате обработки в данном разряде относительно разряда постоянного тока происходят менее глубокие изменения в химической структуре поверхности, однако шероховатость возрастает практически в 10 раз спустя 15 секунд обработки. Эффект повышения коэффициента идеальной селективности  $\alpha$  для ПВТМС после разряда 40 кГц составил с 3.8 до 5.6, что показывает, что при дальнейшей оптимизации на промышленных установках можно улучшать газоразделительные свойства ПВТМС.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00655). Измерения краевого угла смачивания проводились в Центре коллективного пользования "Центр исследований полимеров" ИСПМ РАН.*

### Литература

1. Modification of Polymer Properties / Eds. Jasso-Gastinel, C.F., Kenny, J.M. William Andrew P. 2017.
2. Zinovev A. V., Piskarev M. S., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Gilman A. B., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of Polyvinyltrimethylsilane in Direct-Current Discharge // High Energy Chemistry. 2021. V.55. №5. P. 407-413.
3. Piskarev M., Skryleva E., Senatulin B., Gatin A., Gilman A., Zinovev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. Depth profile analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // Coatings. 2021. V. 11. № 11. P. 1317-1318.



## Синтез наночастиц платины в полимерных матрицах хитозана и сополимера хитозан-поливинилпирролидона

Зуев Д.Н.<sup>1</sup>, Апрятина К.В.<sup>1</sup>, Амарантов С.В.<sup>2</sup>, Смирнова Л.А.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>ФНИЦ "Кристаллография и фотоника", Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

E-mail: [zuev2020@mail.ru](mailto:zuev2020@mail.ru)

Наночастицы (НЧ) платины вызывают большой научный интерес, который проявляется в различных биотехнологических и наномедицинских областях из-за их антимикробных, антиоксидантных и противоопухолевых свойств. НЧ Pt проявляют высокую эффективность при низких концентрациях, однако, для клинического использования НЧ необходимо учитывать несколько факторов, таких как их стабильность, биораспределение, биологическая активность, накопление, доставка к определенным органам и растворимость полимера-стабилизатора в нейтральных средах. Одним из наиболее перспективных полимеров для стабилизации НЧ является хитозан, в связи с его биосовместимостью и полифункциональными биологическими свойствами. В работе рассмотрена модификация хитозана путем привитой и блок-сополимеризации с N-винилпирролидоном, исследованы свойства сополимеров, получены НЧ платины в растворах хитозана и его сополимеров с ВПД. НЧ платины получали в растворах полимера-стабилизатора из допанта  $H_2PtCl_6$  при использовании боргидрида натрия как восстановителя с одновременным УФ-воздействием. Композиции были исследованы методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), ИК-спектроскопией, динамического светорассеяния, дифференциальной сканирующей калориметрией, динамическим механическим анализом. Показано, что в растворе хитозана с конформацией макромолекул жесткий стержень сформированные НЧ платины характеризуются в основном средним радиусом 1.4 нм по данным РМУ (рис. 1, а) и 1.7-4 нм по данным ПЭМ (рис. 1, б).

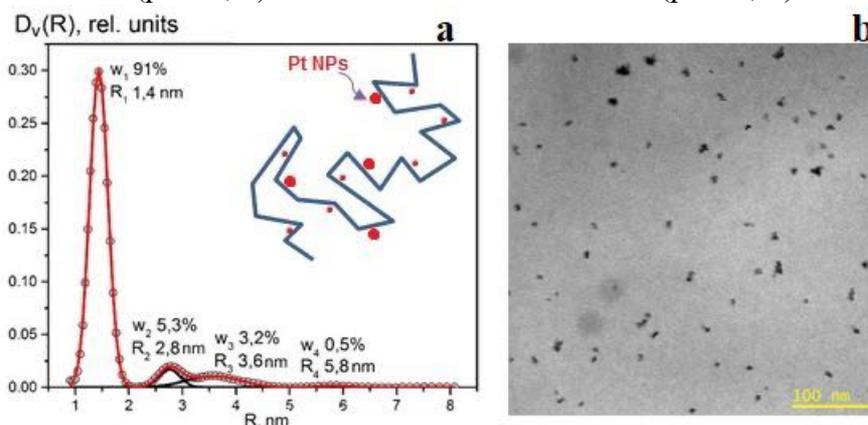


Рис. 1. Размерные характеристики НЧ платины в растворе хитозана с конформацией макромолекул - жесткий стержень по данным а) РМУ; б) ПЭМ

Разработанные композиции могут найти применение при разработке материалов для фототермической терапии, в качестве противоопухолевых агентов, а также для целевой доставки лекарственных средств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00188.



## Влияние строения поли(лактид-блок-этиленгликоля) на характеристики наносомальной формы оксалиплатина

Иваненко А.Д.<sup>1,2</sup>, Пучкова Ю.А.<sup>2</sup>, Седуш Н.Г.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, ИНБИКСТ, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [antoninaiv2001@mail.ru](mailto:antoninaiv2001@mail.ru)

Получение полимерных наночастиц для доставки лекарственного средства (ЛС) к целевому органу уже долгое время является актуальным предметом исследований. Инкапсулирование ЛС в частицу-носитель позволяет использовать меньшие концентрации ЛС, повысить терапевтическую эффективность за счет увеличения времени нахождения ЛС в кровотоке, добиться желаемой схемы высвобождения, а также защитить здоровые ткани от токсического влияния ЛС. Большой интерес для разработки таких систем доставки представляют биоразлагаемые и биосовместимые сополимеры лактида и этиленгликоля (mPEG-b-PLA), преимущество которых заключается в одностадийном синтезе, возможности получения соединений заданного состава и частиц-носителей с необходимыми характеристиками без использования стабилизаторов [1]. Оксалиплатин является одним из наиболее часто используемых химиотерапевтических препаратов для лечения различных видов рака [2]. Однако ряд побочных эффектов при его использовании в свободной форме обуславливает поиск оптимального носителя.

Целью работы является исследование влияния строения двойных блок-сополимеров mPEG<sub>113</sub>-b-P(D,L)LA<sub>n</sub> на эффективность загрузки оксалиплатина в наночастицы, скорость его высвобождения и цитотоксичность наносомальной формы.

Растворной полимеризацией с раскрытием цикла лактида были синтезированы двойные блок-сополимеры mPEG<sub>113</sub>-b-P(D,L)LA<sub>n</sub> со степенями полимеризации полилактидного блока 14, 33, 70. Частицы на основе PEG<sub>113</sub>-P(D,L)LA<sub>n</sub> с инкапсулированным оксалиплатином получали методом наноосаждения, массовая доля ЛС 5%. Содержание оксалиплатина в полученных наночастицах и эффективность загрузки составили для всех образцов 4.6 масс.% и 91%. Увеличение длины гидрофобного блока от 14 до 70 звеньев не приводит к значительному увеличению содержания загруженного препарата в блок-сополимерных наночастицах, что может быть связано с преимущественной адсорбцией препарата на границе раздела «ядро-оболочка». По данным динамического светорассеяния полученные частицы характеризовались средним размером 20–25 нм. Изображения просвечивающей электронной микроскопии полученных наночастиц демонстрируют сферическую форму, а также узкое распределение по размерам и одинаковую морфологию. Исследование высвобождения оксалиплатина показало в первые 20 мин увеличение количества высвободившегося ЛС с увеличением длины P(D,L)LA-блока, что может быть связано с уменьшением плотности прививки цепей mPEG<sub>113</sub>. Однако через 3 часа все образцы демонстрируют высвобождение препарата около 90%. Цитотоксичность наночастиц PEG<sub>113</sub>-P(D,L)LA<sub>n</sub> исследовали на нескольких линиях клеток с помощью МТТ-теста. Установлено, что ненагруженные частицы являются биосовместимыми, т.к. для них отсутствует цитотоксический эффект на всех линиях клеток. В составе наносомальной формы оксалиплатин сохраняет высокую пролиферативную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-73-10079-П).

### Литература

1. Suk J.S., Xu Q., Kim N. [et al.] PEGylation as a strategy for improving nanoparticle-based drug and gene delivery // Adv. Drug Deliv. Rev. -2016. -V. 99. -P. 28 - 51.
2. Sedush N.G., Kadina Y.A., Razuvaeva E.V. [et al.] Nanoformulations of Drugs Based on Biodegradable Lactide Copolymers with Various Molecular Structures and Architectures // Nanobiotechnology Reports. -2021. -V. 16. -P. 421- 438.



### Химический рециклинг полиэфирного шинного корда с получением непредельных смол

*Измалков Д.А., Киришанов К.А., Борисенко Д.Ю., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Москва, Россия*

*E-mail: [jimsens@vk.com](mailto:jimsens@vk.com)*

В настоящее время актуальной задачей в промышленности является переработка отходов шинного корда. Такие отходы представляют собой волокна армирующего текстильного наполнителя с примесью резиновой крошки. Наиболее часто в качестве армирующего волокна в шинном корде используют волокно из полиэтилентерефталата. Перспективным способом переработки отходов шинного корда является их химический рециклинг с последующим получением непредельных полиэфирных смол.

Первоначально при температуре 250 °С в течение 1.5 часов в расплаве проводили реакцию волокон ПЭТ с олигоэфиром с целью уменьшения молекулярной массы и усреднения мономерного состава. В качестве олигоэфира использовали олиго(пропиленгликоль-со-этилен фталат-со-терефталат) (ОПЭПТ). Далее для получения ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) проводили реакцию ОПЭПТ с диэтиленгликолем и малеиновым ангидридом при температуре 150 °С под вакуумом и при интенсивном перемешивании. Средневесовая и среднечисловая молекулярные массы составляют 1600 и 3300 г/моль для ОПЭПТ, 350 и 600 г/моль для НПС, соответственно [1].

Одновременно с химическими превращениями в полиэфире происходит термическая девулканизация резиновой крошки с образованием гель- и золь-фракций, при этом происходит увеличение кажущейся константы скорости набухания с 0.06 до 0.15 мин<sup>-1</sup>.

Полученный продукт растворяли в стироле в соотношении 3:1 для получения отверждаемого раствора ненасыщенной полиэфирной смолы. Последующее отверждение смолы проводили в силиконовой форме. Для этого к смоле добавляли пероксид бензоила в виде пасты в пластификаторе (Paraplex G-50). Отверждение проводили при температуре 135 °С. Время жизни системы составило 150 минут [2].

Отвержденный продукт представляет собой твердую полируемую смолу, внешний вид которой приведен на рисунке 1.

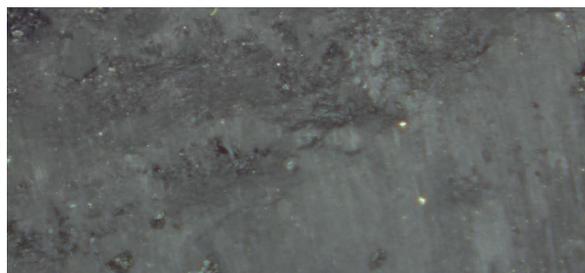


Рис. 1. Внешний вид отвержденной ненасыщенной полиэфирной смолы.

#### Литература

1. Киришанов К.А., Измалков Д.А., Борисенко Д.Ю., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Химический рециклинг отходов полиэфирного шинного корда. Часть 1. Обзор // Каучук и резина. 2023. Т. 1.
2. Киришанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Практикум по современным способам получения сложных эфиров. Учебно-методическое пособие // Москва: Издательство «Перо». 2023. 53-54 с.



**Фазовое состояние, реологические и теплофизические свойства смесей эпоксидного олигомера, парафина и асфальтенов**  
**Ильина С.О.<sup>1,2</sup>, Горбунова И.Ю.<sup>1</sup>, Ильин С.О.<sup>2</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения, младший научный сотрудник*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [lady.ilina.sv@mail.ru](mailto:lady.ilina.sv@mail.ru)*

Одним из современных инновационных способов повышения эффективности использования энергии является применение фазопереходных материалов. Наиболее распространенным кристаллизующимся фазопереходным агентом для создания фазопереходных материалов является парафин [1]. Он является легкодоступным и недорогим веществом, химически стабильным, нетоксичным и обладающим высокой теплоаккумулирующей способностью. В качестве заготовки полимерной матрицы, позволяющей сохранять форму изделия [2], целесообразнее использовать низковязкие реактопласты, в частности, эпоксидные, и вводить парафин в жидком виде для достижения максимальной плотности упаковки путем создания концентрированной эмульсии. Однако возникает необходимость придания устойчивости каплям парафина в эпоксидной среде при ее отверждении, например, созданием эмульсии Пикеринга [3]. Асфальтены и их наноагрегаты адсорбируются на границе раздела вода/масло, тем самым стабилизируя эмульсии [4]. В связи с этим, цель работы – получение и исследование фазопереходного материала на основе эмульсии парафина в эпоксидном олигомере с использованием асфальтенов в качестве стабилизатора.

Объектом исследования выступили смеси эпоксидного олигомера (DER-330, Dow Chemical, США), содержащие парафин и асфальтены. Содержание парафина в смеси олигомера, отвердителя (4,4'-диаминодифенилсульфон) и асфальтенов составляло 0, 15, 25, 35 и 45 масс.%. Во всех смесях содержание асфальтенов было в 10 раз меньше содержания парафина. Для оценки фазового состояния смесей проведен расчет фазовых диаграмм согласно теории Флори-Хаггинса. Для исследования свойств эпоксидных композиций применяли ротационную реометрию и дифференциальную сканирующую калориметрию. Смешение компонентов проводили после их предварительного нагревания до 100 °С в течение 1 мин, отверждали при 180 °С в течение 3 ч.

Согласно расчетным фазовым диаграммам, пара парафин/асфальтены показывает наибольшую взаимную растворимость. Благодаря растворению асфальтены представляют собой большое количество наноразмерных агрегатов, которые стабилизируют капли парафина при их содержании до 45 масс.%. Расплавленный парафин уменьшает вязкость смесей и немного замедляет их отверждение. Отвержденные композиции способны сохранять и отдавать тепловую энергию благодаря плавлению и кристаллизации дисперсного парафина, который, однако, кристаллизуется не до конца из-за частичной растворимости в нем асфальтенов.

### Литература

1. Huang X. et al. Morphological characterization and applications of phase change materials in thermal energy storage: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 72. P. 128–145.
2. Weingrill H.M., Resch-Fauster K., Zauner C. Applicability of Polymeric Materials as Phase Change Materials // *Macromol. Mater. Eng.* 2018. Vol. 303, № 11. P. 1800355.
3. Chevalier Y., Bolzinger M.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 439. P. 23–34.
4. Gorbacheva S.N., Ilyin S.O. Structure, rheology and possible application of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltene // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 618. P. 126442.





## Влияние магнитного поля на структуру и смачиваемость водой поверхности магнитоактивных эластомеров

*Исмаилова А.О., Крамаренко Е.Ю.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ismailova.ao19@physics.msu.ru](mailto:ismailova.ao19@physics.msu.ru)*

«Умные» или «интеллектуальные» материалы являются предметом активных исследований и разработок в 21 веке. «Интеллектуальными» они называются из-за возможности контролируемо изменять их свойства с помощью внешних воздействий, таких как: pH, магнитное или электрическое поле, температура и свет. Одним из примеров таких материалов являются магнитоактивные эластомеры (МАЭ). Это композитные материалы, состоящие из полимерных матриц и частиц магнитного наполнителя. Во внешнем магнитном поле на магнитные частицы действуют силы и моменты, которые меняют их положение и ориентацию. Частицы встроены в податливую полимерную матрицу, которую они увлекают за собой при изменении своего пространственного положения. В результате может произойти деформация образца [1], а также изменение структуры приповерхностного слоя материала [2]. Так как структура поверхности влияет на смачиваемость образца, то целесообразно исследование гидрофобных свойств и структуры поверхности МАЭ и их изменения под воздействием магнитного поля.

Измерения краевых углов смачивания поверхности МАЭ проведены в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова на приборе KRUSS EasyDrop, который при помощи камеры фиксирует изображение лежащей на подложке капли на ПК, где специальное ПО аппроксимирует форму капли окружностью и по установленной линии контакта жидкость-подложка определяет краевой угол. Используются капли объемом 2 мкл. Для создания магнитного поля, направленного по нормали к исследуемой поверхности, используются цилиндрические неодимовые магниты диаметром 6 мм и высотой 2 мм. Использовались стопки от 1 до 9 магнитов. Для получения изображений структуры поверхности МАЭ использован оптический микроскоп.

В данной работе проведено сравнение изотропных и анизотропных композитов на основе полидиметилсилоксана с концентрацией карбонильного железа от 50 до 85 масс.%. Образцы синтезированы без низкомолекулярного растворителя, с гребнеобразными компонентами. При синтезе анизотропных материалов формируется определенный профиль распределения магнитных частиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00340-П).*

### Литература

1. Shamonin M., Kramarenko EY. Highly responsive magnetoactive elastomers. In Novel Magnetic Nanostructures //Elsevier, 2018. P. 221–245.
2. V.V. Sorokin, B.O. Sokolov, G.V. Stepanov, E. Yu. Kramarenko, Controllable Hydrophobicity of Magnetoactive Elastomer Coatings, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2018, 459, 268-271





**Влияние условий проведения химического рециклинга отходов  
эластичного пенополиуретана на свойства восстановленного полиола**  
*Исмаилов Д.А.<sup>1</sup>, Смагин М.Г.<sup>1</sup>, Жабина В.Н.<sup>2</sup>, Томс Р.В.<sup>1</sup>, Гервальд А.Ю.<sup>1</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Компания «ФомЛайн»

E-mail: [ismaylov.d.a@edu.mirea.ru](mailto:ismaylov.d.a@edu.mirea.ru)

Рациональное использование ресурсов в настоящее время является глобальной проблемой. Так в работе [1] была показана возможность использования продуктов переработки отходов эластичного пенополиуретана (ЭППУ) методом ацидолиза.

Работа посвящена изучению влияния различных факторов на свойства продукта деполимеризации – восстановленного полиола (ВП). Было изучено влияние таких технологических параметров, как времени процесса, температура деполимеризации, наличие или отсутствие первичного полиола и инертной атмосферы.

Было показано, что ацидолиз отходов ЭППУ в присутствии янтарной кислоты можно проводить без применения первичного полиола в качестве среды, однако гидроксильное число конечных продуктов было на несколько порядков выше значений для первичного полиола. К тому же при проведении деполимеризации без среды предъявляют высокие требования к перемешиванию системы и контролю температуры реакционной массы, в противном случае неизбежны локальные перегревы системы и протекание нежелательных побочных реакций.

Проведение процесса в инертной атмосфере не показало существенного влияния на технологические параметры. Однако ацидолиз в среде азота позволяет получать более светлые продукты, близкие по цвету к первичному полиолу из-за отсутствия термоокислительной деструкции.

Было установлено, что процесс проходит с приемлемой скоростью и глубокой конверсией при температуре близкой к 200 °С. Значение гидроксильного числа ВП характерно для первичных полиолов, используемых для получения ЭППУ мебельных марок.

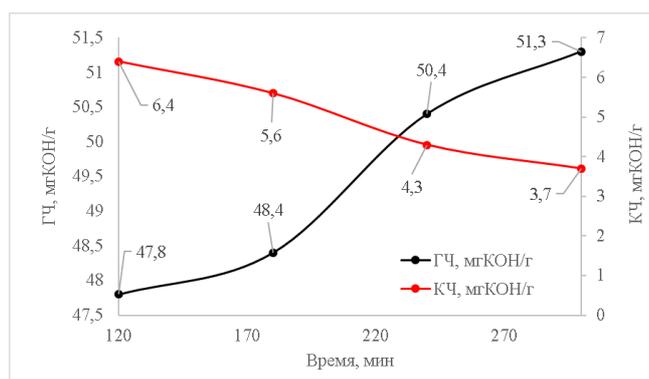


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса ацидолиза на гидроксильное и кислотное числа. Процесс проводили при температуре 200 °С в присутствии первичного полиола

### Литература

1. Ацидолиз отходов эластичного пенополиуретана / Д. А. Исмаилов, Р. В. Томс, В. Н. Жабина, А. Ю. Гервальд // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность. Сборник материалов Международной молодежной научно-практической конференции – М.: Издательство «Перо», 2022 — С. 33–34.





**Полимерные мицеллярные катализаторы, модифицированные мПЭГ,  
для проведения органических реакций в воде**

**Кадников М.В., Фетин П.А., Зорин И.М.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [mkadnikov199991@gmail.com](mailto:mkadnikov199991@gmail.com)*

Явление мицеллярного катализа широко известно и используется в органическом синтезе при проведении некоторых реакций в водных растворах. Для этих целей обычно используют низкомолекулярные ПАВ. В этой работе мы решили расширить круг объектов, используемых в качестве катализаторов для реализации мицеллярных реакций, за счет гребнеобразных полимеров, поскольку они обладают рядом ценных свойств:

- Возможность регенерации ПАВ после реакции;
- Высокая солюбилизующая способность;

Низкие пороги ассоциации, практически равные нулю.

Поверхностно-активные вещества находят применение в различных областях науки и техники. Например, в их присутствии возможно обеззараживание некоторых боевых отравляющих веществ, а также моделирования условий ферментативного катализа при разработке систем доставки лекарств.

Цель данной работы состояла в оценке возможности использования гребнеобразных полимеров для мицеллярного катализа.

Были синтезированы гребнеобразные полиэлектролиты, содержащие тетраалкил замещенные аминогруппы, где в качестве одного из заместителей выступали фрагменты мПЭГ разной длины. Для полимеров и соответствующих им мономеров были определены ККМ, солюбилизационная емкость. Полученные вещества также были использованы в модельной реакции гидролиза сложного эфира.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 21-73-10132. Авторы выражают благодарность Центру магнитно-резонансных методов исследования вещества, Криогенному отделу, РЦ Методы анализа состава вещества.*





**Микропузырьки на основе поливинилового спирта  
как многофункциональный инструмент для тераностики**  
*Калиниченко Г.Л.<sup>1,3</sup>, Маслов О.И.<sup>2,3</sup>, Естифеева Т.М.<sup>3</sup>, Рудаковская П.Г.<sup>3</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: [galinkalinichenko@gmail.com](mailto:galinkalinichenko@gmail.com)

Диагностика патологических изменений в организме на самых ранних стадиях заболеваний стимулировала развитие технологий медицинской визуализации. Так, ультразвуковая, фотоакустическая и флуоресцентная визуализация уже успешно используются в клинической практике. Мультиформальная визуализация требует комбинации стратегий для достижения синергетического эффекта и увеличения разрешения обследования. В настоящее время данный тип исследований стал одним из приоритетных направлений для детального анализа патологии. Еще одним вариантом увеличения разрешения и эффективности визуализации является использование контрастных агентов. Так, для ультразвуковых исследований предложено использовать суспензии микропузырьков. Благодаря широкой вариативности выбора материала оболочки микропузырька и многообразию методов её модификации различными функциональными группами и молекулами, а также наночастицами. Также, микропузырьки получили новый виток в связи с развитием тераностики.

В нашей работе представлена разработанная методика получения газонаполненных микропузырьков с оболочкой из поливинилового спирта (ПВС) – синтетического биосовместимого полимера. Важной особенностью микропузырьков из ПВС является их физическая и химическая устойчивость, позволяющая хранить их в течение месяцев при комнатной температуре, что значительно дольше в сравнении с другими существующими микропузырьками. В основе методики получения микропузырьков лежит реакция мягкого окисления ПВС при взбивании и дальнейшей сополимеризации (схема 1).

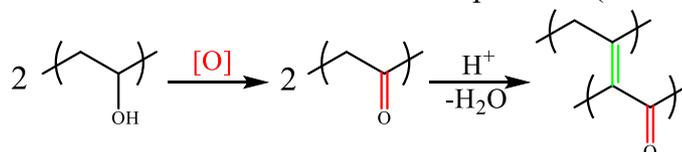


Схема 1. Схема полимеризации ПВС

Образование в ходе реакции полимеризации кетонных групп позволяет вводить различные лиганды и функционализировать оболочку микропузырька (Схема 2).

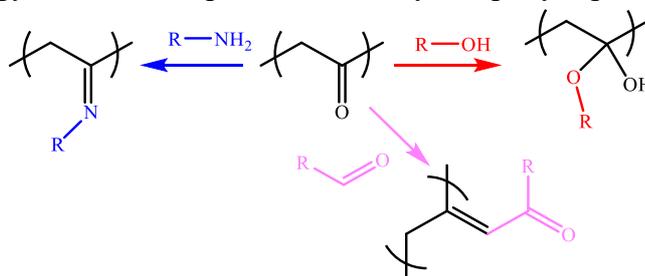


Схема 2. Возможности химической модификации ПВС

Получение микропузырьков на основе ПВС открывает новые перспективы потенциального использования таких систем в качестве носителей для доставки лекарств, где фармакологически активная молекула может быть загружена в процессе образования микропузырьков и высвободиться в кровотоке под действием ультразвукового поля.





## Разработка антикоррозионного топливостойкого лакокрасочного материала для защиты внутренней поверхности трубопроводов

*Кирпаль Ю.Г., Малявина Я.М., Силаева А.А.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

*E-mail: [kirpal.iul@yandex.ru](mailto:kirpal.iul@yandex.ru)*

Развитие нефтехимической промышленности на территории РФ предусматривает строительство комплексов, оснащённых трубопроводами для передачи топлива и необходимость антикоррозионной защиты их внутренней поверхности [1]. С этой целью был разработан антикоррозионный топливостойкий лакокрасочный материал на эпоксидной основе.

В данной работе в качестве пленкообразующего выбран раствор промышленной смолы Э-41, для повышения массовой доли нелетучих веществ использовались лапроксиды. С целью улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств в систему был введён сульфосодержащий модификатор (тиокол) [2]. В качестве отвердителя был использован АГМ-9. Для данной системы компонентов были изготовлены экспериментальные образцы и исследованы их физико-механические свойства. Стойкость к статическому воздействию воды, смеси растворителей, 10% раствору соляной кислоты и теплостойкость оценивались по изменению внешнего вида ЛКП, адгезии и толщины образцов (таблица 1).

Таблица 1. Свойства разработанного лакокрасочного материала

Метод исследования		Результат	
Прочность при ударе по ГОСТ 4765-73, см		100	
Определение твердости покрытия по карандашу по ГОСТ Р 54586-2011		9 Н	
Определение адгезии методом Х-образного надреза по 32702.2-2014, балл		0	
Испытание	Внешний вид ЛКП	Толщина ЛКП, мкм	Адгезия, балл
Стойкость к статическому воздействию воды, 10 суток	Без изменений	335	0
Стойкость к статическому воздействию смеси толуола и ксилола (1:1), 20 суток	Без изменений	365	0
Стойкость к статическому воздействию 10 % раствора HCl при T=50 °C, 24 часа	ЛКП стало матовым	335	0
Теплостойкость при T=150 °C, 24 часа	ЛКП пожелтело	335	0

### Литература

1. Рыбаков, Ю.Н. Новые подходы к оценке топливостойких полимерных материалов / Ю.Н Рыбаков, О.Д. Харламов // Научный вестник. – 2015.
2. Каган, Д.Ф. Многослойные и комбинированные пленочные материалы / Д. Ф. Каган, В. Е. Гуль, Л. Д. Самарина. - Москва : Химия, 1989. – 287 с.





**Синтез и изучение свойств суперабсорбирующего полимера  
на основе полиакриловой кислоты  
Кирюшина К.Д., Саломатина Е.В.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,  
химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: [kiryushina.ksenia01@yandex.ru](mailto:kiryushina.ksenia01@yandex.ru)*

Суперабсорбирующие полимеры (САПы) — синтетические полимерные материалы, способные впитывать массу влаги, значительно превышающую их собственную. Они находят широкое применение в производстве средств санитарно-гигиенического назначения. В настоящее время в России не существует собственной технологии производства суперабсорбентов, превосходящих или равных по своим свойствам импортным продуктам. Учитывая нынешние условия, поставка зарубежных полимерных материалов повышают себестоимость конечных изделий и усложняют их изготовление.

Целью данной работы стал синтез и анализ полимера, способного при контакте с влагой проявлять свойства, не уступающие таковым у коммерческих образцов. Сравнение проводилось по критериям, принятым в мировой практике [1,2]: степень набухания в воде за 30 с и в растворе NaCl ( $C = 0.16$  моль/л) за 1 мин при н.у., г/г абсорбционная способность под давлением 63 г/см<sup>2</sup>, мл/г; центробежная удерживающая способность воды и раствора NaCl, г/г. Указанные свойства являются наиболее важными для суперабсорбирующих веществ санитарно-гигиенического назначения.

В синтезе использовали: полиакриловая кислота с высокой степенью нейтрализации до акрилата натрия с использованием растворов гидроксида натрия и гидрокарбоната натрия; различные по природе сшивающие агенты, такие как N,N-метиленбисакриламид, глицерин, диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3). Образцы сушили до постоянной массы, измельчали и просеивали с помощью сита с 40 меш (соответствующий размер пор 0.45 мм), отбирали фракцию 100–500 мкм. Далее проводили поверхностную сшивку полимера выделенной фракции с использованием спиртовых растворов вышеперечисленных сшивающих агентов.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ свойств исследуемого САП и коммерческих образцов

Название образца	Степень набухания, г/г		Центробежная удерживающая способность, г/г		Абсорбционная способность под давлением, мл/г
	H <sub>2</sub> O	NaCl	H <sub>2</sub> O	NaCl	
Коммерческий образец	32.46	17.50	340.75	65.93	8.47
Исследуемый образец	54.83	38.95	345.63	180.43	2.72

По первым двум критериям наблюдается соответствие и даже превышение показателей по сравнению с коммерческим образцом, однако значения по абсорбционной способности под давлением полученных образцов значительно ниже. В настоящее время отрабатываются условия, при которых абсорбционная способность под давлением у синтезированных образцов достигала бы уровня коммерческого образца с сохранением остальных свойств.

### Литература

1. Блинкова А.Н., Бокова Е.С., Ключков А.Н. Определение и сравнительный анализ показателей свойств порошковых абсорбентов // Дизайн и технологии, 2011, 24(66). С. 53-55.
2. EP 0 339 461 A1. Absorbent products containing hydrogels with ability to swell against pressure // European Patent Office. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0339461A1/en> (Accessed Dec. 20, 2022)





## Изучение структуры и свойств полимера SMA – важнейшего инструмента структурной биологии

*Кислова С.О.<sup>1,2</sup>, Мотов В.В.<sup>2,3</sup>, Минеев К.С.<sup>2</sup>, Болдырев И.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*  
*E-mail: [s.o.kislova@gmail.com](mailto:s.o.kislova@gmail.com)*

Изучение мембранных белков является одной из основных задач современной биологии, поскольку они играют важную роль в различных клеточных процессах и имеют высокую фармакологическую значимость. Недавние исследования показали, что гидролизованная форма амфифильного сополимера на основе малеинового ангидрида и стирола (Styrene maleic anhydride, SMAnh) способна образовывать липидные нанодиски (Styrene maleic acid Lipid Particle, SMALP), которые инкапсулируют мембранные белки для изучения в нативном окружении [1].

Существует целый класс производных SMA, которые в основном являются результатом модификации исходного полимера за счёт нуклеофильного присоединения и раскрытия цикла. Это связано с попытками преодолеть ограничения SMALP – неустойчивость в кислой среде и при большой концентрации двухвалентных ионов металлов, отсутствие возможности регулировать размер образующихся нанодисков. Всё это не позволяет исследовать ряд белков в физиологических условиях. На данный момент не существует универсального способа солюбилизации мембранных белков, а механизм солюбилизации липидных мембран полимерами SMA до конца не выяснен.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств SMA (Styrene maleic acid, гидролизованная форма SMAnh) и создание новых модификаций этого полимера, которые позволят преодолеть имеющиеся ограничения и расширить область потенциальных применений полимерных нанодисков. Нами был произведён конформационный анализ фрагментов SMA с различным зарядом и выявлена зависимость структуры соединения от кислотности среды методами квантовой химии. Показано, что двугранный угол между двумя карбоксильными группами в нейтрально заряженной молекуле составил приблизительно  $50^\circ$ , в молекуле с зарядом  $-1$  —  $-60^\circ$ , а с зарядом  $-2$  —  $180^\circ$ . С помощью ИК спектроскопии было установлено, что конформация SMA при низком pH обусловлена не только гидрофобными взаимодействиями фенильных групп, но и образованием водородных связей между протонированными карбоксильными группами. Методом DLS было показано, что при увеличении кислотности среды гидродинамический диаметр частиц полимера растёт.

Путём нуклеофильного присоединения ряда агентов (этаноламин, диэтаноламин, триметил-(2-аминоэтил)аммония хлорид) и раскрытия цикла синтезированы амфифильные полимеры, аналоги SMA, они также были охарактеризованы методами ЯМР, ИК, DLS. Структура полученных полимеров изучена и с помощью методов вычислительной химии. Была выявлена связь структуры полимера-аналога SMA со способностью образовывать липидные нанодиски.

*Исследования выполнены в рамках гранта РНФ 22-14-00020.*

### Литература

1. Orekhov, P.S. et al. Mechanisms of Formation, Structure, and Dynamics of Lipoprotein Discs Stabilized by Amphiphilic Copolymers: A Comprehensive Review // *Nanomaterials* 2022. Vol. 12 (3). P. 361.



**Композиционные материалы на основе PLA/PCL/HA для замещения дефектов костных тканей: получение и физико-химические свойства****Князев Н.В.<sup>1,2</sup>, Хмелевский А.А.<sup>1,2</sup>, Крупнин А.Е.<sup>1</sup>,  
Дмитряков П.В.<sup>1</sup>, Малахов С.Н.<sup>1</sup>, Седуш Н.Г.<sup>1</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия**E-mail: [knyazev.200013@gmail.com](mailto:knyazev.200013@gmail.com)*

Одним из направлений в регенеративной медицине является замещение дефектов костных тканей, для чего применяются скаффолды – трёхмерные пористые клеточные каркасы. Материалы, которые используются для создания таких имплантатов, должны обладать рядом свойств: биосовместимость, нетоксичность, биоактивность, контролируемая скорость биодеградации, сопоставимость механических свойств с механическими свойствами нативной костной ткани [1].

В качестве материалов скаффолдов широко применяются биосовместимые полимеры и биокерамики. Однако, такие широко используемые в медицине биоразлагаемые и биосовместимые материалы, как полилактид (PLA) и поликапролактон (PCL) не обладают достаточной механической прочностью, жесткостью и биоактивностью, а сроки разложения могут достигать нескольких лет. С другой стороны, биокерамические материалы, такие как гидроксиапатит (HA), показывают низкую прочность на излом, а скорость их разложения сложно прогнозировать. Использование композиционных материалов с полимерной матрицей и неорганическим наполнителем может позволить нивелировать недостатки отдельных составляющих, при этом сохранив их основные преимущества [2,3].

Целью данного исследования является получение новых композиционных материалов на основе PLA и PCL, наполненных частицами гидроксиапатита, и изучение их физико-химических свойств для оценки применимости в качестве материалов для 3D-печати скаффолдов. В качестве исходных материалов были использованы гранулы PLA (NatureWorks) и PCL (Полиморфус), частицы HA (Sigma-Aldrich). Образцы композитов были получены методом трёхстадийного компаундирования. Физико-химические свойства исходных и композиционных материалов были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, гелепроникающей хроматографии и инфракрасной спектроскопии. В работе обсуждается влияние состава матрицы и концентрации наполнителя на физико-химические свойства и температурные диапазоны переработки композиционных материалов при 3D-печати.

*Авторы благодарят ресурсные центры «Оптика» и «Полимер» ОРЦ ККНИБКС-ПТ. Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».*

**Литература**

1. Hosseini FS, Nair LS, Laurencin CT. Inductive Materials for Regenerative Engineering. *J Dent Res*. 2021 Sep;100(10):1011-1019. doi: 10.1177/00220345211010436. Epub 2021 Apr 27. PMID: 33906507; PMCID: PMC8504858.
2. Мухаметов У.Ф., Люлин С.В., Борзунов Д.Ю., Гареев И.Ф., Бейлерли О.А., Yang Guang. Аллопластические и имплантационные материалы для костной пластики: обзор литературы. *Креативная хирургия и онкология*. 2021;11(4):343–353.
3. Wu, S., Liu, X., Yeung, K. W. K., Liu, C., & Yang, X. (2014). Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 80, 1–36. doi:10.1016/j.mser.2014.04.001





**Электрореологические жидкости,  
наполненные частицами целлюлозы различной морфологии**

**Ковалева В.В., Кузнецов Н.М.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: [victorykovaleva@gmail.com](mailto:victorykovaleva@gmail.com)*

В настоящее время стимул-чувствительные материалы, способные изменять физико-химические свойства при воздействии определенных внешних факторов, привлекают внимание исследователей в виду их потенциального практического применения в мягкой робототехнике, сенсорах, приводах и других высокотехнологичных устройствах. Ярким представителем данного класса материалов являются электрореологические жидкости – суспензии поляризуемых микро- или наночастиц в диэлектрической среде. Электрореологический эффект заключается в обратимом и контролируемом изменении реологических свойств (предела текучести, вязкости, модулей накопления и потерь) суспензий при приложении электрического поля и связан с формированием колончатых структур из поляризованных частиц наполнителя в жидкой диэлектрической среде. Для достижения заметного электрореологического эффекта часто требуется высокая концентрация наполнителя (>20-30 масс.%), при этом многие жидкости оказываются седиментационно неустойчивыми и при их работе может возникать электрический пробой при относительно низких напряженностях электрического поля (менее 5 кВ/мм). Поэтому актуальным направлением исследований является поиск и разработка новых наполнителей, проявляющих электрореологическую активность, а также выявление взаимосвязи реологического поведения жидкостей с морфологией, структурной организацией и электрофизическими характеристиками наполнителя.

С позиции «зеленой» химии для создания экологически безопасных материалов необходимо использовать биосовместимые и биоразлагаемые соединения, поэтому существенный исследовательский интерес связан с частицами полисахаридов, среди которых наиболее распространенным биополимером на планете является целлюлоза. В зависимости от исходных материалов и методов получения целлюлоза может быть выделена в качестве древесного волокна, микрофибрилл, микро- или нанокристаллов и др., отличающихся по степени кристалличности, морфологии и характеристическому отношению.

В работе изучены свойства электрореологических жидкостей на основе низкомолекулярного полидиметилсилоксана, наполненного частицами целлюлозы различной морфологии. Исследована химическая структура и морфология наполнителей. Реологическое поведение суспензий изучено в широком диапазоне напряженностей электрического поля: получены кривые течения и вязкости, определены значения предела текучести, проанализирован механизм электрореологического эффекта. В линейном диапазоне вязкоупругости определены частотные зависимости модулей накопления и потерь. Процессы поляризации частиц наполнителя в суспензии исследованы методом диэлектрической спектроскопии. Использование комплексного подхода, комбинирующего структурные методы, такие как оптическая и электронная микроскопия, а также рентгеновское рассеяние с ротационной вискозиметрией и диэлектрической спектроскопией позволили выявить взаимосвязь между структурой наполнителя и механизмом электрореологического эффекта.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 22-73-10081).*





**Биополимерные наноконтейнеры для пероральной доставки  
липосомальной формы комбинации ПНЖК и растительных антиоксидантов  
(β-каротина и эвгенола)**

**Комарова А.П.<sup>1,2</sup>, Балакина Е.С.<sup>1,2</sup>, Чеботарёв С.А.<sup>1</sup>, Зеликина Д.В.<sup>1</sup>, Антипова А.С.<sup>1</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*E-mail: [anastasiakomarovva@gmail.com](mailto:anastasiakomarovva@gmail.com)*

В последние годы пищевые биополимеры (белки и полисахариды) интенсивно изучаются на предмет их способности к формированию нано- и микрочастиц для пероральной доставки полезных для здоровья биологически активных ингредиентов (нутрицевтиков) и регулирования их биодоступности в желудочно-кишечном тракте [1]. Среди нутрицевтиков особый интерес представляют растительные антиоксиданты (β-каротин и эвгенол в составе эфирного масла гвоздики), а также незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты (омега-3 и омега-6 ПНЖК) [2-4]. Целью данной работы было создание водорастворимой и наноразмерной системы для пероральной доставки этих гидрофобных нутрицевтиков.

Супрамолекулярный комплекс пищевых биополимеров (изолята сывороточных белков молока (ИСБ) и хитозана) с липосомами фосфатидилхолина (ФХ), нагруженными этими нутрицевтиками обеспечил им 10 % растворимость в водной среде. Методом ТЭМ, а также лазерного светорассеяния в статическом, динамическом и электрофоретическом режимах были охарактеризованы структурные и термодинамические параметры комплекса, определяющие его функциональность. Было установлено, что высокую растворимость комплекса определяют его наноразмеры (< 500 нм), достаточно высокий дзета-потенциал ( $+17.1 \pm 1.6$  мВ), а также термодинамическое сродство к растворителю (положительная величина второго вириального коэффициента в разложении химического потенциала комплекса в водной среде по концентрации ( $A_2 = 920 \pm 184$  м<sup>3</sup>/моль)). Была найдена ключевая роль плотности комплексных частиц в длительной стабильности ПНЖК (до 22 дней) и β-каротина (до 7 дней) в неблагоприятных условиях хранения (свет, комнатная температура). Исследование методом ЭПР спектроскопии структурного состояния бислоя липосом в составе супрамолекулярного комплекса с биополимерами показало существенное влияние как ИСБ, так и хитозана на его микровязкость.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-16-00085, <https://rscf.ru/project/21-16-00085/>. Авторы благодарят Lipoid GmbH за бесплатный образец фосфатидилхолина. Авторы также выражают благодарность за исследование ТЭМ, проведенное в ЦКП УНО «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ (уникальное оборудование «Трёхмерная электронная микроскопия и спектроскопия») и ЦКП ИБХФ РАН за измерение дзета-потенциала.*

#### **Литература**

1. Manzoor M., Singh J., Bandal J.-D., Gani A., Shams R. Food hydrocolloids: Functional, nutraceutical and novel applications for delivery of bioactive compounds // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Vol. 165. Part A. P. 554-567.
2. Gul K., Tak A., Singh A.K., Singh P., Yousuf B., Wani A.-A., Yildiz F. Chemistry, encapsulation, and health benefits of β-carotene-A review // COGENT FOOD AGR. 2015. Vol. 1. №. 1. P. 1018696.
3. Li M., Zhao Yu., Wang Ya., Geng R., Fang J., Kang S-G., Huang K., Tong T. Eugenol, A Major Component of Clove Oil, Attenuates Adiposity, and Modulates Gut Microbiota in High-Fat Diet-Fed Mice // Mol. Nutr. Food Res. 2022. Vol. 66. 2200387.
4. Simopoulos A. P. The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids // Biomed. Pharmacother. 2002. Vol. 56. №. 8. P. 365-379.



## Формирование привитых полиорганосилоксановых слоёв на поверхности фенолформальдегидных покрытий

Консурова С.А., Агеенков А.Д.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: [svetlana.konsurova@yandex.ru](mailto:svetlana.konsurova@yandex.ru)

Модификация полимерных покрытий является одним из методов придания покрытию необходимого набора функциональных свойств. Поверхностная модификация меняет характеристики поверхности, не затрагивая объёмные свойства полимера, на основе которого образовано покрытие, что выделяет данный метод модификации на фоне остальных. В настоящее время стремительно развивается направление по модификации полимерных покрытий полиорганосилоксанами, придающими покрытию набор полезных качеств. Наша работа посвящена поверхностной модификации отверждённых покрытий на основе фенолформальдегидного олигомера резольного типа олигоорганосилоксанами с различной длиной цепи с терминальными гидридсилильными группами, протекающей по реакции Пирса-Рубинштейна.

Реакция Пирса-Рубинштейна (схема 1), катализируемая трис-(пентафторфенил)-бораном, заключается во взаимодействии активных атомов водорода олигоорганосилоксана (ООС) с гидроксильными группами покрытия [1].

Предполагается также образование мостообразных структур при проведении данной модификации, связанное с бифункциональностью  $\alpha, \omega$ -дигидридтерминированного ООС.

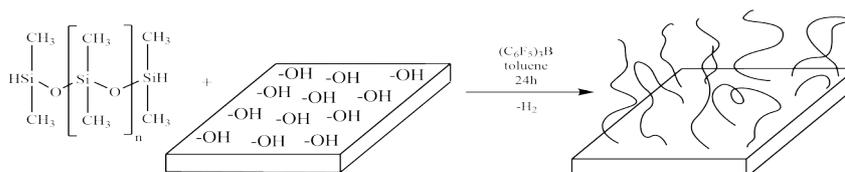


Схема 1. Модификация поверхности олигоорганосилоксаном

Одним из параметров реакции модификации является закономерное увеличение времени протекания реакции Пирса-Рубинштейна с увеличением длины цепи олигоорганосилоксана (таблица 1), что связано со стерическими факторами.

Таблица 1. Время выделения водорода в процессе модификации в зависимости от используемого модификатора

№ п/п	Мол. масса ООС, г/моль	Время выделения водорода, с
1	134.19	11
2	578.70	6
3	875.04	12
4	1245.47	13
5	1615.90	15
6	3838.46	35
7	≈1100	10

Также отмечается изменение краевого угла смачивания поверхности с увеличением длины цепи олигоорганосилоксана (102 ° для ООС №1, 99 ° для ООС №2, 101 ° для ООС №3, 103 ° для ООС №4, 82 ° для ООС №5, 90 ° для ООС №6, 100 ° для ООС №7) в сравнении с немодифицированным покрытием (91 °).

### Литература

1. Brook, M. A., Grande, J. B., Ganachaud, F. New Synthetic Strategies for Structured Silicones Using B(C6F5)3 // *Advances in Polymer Science*, 2010. P. 161–183.

**Синтез гидрофобных силоксановых аэрогелей на основе полисилоксанолов****Коротовская Е.В.<sup>1,2</sup>, Гончарова И.К.<sup>2</sup>, Арзуманян А.В.<sup>2</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, инженерный химико-технологический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия**E-mail: [krtvskev@mail.ru](mailto:krtvskev@mail.ru)*

Силоксановые аэрогели находят применение в различных сферах науки и технологии благодаря уникальным свойствам (низкая плотность, микропористая структура, хорошие звуко- и тепло-изоляционные характеристики, высокая термостойкость и др.). Серьёзным недостатком таких аэрогелей является их чувствительность к влаге, которая приводит к мгновенному разрушению материала при контакте с водой. Это связано с содержанием большого количества поверхностных Si–OH-групп, легко адсорбирующих воду, и относительно низкой гидролитической стабильностью Si–O–Si-группы в присутствии кислот и оснований. Поиск методов получения гидрофобных силоксановых аэрогелей является перспективным подходом к улучшению их свойств и получению новых материалов [1].

Ранее в нашей научной группе была разработана эффективная каталитическая система для получения силоксановых аэрогелей [2]. В настоящей работе с использованием этого метода синтезированы гидрофобные аэрогели. Это происходит за счет внедрения в структуру (аэро)геля полиорганосилоксанолов, содержащих в элементарном звене цепи как гидрофобные (органические) группы, так и Si–OH-группы, обеспечивающую сшивку с поверхностными Si–OH-группами (аэро)геля (рис. 1).

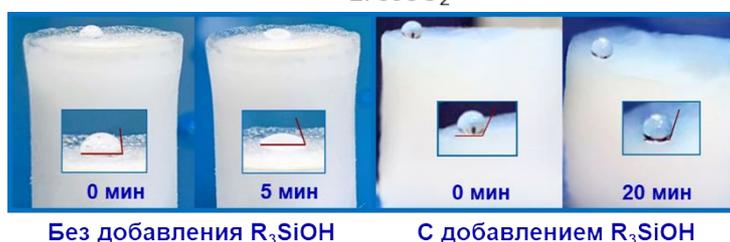
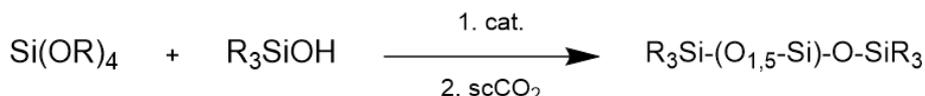


Рис. 1. Схема синтеза гидрофобного аэрогеля

У полученных аэрогелей определены плотность, удельная поверхность, температура начала разложения (ТГА), контактный угол смачивания водой, поведение в органических растворителях и механические свойства.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-10172-П*

**Литература**

1. Aerogels handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies. / Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. A. Springer, 2011.
2. Kholodkov D.N., Arzumanyan A.V., Novikov R.A., Kashin A.S., Polezhaev A.V., Vasil'ev V.G., Muzafarov A.M. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF<sub>3</sub>-Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure // Macromolecules. 2021. Vol. 54. № 4. P. 1961-1975.



**Синтез сополимеров на основе стеарилметакрилата  
методами контролируемой радикальной полимеризации  
и их использование в качестве присадок к дизельному топливу**

**Криуличев И.П., Абаимова К.А., Долганов Е.Д., Творогова Н.Д., Павловская М.В.**

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*Email: [ivann19.11.1998@gmail.com](mailto:ivann19.11.1998@gmail.com)*

В настоящее время в связи с ужесточением эксплуатационных и экологических требований к дизельному топливу наблюдается тенденция к введению в дизельное топливо (ДТ) добавок, улучшающих одновременно несколько характеристик. В этой связи остро стоит проблема синтеза многофункциональных присадок, одновременно влияющих на несколько эксплуатационно-потребительских характеристик топлива. Важная роль при решении этой проблемы отводится присадкам на основе полимеров.

Методами контролируемой радикальной полимеризации были синтезированы сополимеры стеарилметакрилата (СМА) и стеарилакрилата (СА) с глицидилметакрилатом (ГМА), акрилонитрилом (АН), акриламидом (АА), N-изопропилакриламидом (иПАА), N,N-диметилакриламидом (DMAA), N-третбутилакриламидом (тБАА), N-винилпирролидоном (ВП). Выбор сомономеров обусловлен, с одной стороны, сродством углеродного скелета СМА и СА к парафинам ДТ и наличием гетероатома в мономерном звене ГМА, АН, ВП и амидов, с другой. Сопolíмеры СМА-ГМА и СМА-АН были синтезированы методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) с использованием каталитической системы CuBr (I), этилбромизобутират, трис[2-пиридилметил]амин и изопропиламин (для полимеризации СМА с АН). В случае полимеризации СМА и СА с АА, иПАА, DMAA, тБАА и ВП использовался метод контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. В качестве инициатора использовали динитрилазодмасляной кислоты, ОПЦ-агентами были дибензилтретиокарбонат, 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбонат, и S,S'-бис(α,α-диметил-α'-уксусная кислота)-третиокарбонат. Данными методами были синтезированы соответствующие сополимеры в широком диапазоне молекулярных масс (ММ) и молекулярных смесей. Полимеризация протекала до глубоких конверсий (80–97 %). Полученные сополимеры показали хорошее соответствие теоретической ММ с полученной экспериментально, при этом характеризовались низкими значениями коэффициентов полидисперсности (PDI=1.2-1.6).

Было изучено влияние сополимеров на депрессорные свойства ДТ. Полимеры вовлекались в топливо в 1%-ом растворе толуола в концентрациях от 200 до 1600 ppm. Депрессорный эффект наблюдается для всех полученных сополимеров, вовлекаемых в топливо. Значительный эффект наблюдается для присадок в концентрации 400 ppm и выше. Для сополимера СМА-ГМА массой 57 kDa и сополимера СМА-иПАА массой 42 kDa эффект для температуры застывания составил –9 °С при концентрации присадки 400 ppm, сополимер СМА-ВП массой 68 kDa в концентрации 800 ppm –7 °С. Для ряда сополимеров, показавших наилучшие депрессорные свойства, была изучена возможность их использования в качестве комплексной присадки к дизельному топливу. Установлено, что сополимер СМА-ГМА массой 57 kDa в концентрации 400 ppm значительно улучшает термоокислительные свойства гидроочищенного ДТ, а также оказывает положительное влияние на их смазывающие свойства ДТ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00087).*



## Разработка методов синтеза и технологии производства фторсодержащих кремнийорганических полимеров для поверхностной модификации полимерных лакокрасочных материалов

Крутских Д.В., Консурова С.А., Баранова К.С., Заргагаоян Г.А., Медынская А.В.

Инженер

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: [krutskikh.d.v@muctr.ru](mailto:krutskikh.d.v@muctr.ru)

Гидрофобизация покрытий представляет большой интерес из-за возможности использования в различных сферах промышленности: авиационная промышленность, кораблестроение, космическая промышленность, строительство, текстильная промышленность и т. д. В последнее время активно развивается направление по модификации покрытий различными органосилоксанами, имеющими ряд свойств, таких как термостойкость, гидрофобность, химическая стойкость и т. д. Наша работа посвящена объемной модификации эпоксидной смолы.

В данной работе рассматривается синтез различных полиорганосилоксанов и объемная модификация ими эпоксидной смолы, с целью создания аналогов зарубежных гидрофобизаторов.

Для модификации покрытия на основе эпоксидной смолы нами были синтезированы полиорганосилоксаны с различным соотношением исходных мономеров: диметилдиметоксисилана (n) и фенилметилдиметоксисилана (m)  $n : m = 10 : 0 ; 8 : 2 ; 6 : 4 ; 4 : 6 ; 2 : 8 ; 0 : 10$ .

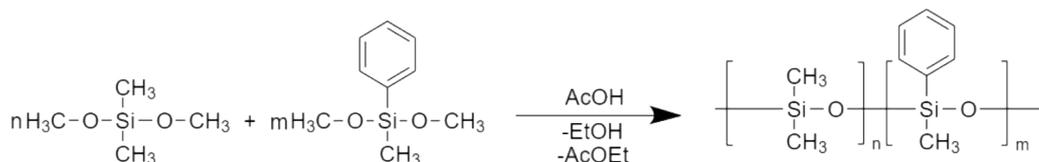


Схема 1. Реакция получения полиорганосилоксана [1]

Полученные силоксаны были охарактеризованы при помощи ЯМР спектроскопии, исследована их совместимость с эпоксидной смолой ЭД-20 методом оптической интерферометрии на диффузиометре ОДА-2, а также измерены краевые углы смачивания модифицированных покрытий.

Результатом модификации стало увеличение краевых углов смачивания покрытий на основе эпоксидной смолы и переход от гидрофильного состояния к гидрофобному. Наиболее подходящими свойствами: совместимость с эпоксидной смолой и краевой угол смачивания обладают покрытия, модифицированные полиорганосилоксанами с соотношением  $n:m = 4:6$  и  $2:8$ , для которых краевые углы смачивания составили  $105^\circ$  и  $92^\circ$  соответственно.

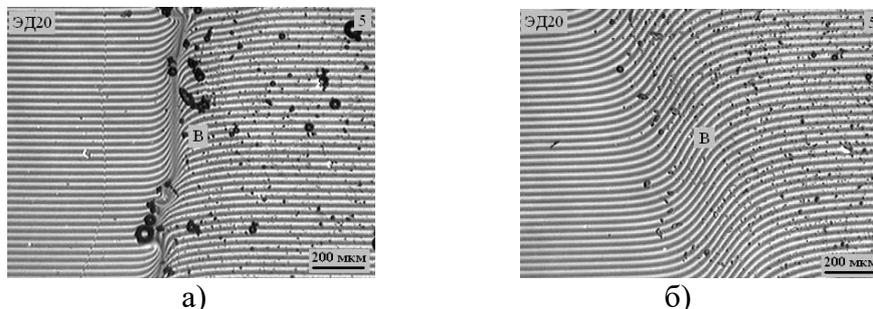


Рис. 1. Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ЭД-20 – 5, где Ф – фазовая граница. Температуры: а)  $20^\circ\text{C}$ , б)  $140^\circ\text{C}$

### Литература

1. Soldatov M.A. et al. Synthesis of fluorine-containing organosilicon copolymers and their use for the preparation of stable hydrophobic coatings based on the epoxy binder // Russian Chemical Bulletin. 2014. Vol. 63, № 1. P. 267–272.

## Новый высокоэффективный метод получения силиконовых аэрогелей с заданными свойствами

Кубрин Г.Е.<sup>1,2</sup>, Холодков Д.Н.<sup>1,3</sup>, Арзуманян А.В.<sup>1,3</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

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

Силоксановые аэрогели благодаря высокой удельной площади поверхности (500–1200 м<sup>2</sup>/г), пористости (80–99.8 %), низкой плотности (0.003–0.3 г/мл) термостойкости и др. свойствам имеют высокий потенциал применимости в различных областях науки, техники и медицины. Разработка новых методов их получения является актуальной задачей, поскольку в настоящее время существует ряд научных и технологических проблем, связанных с получением аэрогелей с заданными свойствами, а также с дороговизной и времязатратностью производства, которые оказывают решающее значение на развитие сферы получения и применения таких материалов [1].

В настоящее время получение аэрогелей протекает путем нескольких последовательных стадий, каждая из которых имеет определенные проблемы: (1) золь-гель синтез – стадия образования геля, для которой необходимо использовать избыточные количества катализаторов или жесткие условия синтеза; (2) старение геля – стадия “созревания” геля, в ходе которой образуется прочный гель и которая вместе со стадией образования геля занимает от нескольких дней до недель; (3) обработка геля – подготовка геля к сушке, которая включает в себя замену одного растворителя на другой, удаление каталитической системы, побочных продуктов и являющаяся дополнительной и нежелательной стадией в виду экономических и временных затрат при ее проведении; (4) сушка – получение аэрогеля из «влажного» геля, которая проводится в сверхкритических условиях в виду низкой механической прочности геля.

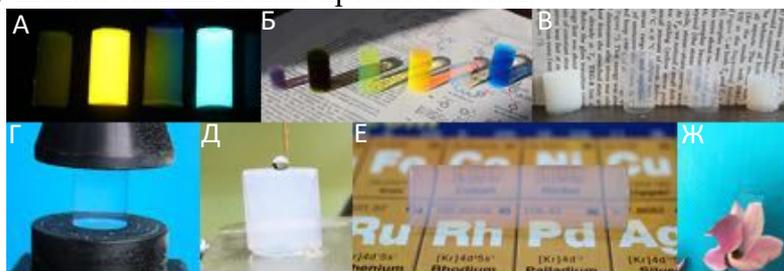


Рисунок 1. Флуоресцентные (а, б), прозрачные (в, г, е, ж) и супергидрофобные (д) аэрогели

Данная работа направлена на разработку нового метода получения аэрогелей с использованием высокоэффективной, простой и коммерчески доступной каталитической системы, которая сократит продолжительность и количество технологических стадий и позволит получать аэрогели с регулируемой прозрачностью, гидрофобностью и механической прочностью (рис. 1) [2, 3]

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10172-П.

### Литература

1. Maleki H., Durães L., Portugal A., // An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // J. Non. Cryst. Solids, 2014, Vol. 385, P. 55–74.
2. Kholodkov D.N., [et al] // Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF<sub>3</sub>-Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure // Macromol. 2021, Vol. 54, N. 4, P. 1961 – 1975.
3. Kholodkov D.N., Kubrin G.E., Shadrov S.P., Arzumanyan A.V., in process.



## Влияние температуры на формирование частиц при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ

Кун А.Д., Грицкова И.А.

Студентка, 2 курс магистратуры

ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, Россия

E-mail: [alyona.kun6@gmail.com](mailto:alyona.kun6@gmail.com)

Функциональные полимерные микросферы широко используют в различных областях деятельности, в том числе медицине и биотехнологии. Для возможности практического использования полимерных микросфер они должны иметь определенный набор свойств. Поэтому, в настоящее время остается актуальной проблема синтеза функциональных полимерных микросфер с заданными свойствами.

В ранее опубликованных работах было показано, что объемное соотношение фаз мономер/вода, концентрация ПАВ и инициатора, а также природа ПАВ существенно влияют на кинетические закономерности полимеризации виниловых мономеров и свойства полученных полимерных суспензий [1-3]. Можно думать, что температура полимеризации тоже является очень важным параметром, от которого зависит время формирования частиц, их устойчивость, диаметр, и молекулярная масса полимера, определяющая прочность межфазного слоя, образованного на их поверхности частиц, однако таких данных в литературе нет.

Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры полимеризации в присутствии кремнийорганических ПАВ различного строения на диаметр полимерных частиц, их распределение по размерам, агрегативную устойчивость и формирование полимерно-мономерных частиц в процессе полимеризации.

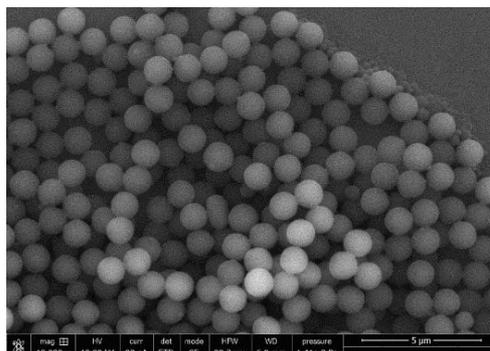


Рис. 1. Фотографии частиц ПММА при 100% конверсии мономера и температуре 50–70 °С.

В работе показано, что при изменении температуры полимеризации от 50 до 70 диаметр полистирольных и полиметилметакрилатных суспензий изменяется от 0.4 до 1.1 мкм, при этом сохраняется их агрегативная устойчивость и узкое распределение частиц по размерам. Таким образом, при полимеризации виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ можно регулировать диаметр полимерных частиц и их распределение по размерам путем контроля температуры на ее начальной стадии полимеризации.

### Литература

1. I.A. Gritskova, A.A. Ezhova, A.E. Chalykh, Colloid and Polymer Science, 2021, 299.
2. В. И. Гомзяк, Н. Е. Артамонова, И. Д. Ковтун, Высокомолекулярные соединения, Б, 2020, 62, 1.
3. I.A. Gritskova, V.V. Kopylov, E.V. Milushkova, Silicon, 2015, 7, 2.





**Нанокompозиты на основе ароматических полиимидов,  
содержащие наночастицы оксидов металлов, углерода и их смеси**  
*Куницаман И.В.<sup>1</sup>, Николаева А.Л.<sup>1</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>, Соколова М.П.<sup>1</sup>, Иванькова Е.М.<sup>1</sup>,  
Абалов И.В.<sup>1</sup>, Власова Е.Н.<sup>1</sup>, Гофман И.В.<sup>1</sup>*

*Аспирант, 1 год обучения*

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [i.v.kuntsman@gmail.com](mailto:i.v.kuntsman@gmail.com)*

Создание композитных материалов на основе полимеров путем введения в них наночастиц находится в центре внимания материаловедческих и физико-химических исследований последних десятилетий. Это связано, в первую очередь, с относительной простотой управления функциональными свойствами таких материалов за счет различных нанодобавок.

В настоящей работе в качестве матриц для нанокompозитов предлагаются полимеры конструкционно-технического назначения — термостойкие ароматические полиимиды. Материалы на основе этих полимеров уже зарекомендовали себя в ряде приложений благодаря своей способности сохранять механические и электроизоляционные свойства в широком диапазоне температур. Полиимиды используются при изготовлении деталей в авиа- и машиностроении, электротехнике и электронике. Однако дальнейшее развитие этих областей требует появления материалов с улучшенными характеристиками, такими как тепло- и термостойкость, прочность, изоляционные свойства и пр.

В последние годы внимание исследователей привлекают новые композитные материалы, в которых полимерная матрица наполнена смесями наночастиц различных типов. Показано, что такие материалы по своей функциональности превосходят и соответствующие полимерные матрицы, и композиты, содержащие только один тип наночастиц.

В настоящей работе изготовлена серия нанокompозитных пленок на основе ряда полиимидов, наполненных наночастицами оксидов металлов, углерода, а также смесей этих наночастиц. Полученные пленки охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а их термические и механические свойства исследованы с использованием термогравиметрического, дифференциального термического и термомеханического анализов. Показано, что физические свойства полученных нанокompозитных материалов определяются не только химической структурой самого полиимиды, но и типом, размером, поверхностной модификацией и концентрацией нанонаполнителя. Продемонстрированы некоторые закономерности термического и механического поведения материалов в зависимости от этих особенностей. Обнаружено синергетическое действие нанонаполнителей на функциональные свойства композитных полиимидных пленок, содержащих бинарную смесь наночастиц оксидов металлов и углерода.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00159.*



**Наноконтейнеры на основе гиалуроната: свойства и ферментативный распад****Кусая В.С., Спиридонов В.В.***Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [kusaya.vika@yandex.ru](mailto:kusaya.vika@yandex.ru)*

Гиалуроновая кислота и ее соли играют важную роль в организме: они участвуют во многих важных физиологических процессах: в особенности, взаимодействие полисахарида со своим рецептором CD44 регулирует миграцию клеток в опухолях [1]. Данное свойство гиалуроната позволяет использовать его в качестве лиганда активной адресной доставки лекарственных препаратов для противоопухолевой терапии.

Чтобы использовать гиалуронат в качестве наноконтейнера, необходимо провести его компактизацию, например, взаимодействием с ионами двухвалентных металлов, которое влечет за собой образование 3D-сетки [2]. В данной работе были получены биосовместимые, растворимые наноконтейнеры на основе гиалуроната, сшитые ионами двухвалентных металлов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Методом динамического светорассеяния были измерены гидродинамические диаметры полученных наноконтейнеров. Методом статического светорассеяния были определены радиусы инерции наноконтейнеров, а также форм-фактор полученных наноконтейнеров в растворе.

Одним из важных свойств агентов адресной доставки является биodeградируемость, поэтому были изучены закономерности ферментативного распада наноконтейнеров под действием фермента, присутствующего в организме. Установлено, что наноконтейнеры способны к распаду до фрагментов размером 50–80 нм. В зависимости от природы и количества сшивающих ионов также изменяется скорость распада наноконтейнеров.

Для изучения влияния включенных лекарственных средств на ферментативный распад были получены кинетические кривые реакции распада наноконтейнеров, наполненных модельным противоопухолевым препаратом доксорубицином. Показано, что в присутствии загруженного доксорубицина скорость распада наноконтейнеров увеличивается.

Большой интерес также представляет поведение частиц в присутствии белка альбумина – основного белка плазмы крови человека, для его изучения получены кинетические кривые распада гиалуроновых контейнеров под действием фермента гиалуронидазы. Установлено, что в присутствии альбумина как компонента физиологической среды скорость распада наноконтейнеров увеличивается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00156).*

**Литература**

1. Toole B. P. Hyaluronan-CD44 interactions in cancer: paradoxes and possibilities // *Clinical Cancer Research*, 2009. Vol. 15. №. 24. P. 7462-7468.
2. Winter W.T., Arnott S. Hyaluronic acid: the role of divalent cations in conformation and packing // *J. Mol. Biol. Elsevier*, 1977. V. 117. № 3. P. 761–784.





## Биомиметический гидрогель из желатина и окисленного альгината натрия для 3Д биопечати

Лаврентьева М.П.<sup>1</sup>, Егорова В.В.<sup>1</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>, Божокин М.С.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет ИТМО,  
Химическо-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Национальный медицинский исследовательский центр травматологии и ортопедии  
им Р.Р. Вредена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [lavrentieva\\_maria@scamt-itmo.ru](mailto:lavrentieva_maria@scamt-itmo.ru)

Развитие и совершенствование технологии 3Д биопечати открывает новые возможности для исследований в сфере регенеративной медицины, аддитивных технологий и косметологии. Основной целью подобных исследований является воспроизведение функционирующих органов, но с имеющимися на сегодняшний день материалами и технологиями, она остаётся недостижимой. Тем не менее в обозримом будущем возможно создание биопечатных объектов для тестирования лекарственных средств и продуктов питания. В рамках регенеративной медицины 3Д биопечать начинает применяться в создании тканевых трансплантатов и имплантатов на основе неклочных биосовместимых и биоинертных полимеров и керамики [1]. Кроме того, ведутся активные исследования, направленные на синтез материалов, пригодных для использования в качестве чернил для биопечати. Гидрогели являются востребованным и перспективным инструментом для успешного культивирования и поддержания жизнедеятельности клеток, поскольку они позволяют клеткам расти и взаимодействовать со своим окружением в трехмерной среде, формировать специфические межклеточные контакты. Такие клетки показывают стабильную жизнеспособность и морфологию, а также улучшенную пролиферацию и дифференцировку [2].

Целью данного исследования было создание биомиметического гидрогеля для применений в 3Д биопечати. В качестве основного компонента использовался желатин, а для образования дополнительных связей и модуляции механических характеристик был синтезирован окисленный альгинат натрия. Параметры синтеза окисленного альгината натрия были оптимизированы исходя из соотношения реагентов и времени проведения реакции. Ключевым фактором оценки служило содержание альдегидных групп в полученном веществе, которое было вычислено спектрофотометрическим методом.

Помимо этого, была составлена фазовая золь-гель диаграмма для гелей с различным соотношением желатина и окисленного альгината натрия. В соответствии с полученными результатами, серия гелей была отобрана для проведения реологических и цитологических исследований. Таким образом был выявлен гель с подходящими свойствами и соотношением компонентов и проведена серия 3Д печати с использованием биопринтера Cellink BioX. Для конструкций был рассчитан средний объём и погрешность, что позволило определить оптимальные параметры печати.

Полученный гель является пригодным для 3Д биопечати и перспективными для использования в регенеративной медицине и тканевой инженерии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект №075-15-2019-1896). Донорная культура клеток была предоставлена Институт цитологии Российской академии наук.*

### Литература

1. Vyas, D., and Udyawar, D. A review on current state of art of bioprinting // 3D Printing and Additive Manufacturing Technologies, (Springer Singapore), 2019, pp. 195–201.
2. Unagolla, J.M., and Jayasuriya, A.C. Hydrogel-based 3D bioprinting: A comprehensive review on cell-laden hydrogels, bioink formulations, and future perspectives // Applied Materials Today 18, 2020.



## Фото- и радиолуминесцентные композиции на основе полистирола и производного 2,1,3-бензотиадиазола

Левков Л.Л.<sup>1,2</sup>, Гончарук Г.П.<sup>2</sup>, Сурин Н.М.<sup>2</sup>, Борщев О.В.<sup>2</sup>, Пономаренко С.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

E-mail: [levkov.lev@yandex.ru](mailto:levkov.lev@yandex.ru)

Полимерные люминесцентные материалы находят применение в химических сенсорах, оптоэлектронных устройствах, средствах регистрации ионизирующего излучения. Требованиями, предъявляемыми к красителям, используемым в средствах регистрации ионизирующего излучения являются высокие коэффициенты экстинкции и квантовые выходы фотолуминесценции, низкое самопоглощение люминесценции (малое перекрытие спектров поглощения и люминесценции) фотохимическая, радиационная и термическая устойчивость, совместимость с полимерной матрицей.

Ранее нами был разработан краситель - производное 2,1,3-бензотиадиазола с разветвляющим центром 1,3,5-замещённый бензол (рис. 1 А), обладающий достаточной термической стабильностью для введения в полимерные матрицы и превосходными фотофизическими характеристиками в органических растворителях. [1].

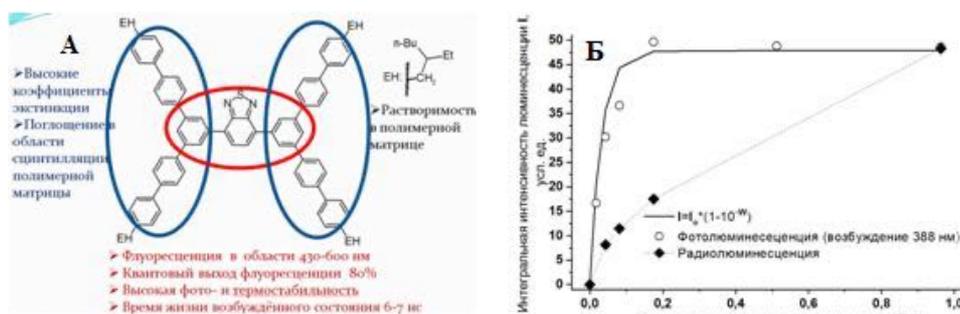


Рис. 1. А Структура красителя и функциональные свойства структурных фрагментов; Б Зависимости интенсивности фото- и радиолуминесценции пластин толщиной 1.5 мм от массовой доли красителя в композиции

В настоящей работе исследованы абсорбционные, фото- и радиолуминесцентные свойства двухкомпонентных композиций краситель (0.01–1 масс.%) – полистирол. Изученные материалы получены методом экструзионного смешения при температуре 180 °С. Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии установлены отсутствие химических превращений при многократном термическом воздействии. Продемонстрирована возможность создания композиций, в которых один и тот же краситель выполняет роль как активатора радиолуминесценции, так сместителя излучения в видимую область. Показано, что оптимальным диапазоном концентраций люминофора в отношении интенсивности фотолуминесценции является 0.15–0.25 масс.%, а радиолуминесценции 0.95–1.05 масс.%.

Работа выполнена при финансировании из средств гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-3843.2022.1.3 с использованием приборной базы ЦКП ИСПМ РАН.

### Литература

1. Левков Л.Л., Свидченко Е.А., Сурин Н.М., Борщев О.В., Заборин Е.А., Пономаренко С.А. Разработка органических люминофоров с конъюгированными структурными фрагментами // Енисейская Фотоника – 2022. Всероссийская научная конференция с международным участием. Тезисы докладов., Том 1 стр. 79-80.



## Структура пор ориентированных губчатых матрицков на основе хитозана

Лелягина Д.А.<sup>1,2</sup>, Антипова К.Г.<sup>2</sup>, Шарикова Н.А.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Институт нано-, био-, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [dasha.lelyagina@yandex.ru](mailto:dasha.lelyagina@yandex.ru)

В настоящее время высокопористые материалы на основе хитозана находят широкое биомедицинское применение в качестве клеточных каркасов, поскольку играют важную роль в формировании новых тканей [1]. Хитозан – природный полисахарид, обладающий следующими преимуществами: высокой биологической активностью, биоразлагаемостью и совместимостью с тканями человека [2]. Таким образом, он оказывается перспективным полимером для получения губчатых материалов. Цель данного исследования состояла в разработке губчатых матрицков с ориентированными порами для воссоздания нейрональной ткани.

Для изготовления ориентированных губчатых материалов использовали 1.5 масс.% раствор хитозана (Primex ChitoClear HQG 800,  $M_w = 600$  кДа, Исландия) в 2 масс.% уксусной кислоте/ $H_2O$ . После фильтрации его помещали на 20 минут в ультразвуковую ванну для дегазации. Далее раствор распределяли в цилиндрические формы, состоящие из латунного дна и фторопластовой стенки. Такая форма позволяла обеспечить температурный градиент в выделенном направлении. Затем их помещали в морозильные камеры рефрижераторов на предварительно охлажденные медные стержни при температурах  $-35^\circ C$  и  $-70^\circ C$  на 3 часа. Часть образцов замораживали на стержне, охлаждаемом жидким азотом, в течение 7 минут. После замороженные образцы лиофилизировали на установке Martin Christ Alpha-2SLC (США).

Структуру полученных полимерных матрицков изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии (Phenom XL, ThermoFisher Scientific, США). Предварительно проводили пробоподготовку образцов, разрезая губчатый скаффолд послойно, чтобы исследовать морфологию пор в толще материала.

В результате работы получены губчатые материалы с различной организацией пор. Образцы, замороженные в рефрижераторе при температурах  $-35^\circ C$  и  $-70^\circ C$ , обладали нерегулярной структурой с включениями ориентированных участков. Снижение температуры заморозки за счет использования жидкого азота привело к формированию более регулярной структуры.

На основе полученных данных показано, что, меняя условия замораживая, можно получать полимерные матрицксы с варьируемым размером и морфологией пор. В дальнейшем это позволит разрабатывать тканеинженерные конструкции для воссоздания нервной ткани.

### Литература

1. Amna Akhtar, Vahideh Farzam Rad, Ali-Reza Moradi, Muhammad Yar, Masoomeh Bazzar. Emerging polymeric biomaterials and manufacturing-based tissue engineering approaches for neuro regeneration-A critical review on recent effective approaches// Smart Materials in Medicine. 2023. Vol. 4. P. 337-355
2. Munirah M. Al-Rooqi, M. Masudul Hassan, Ziad Moussa, Rami J. Obaid, Nahid Hasan Suman, Manfred H. Wagner, Sameer S.A. Natto, Saleh A. Ahmed. Advancement of chitin and chitosan as promising biomaterials// Journal of Saudi Chemical Society. 2022. Vol 26. 101561





## Подходы к разработке методики ускоренных испытаний на стабильность хирургических шовных материалов из сополимера молочной и гликолевой кислот

Ленкова К.А.<sup>1</sup>, Завитаева А.А.<sup>2</sup>, Матренина А.В.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Россия, Москва,

<sup>2</sup>ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр хирургии им. А.В. Вишневского» Минздрава России, Россия, Москва

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

Шовные материалы широко используются в хирургии для наложения швов или лигатур. Однако в процессе хранения шовного материала (до начала эксплуатации) часто происходит ухудшение его механических и физическо-химических характеристик, связанное с самопроизвольно протекающими процессами старения полимера. Для определения пригодности материалов к использованию необходимо провести ускоренные испытания стабильности их характеристик. В настоящее время стандартные методики испытаний стабильности шовных материалов, особенно способных рассасываться в организме пациента, отсутствуют. В связи с этим, целью данной работы является изучение свойств синтетических шовных нитей для создания метода ускоренных испытаний стабильности.

Объектом исследования являются шовные нити со средним временем рассасывания на основе сополимера молочной и гликолевой кислот в соотношении 90 : 10. На основании анализа предварительных результатов ДСК и методики ASTM F1980-16 [1] предложены первичные режимы ускоренного старения шовных материалов – 168 сут. при 50 °С, 84 сут. при 60 °С и 42 сут. при 70 °С. Исходные нити, а также нити, выдержанные в условиях ускоренного старения, исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (прибор DSC Q-100 TA Instruments, США), оптической микроскопии (микроскоп XSP-107E ApexLab) и деформационно-прочностного анализа (установка INSTRON 6021) в соответствии с ГОСТ 31620-2012 [2].

Методом ДСК определены основные термические переходы для шовных нитей – плавление при первом сканировании и, дополнительно, стеклование и кристаллизация – при втором. Установлено, что температуры переходов имеют тенденцию к уменьшению в процессе ускоренного старения при повышении температуры, что может указывать на протекание термохимических процессов деструкции. В ходе деформационно-прочностного анализа отмечено, что с повышением температуры ухудшаются и прочностные свойства нитей. Шовные нити, выдержанные при 60 и 70 °С имеют слишком низкую прочность и не соответствуют требованиям ГОСТ 6611.2 – это видно, в том числе, на оптических микроснимках. Анализ полученных результатов показывает, что наиболее подходящей температурой проведения ускоренных испытаний на стабильность следует признать температуру не превышающую 50 °С, поскольку при более высоких температурах протекают процессы термодеструкции.

*Выражаем благодарность также заведующей отдела перевязочных шовных материалов ФГБУ «НМИЦ хирургии им. А.В. Вишневского» О.А. Легоньковой и ведущему научному сотруднику отдела Т.И. Винокуровой, а также профессору кафедры БТиПФ РТУ МИРЭА Е.С. Жаворонок и заведующему кафедры С.А. Кедику.*

### Литература

1. ASTM F 1980-02. Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Medical Device Packages. – ASTM International, United States. 4p.
2. ГОСТ 31620-2012 Материалы хирургические шовные. Общие технические требования. Методы испытаний.



**Синтез частично сшитых эпоксидными олигомерами гиалуронанов****для применения в косметологии****Ли Е.Г.<sup>1</sup>, Моренко Е.О.<sup>1</sup>, Лагутина Е.А.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>1,2</sup>, Панов А.В.<sup>1,2</sup>, Кедик С.А.<sup>1,2</sup>***Аспирант, 1 курс аспирантуры*<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет,**Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,**Кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Акционерное общество “Институт фармацевтических технологий”**E-mail: [li.ekga@yandex.ru](mailto:li.ekga@yandex.ru)*

Гиалуроновая кислота представляет собой биоразлагаемый глюкозаминогликан, широко применяемый в косметологии – в частности, в качестве компонента дермальных филлеров. Однако в связи с высокой скоростью биодеградации этого полисахарида инъекции филлеров необходимо возобновлять через непродолжительное время. Заметно снизить частоту инъекционных вмешательств позволит модификация гиалуронанов (ГН) путем частичного химического сшивания – например, эпоксидными олигомерами (ЭО). В рамках осуществления такой модификации в данной работе мы охарактеризовали исходные гиалуронаны и ЭО, а также провели синтез частично сшитых гиалуронанов.

*Цель исследования:* изучение физико-химических свойств исходного гиалуронана и отверждающих агентов для получения частично сшитого полимера.

*Объекты исследования:* натриевые соли гиалуроновой кислоты в широком диапазоне молекулярных масс (ММ) (11.2; 20.2; 50, 1300, 1520, 1800 кДа), производства компании Xi'an Lyphar Biotech, Китай, а также ЭО – ди- и триглицидиловые эфиры, производства компании НПП «Макромер», Россия.

Исследования гиалуронанов осуществляли методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 PHOENIX (Netzsch) в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 К/мин и методом анализа траектории движения частиц (РТА) на приборе NanoSight NS300 (Malvern Panalytical, Великобритания).

На первом этапе исследованы физико-химические свойства ГН и ЭО для определения оптимальных условий синтеза частично-сшитых полимеров. Исследования методом ДСК позволили установить простые корреляции между ММ гиалуронанов и площадью пиков, характеризующих их термодеструкцию (>200 °С). Предложено уравнение, позволяющее оценить ММ ГН по данным ДСК. По результатам метода РТА установлено, что ГН в водных растворах ( $6.00 \cdot 10^{-4}$ –0.25 мг/мл) представлены в виде клубков, причем не все функциональные группы гликана доступны для атаки сшивающим агентом, а лишь те, что расположены на поверхности клубков. Это влияет на стехиометрию реакции, которая будет отличаться от теоретически рассчитанной.

Следующим этапом работы был выбор сшивающего агента – алифатического ЭО. Поскольку ГН плохо растворим в большинстве растворителей (кроме воды), определяющим фактором при подборе отверждающего агента является растворимость ЭО в воде. В результате количественной оценки растворимости определены два ЭО с наилучшей растворимостью в воде: Лапроксид ДЭГ-1 и Лапроксид БД.

На основе выбранных гиалуронанов и ЭО проведен скрининг-синтез для подбора оптимальных условий сшивания, в ходе которого варьировали ММ ГН, природу ЭО, соотношение ГН : ЭО, рН системы, температуру и продолжительность синтеза. В результате получены образцы частично сшитого гиалуронана и проведена первичная оптимизация условий получения модифицированного продукта.





## Изучение ферментативного распада микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$

Лукманова А.Р.<sup>1</sup>, Спиридонов В.В.<sup>2</sup>

Студентка, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

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

Одной из задач современной фармакологии является создание систем для контролируемой доставки и высвобождения лекарственных препаратов. Эта задача может быть решена с помощью контейнеров, способных контролируемо разрушаться под действием ферментов. Полисахарид альгинат натрия является перспективным кандидатом для создания таких контейнеров. Целью данной работы является синтез контейнеров на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , и изучение контролируемого распада полученных микро/гидрогелей (микрогелей) под действием специфического фермента – альгинат-лиазы и неспецифического фермента – гиалуронат-лиазы.

С этой целью были получены образцы с различным содержанием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Действие ферментов на микрогели было изучено с помощью методов УФ-спектрофотометрии, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии.

Процесс ферментативного распада микрогелей проводили, моделируя физиологические условия. Были получены зависимости оптической плотности исследуемых микрогелей в присутствии альгинат-лиазы от времени. Полученные результаты указывают на то, что распад микрогелей сопровождается увеличением оптической плотности за счет накопления двойных связей в продуктах, затем наблюдается выход на предел, что свидетельствует о завершении процесса ферментативного распада микрогелей. Также, в подтверждение результатов УФ-спектрофотометрии, были получены зависимости гидродинамического диаметра исследуемых микрогелей в присутствии ферментов от времени и установлено, что происходит последовательное уменьшение размера частиц и выход на предел. Аналогично методом динамического рассеяния света было изучено влияние белка альбумина на процесс ферментативного распада композитов под действием ферментов. Были изучены образцы, содержащие альбумин как во внешней среде, так и внутри микрогелей. Установлено отсутствие влияния как внешнего альбумина, так и альбумина внутри микрогелей на ферментативный распад полисахаридных контейнеров.

Таким образом, в работе проведен синтез нанокомпозитов на основе альгината натрия с различным содержанием сшивающих ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и установлено, что процесс ферментативного распада протекает как под действием специфического фермента, так и под действием неспецифического фермента, а также установлено влияние природы сшивающих ионов и белка альбумина в составе композита и во внешней среде.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00156).*





## Исследование свойств коллаген-акриловых гидрогелей в качестве основы для раневой повязки

Лунева О.В., Успенская М.В.

Аспирант, 4 года обучения

Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [ovlunevaitmo@gmail.com](mailto:ovlunevaitmo@gmail.com)

Заболевания кожи и подкожной клетчатки являются широко распространенной проблемой. Согласно официальному статистическому сборнику России в 2000–2020 гг. болезни кожи и подкожной клетчатки составили 4.5–6.7 % от общего числа болезней [1]. Данный вопрос не потеряет своей актуальности еще долгое время, в результате чего не прекращаются исследования в области модернизации имеющихся и поиска новых методов лечения заболеваний и травм кожи [2–3].

Говоря о преимуществах использования для эпителизации гидрогелевых повязок над традиционными методами лечения, следует отметить контролируемое высвобождение лекарственных препаратов и регулирование уровня высвобождаемого экссудата. Поэтому одной из главных характеристик гидрогеля является его сорбционная способность, которая зависит от множества факторов, в частности от структуры полимерной сети и типа пористой структуры [4].

В настоящей работе были получены гидрогели на основе полу-ВПС сополимера акриловой кислоты/акриламида и коллагена методом свободно-радикальной полимеризации в водной среде при варьировании рецептурных параметров синтеза (массовая концентрации сшивающего агента, соотношение мономеров и доля коллагена к акриловым мономерам). Было проведено исследование влияния рецептурных параметров на время начала гелеобразования (ВНГ), сорбционную способность, параметры сетки и морфологию получаемых гидрогелевых материалов. Исследование сорбционной способности образцов проводилось в дистиллированной воде, физиологическом и фосфатно-буферном растворах. Исследование морфологии предварительно лиофилизированных опытных образцов осуществлялось посредством оптического микроскопа OLYMPUS STM6. ВНГ определялось по потере текучести реакционного раствора стандартным методом. Установлено, что наибольшую сорбционную емкость демонстрируют синтезированные полимерные композиции при соотношении мономеров акриловая кислота / акриламид = 60/40, массовой концентрации сшивающего агента – N, N'-метил-бис-акриламида 0.2 масс.% и доли коллагена к акрилатам 1 : 5. Время начала гелеобразования такого материала лежит в диапазоне значений 200–250 с. Наивысшими показателями средних значений размерных параметров пор обладает опытный образец с массовой концентрацией сшивающего агента 0.2 мас.%. скорость набухания образцов в физиологическом и фосфатно-буферном растворах контролируется как диффузией молекул растворителя, так и релаксацией полимерных сеток (аномальная диффузия).

### Литература

1. Онлайн-платформа росстата "о заболеваемости население по основным классам болезней" – URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/13721> (дата обращения к ресурсу: 10.06.22)
2. Mathur A. M., Moorjani S. K., Scranton A. B. J Macromol Sci Part C //Polymer Reviews. – 1996. – Т. 36. – С. 405.
3. Kamoun E. A., Kenawy E. R. S., Chen X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings //Journal of advanced research. – 2017. – Т. 8. – №. 3. – С. 217-233.
4. Ganji F., Vasheghani F. S., Vasheghani F. E. Theoretical description of hydrogel swelling: a review. – 2010. Ganji, F.; Farahani, S.V.; Farahani, E.V. Theoretical Description Of Hydrogel Swelling: A Review. 2010– Т.19 – С.375–398.



**Синтез линейных блок-сополимеров на основе стирола и бутилакрилата****Максимович М.С.<sup>1</sup>, Вашуркин Д.В.<sup>2</sup>, Пирязев А.А.<sup>2</sup>**

Студент 2 курса

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, РоссияE-mail: [maksimovichms@my.msu.ru](mailto:maksimovichms@my.msu.ru)

В настоящее время широкий класс блок-сополимеров с различным составом, архитектурой и свойствами используется во многих областях химии, физики, материаловедения и медицины. Интерес к этим системам обусловлен их уникальной способностью к самосборке, которая возникает при наличии двух или более различных термодинамически несовместимых блоков в одной макромолекуле [1]. В настоящей работе освоена и оптимизирована методика получения блок-сополимеров путем варьирования температуры и соотношения между реагентами с помощью радикальной полимеризации с переносом атома, а также исследованы их свойства.

В ходе экспериментов получены гомополимеры с функционально-активными концевыми группами, которые затем использовались в качестве макроинициаторов для получения блок-сополимеров:

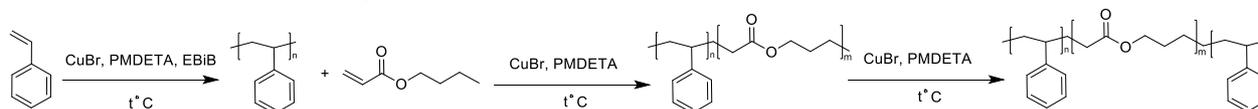


Схема 1. Синтез триблок-сополимера PS-PBA-PS-Br

Для оптимизации методики синтеза проведены несколько серий экспериментов, в которых варьировались температура в пределах от 80 °С до 120 °С и количественное соотношение лиганд/катализатор/мономер реакционной смеси.

В результате успешно проведены реакции полимеризации, в ходе которых были получены диблок-сополимеры PS-PBA-Br, PBA-PS-Br и триблок-сополимеры типа АВА на основе стирола и бутилакрилата.

Все образцы были проанализированы методом ГПХ. Показано, что в результате оптимизации методики синтеза, получены образцы с мономодальным распределением и значением полидисперсности ниже 1.15, что свидетельствует о протекании реакции по механизму живой радикальной полимеризации. Дополнительно, некоторые системы были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, ДСК и ТГА, исследована морфология поверхности сополимеров при помощи МУРР.

В дальнейшем на основе полученных диблок-сополимеров будут созданы триблок-сополимеры типа АВС с использованием различных (мет)акрилатов. Кроме того, диблок- и триблок-сополимеры на основе перечисленных мономеров могут быть модифицированы посредством полимераналогичных превращений, что существенно может изменить их морфологию, физические и химические свойства.

Работа выполнена в рамках гос. задания № АААА-А19-119101590029-0.

**Литература**

1. Wang Z. et al. Recent advances in block copolymer self-assembly for the fabrication of photonic films and pigments //Advanced Optical Materials. – 2021. – Т. 9. – №. 21. – С. 2100519.





## Синтез и свойства звездообразных поли-D,L-лактидов с различными концевыми группами

Макшанцева А.В.<sup>1</sup>, Пучков А.А.<sup>2</sup>, Седуш Н.Г.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
Москва, Россия

E-mail: [alexandra990306@gmail.com](mailto:alexandra990306@gmail.com)

Синтез биоразлагаемых полимеров медицинского назначения, а также изучение их свойств, являются актуальными и важными задачами современной полимерной химии. Среди них особый интерес вызывают сложные полиэфиры, в частности материалы на основе полилактида. За последние десятилетия для улучшения физико-химических свойств были синтезированы макромолекулы различной сложной архитектуры: звездообразные, сверхразветвленные, дендримеры и др. К основным преимуществам звездообразных полилактидов по сравнению с линейными аналогами можно отнести более низкие температуры стеклования и плавления, а также степени кристалличности, но самое главное — это наличие большего количества функциональных групп на молекулу [1]. Это не только обеспечивает лучшую растворимость полимера, но и открывает ряд интересных применений за счет перефункционализации концевых гидроксильных групп. Так, например, карбоксилирование полилактида позволяет увеличить скорость деградации полимера и открывает возможность для создания иономеров — материалов, содержащих порядка 15 мольн.% ионных групп и способных проявлять свойства самозалечивания и памяти формы [2]. По концам лучей можно ковалентно присоединять как различные биологически активные соединения, так и молекулы лекарственных препаратов, что делает перспективным для изучения класс звездообразных полилактидов.

В данной работе была изучена кинетика полимеризации D,L-лактида в присутствии мультифункциональных инициаторов, показано что равновесное состояние, соответствующее более 95 % конверсии мономера, достигается в пределах от 90 до 180 минут в заданных условиях синтеза. Кроме того были определены оптимальные условия карбоксилирования звездообразных 3-х, 4-х и 6-ти лучевых поли-D,L-лактидов, позволяющие синтезировать образцы со степенью модификации групп более 85%. В результате работы были синтезированы и комплексно охарактеризованы с помощью методов гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии 3-х, 4-х и 6-ти лучевые звездообразные поли-D,L-лактиды с концевыми гидроксильными/карбоксильными группами с молекулярными массами от 5 500 до 43 000 Д. На втором этапе посредством взаимодействия с гидридом натрия были получены звездообразные иомеры, характеризующиеся присутствием «рыхлых» фрактальных структур с размером порядка 10 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-5517.2021.1.3*

### Литература

1. Michalski A. et al. Star-shaped and branched polylactides: Synthesis, characterization, and properties // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 89. P. 159–212.
2. Kulkarni A. et al. Star Telechelic Poly(l-lactide) Ionomers // Macromolecules. American Chemical Society, 2015. Vol. 48, № 18. P. 6580–6588.





## Исследование влияния минерального наполнителя на барьерные свойства лакокрасочных покрытий

Малявина Я.М., Силаева А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: [jonkey.moa@yandex.ru](mailto:jonkey.moa@yandex.ru)

В целях защиты стали от коррозии широко применяются защитные антикоррозионные лакокрасочные покрытия, благодаря их невысокой стоимости и универсальности [1]. В данной рассматривалась возможность применения минерального наполнителя, представляющего собой смесь силикатов магния и железа, в качестве полной или частичной замены фосфата цинка, микроталька и сульфата бария. Для этого были определены проницаемость и содержание гель-золь фракции в экспериментальных образцах разработанного ЛКМ на эпоксидной и полиуретановой основе.

Проницаемость характеризуется коэффициентом диффузии, определение которого провели методом проницаемости, для этого использовали свободные плёнки на основе изготовленных лакокрасочных композиций. В верхней части ячейки, находился 3%-й раствор хлорида натрия, в нижней – дистиллированная вода. По прошествии суток измеряли концентрацию диффундировавших ионов в нижней части ячейки гравиметрическим методом.

В случае полиуретановых композиций лучшие результаты дали составы, в которых фосфат цинка, микротальк и портарит были полностью заменены на исследуемый наполнитель. Для эпоксидных композиций наименьшее значение коэффициента диффузии наблюдалось в составах, где происходила полная замена фосфата цинка и частичная замена микроталька и сульфата бария на исследуемый наполнитель.

Метод определения степени отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь фракции основан на способности растворимой части пленок (золь-фракция) вымываться растворителем [2].

Для определения гель-золь фракции экспериментальные образцы ЛКМ помещаются в экстрактор Сокслета, омываются парами растворителя в течение 6 часов. Для эксперимента использовались составы  $U_0$ -  $U_{max}$ ,  $E_0$ -  $E_{max}$  с последовательным увеличением концентрации исследуемого наполнителя.

Исследование гель-золь фракции экспериментальных образцов на полиуретановой основе показало значительное увеличение содержания гель-фракции в плёнке при увеличении в рецептуре количества исследуемого минерального наполнителя. Аналогичные результаты были получены для экспериментальных образцов на эпоксидной основе. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 2. Результаты исследования гель-золь фракции образцов

Рецептура	$U_0$	$U_3$	$U_6$	$U_{max}$
Гель-золь фракция	0.65	0.66	0.88	0.94
Рецептура	$E_0$	$E_3$	$E_6$	$E_{max}$
Гель-золь фракция	0.84	0.89	0.76	0.92

### Литература

1. Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калинская. -СПб.: НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. -168 с
2. Карякина, М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов. – М., «Химия», 1977. – 240 с.





**Изучение влияния 4-метилморфолин N-оксида  
на синтез и свойства полиакрилонитрила  
Медведева С.С.<sup>1</sup>, Томс Р.В.<sup>1</sup>, Гервальд А.Ю.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Москва, Россия*

*E-mail: [svetlana.sergeevna.m@mail.ru](mailto:svetlana.sergeevna.m@mail.ru)*

В качестве растворителя для полиакрилонитрила (ПАН) и сополимеров акрилонитрила (АН) возможно использовать 4-метилморфолин N-оксид (ММО), который широко применяется в качестве растворителя для производства целлюлозного волокна [1]. Однако представляет интерес исследовать влияние ММО не только на процесс полимеризации АН, но и на уже синтезированные сополимеры АН.

Была проведена полимеризация АН в среде ММО при 80 °С в присутствии вещественного инициатора азобисизобутиронитрила (ДАК). Установлено, что с содержанием ММО в исходной смеси 10 масс.% и более образуется олигомер темно-коричневого цвета и низкой температурой размягчения с молекулярной массой ~ 1000 Да и выходом ~ 50 % [2]. В тех же условиях, но в отсутствие ДАК также образуется олигомер, процесс полимеризации проходит значительно медленнее и с меньшим выходом продукта (10%), однако это свидетельствует о том, что ММО также служит источником иницирующих радикалов. На термограммах ДСК регистрируется слабый экзотермический пик, соответствующий процессу циклизации нитрильных групп. На ИК-спектрах присутствуют характеристические полосы, соответствующие нитрильным группам и полисопряженным структурам.

Эксперимент с добавлением ММО во время полимеризации АН на высоких степенях конверсии показал отсутствие образование олигомера. Вместо этого наблюдается незначительное снижение ММ уже образовавшегося полимера и низкотемпературная циклизация нитрильных групп.

При исследовании смесей ПАН - ММО с содержанием ММО от 5 до 40 масс.%, установлено, что при термическом воздействии процесс циклизации проходит в две стадии ( ~ 200, ~ 270 °С). Чем больше содержание ММО в исходной смеси, тем интенсивнее проходит стадия низкотемпературной циклизации. При исследовании влияния ММО в растворе ПАН – ДМСО, показано, что уже при температуре 135 °С происходит снижение ММ ПАН и увеличение содержания циклизированных нитрильных групп.

Таким образом ММО проявляет необычную роль как на стадии синтеза, так и на стадии термической обработки.

Первичные результаты показали перспективным введение полученного олигомера в сополимеры АН в количестве 10–20 масс.%. Такой подход позволил снизить температуру плавления сополимера и осуществить расплавное формование. Однако остаётся интересным изучить влияние данного олигомера на термические свойства сополимеров АН во время их термической обработки.

### **Литература**

1. Kulichikhin V. Solutions Of Acrylonitrile Copolymers In N - Methylmorpholine-N-Oxide: Structure, Properties, Fiber Spinning / V. Kulichikhin, L. Golova, I. Makarov, G. Bondarenko, V. Makarova, S. Ilyin, I. Skvortsov, A. Berkovich // Eur. Polym. J. – 2017. Vol. 92. – P. 326–337.
2. Toms R. V. Unusual Role of N-Methylmorpholine N-Oxide in the Radical Polymerization of Acrylonitrile / R. V. Toms, S. S. Medvedeva, A. Yu. Gerval'd, N. I. Prokopov, A. V. Plutalova, V. G. Kulichikhin, E. V. Chernikova // Polymer Science, Series B. – 2022. Vol. 64, № 5. – P. 623–635.





**Влияние природы ациклического диаминокарбенового лиганда  
на каталитическую активность Pd-комплексов в аддитивной полимеризации**

**Меденцева Е.И.<sup>1</sup>, Хрычикова А.П.<sup>1,2</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*

*ВХК РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [e.med@ips.ac.ru](mailto:e.med@ips.ac.ru)*

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, определяющих активность этих систем, оказалась природа 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 модельных мономеров в присутствии палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды, а также проведено сравнение каталитической активности комплексов, содержащих ациклические и циклические карбеновые лиганды. В качестве модельных были выбраны два мономера: незамещенный норборнен, как наиболее активный, и 5-этилиден-2-норборнен, который является промышленно доступным и дешевым мономером, а также содержит две различные двойные связи C=C, что позволяет оценить селективность катализатора аддитивной полимеризации.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-497.2022.1.3 (Соглашение №075-15-2022-359 от 05.05.22).*

**Литература**

1. Bermesheva Evgeniya V., Medentseva Ekaterina I., Khrychikova Anna P., Wozniak Alyona I., Guseva Marina A., Nazarov Ivan V., Morontsev Alexander A., Karpov Gleb O., Topchiy Maxim A., Asachenko Andrey F., Danshina Anastasia A., Nelyubina Yulia V., Bermeshev Maxim V. Air-Stable Single-Component Pd-Catalysts for Vinyl-Addition Polymerization of Functionalized Norbornenes //ACS Catalysis. 2022. Vol. 12. P. 15076-15090.





## Изучение биodeградации линейных блок-сополимеров этиленоксида и лактида на межфазных границах при варьировании условий эксперимента

Микушева А.Д.,<sup>1</sup> Пучкова Ю.А.<sup>1,2</sup>, Ступников А.А.<sup>2</sup>

Аспирант, 1 года обучения

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [nastasia-98@yandex.ru](mailto:nastasia-98@yandex.ru)

Биодеградация полилактида может проходить под действием химического или ферментативного гидролиза эфирной связи, что приводит к снижению молекулярной массы и, в конечном итоге, к образованию низкомолекулярных продуктов. Гидролиз может катализироваться протонами (H<sup>+</sup>) или гидроксид-ионами (OH<sup>-</sup>), а также природными катализаторами, такими как ферменты [1].

При использовании ленгмюровских слоев на границе раздела вода–воздух для изучения биодеградации полимеров обеспечивается быстрый и легкий доступ реагентов и продуктов гидролиза непосредственно к макромолекулам.

Объектами исследования в данной работе были биосовместимые и биоразлагаемые линейные блок-сополимеры этиленоксида и L-лактида, синтезированные в НИЦ «Курчатовский институт».

Линейные блок-сополимеры были изучены путем формирования ленгмюровских монослоев на границе раздела при варьировании условий эксперимента, а именно изменении состава и температуры жидкой субфазы.

Исследования проводились на автоматизированных установках MinitroughExtended и Minitrough (KSV, Финляндия), оснащенных датчиком для измерения поверхностного потенциала и микроскопом Брюстера, постоянную температуру субфазы в процессе экспериментов поддерживали при помощи термостата (Julabo Labortechnik, Германия).

Были выполнены как сжатие-расширение с постоянной скоростью (изобарические эксперименты), так и поддержание заданного поверхностного давления в сжатом монослое в течение длительного времени (изобарические эксперименты).

В результате были получены и проанализированы изотермы поверхностного давления, и поверхностного потенциала в циклах сжатия-расширения ленгмюровских слоёв, а также изобары изменения площади межфазной поверхности от времени.

Результаты, которые были получены в ходе исследований, согласуются с литературными данными [2-3], и подтверждают, что варьирование условий эксперимента, а именно изменение состава и температуры субфазы, влияют на форму и параметры изотерм и изобар поверхностного давления.

*Выражаю благодарность научным руководителям, к.х.н., Ю.Н. Малаховой, д.х.н., чл.-корр. РАН, С.Н. Чвалуну. Работа выполнена на оборудовании РЦ ОГМ НИЦ «Курчатовский институт».*

### Литература

1. Lee W. K., Gardella J. A. Hydrolytic kinetics of biodegradable polyester monolayers // *Langmuir*. 2000. V. 16, № 7. P. 3401-3406.
2. Skrobot J., [et al.] Hydrolytic and enzymatic degradation of flexible polymer networks comprising fatty acid derivatives // *Polymer Degradation and Stability*. 2015. V. 120. P. 368-376.
3. Machatschek R., [et al.] Assessing the influence of temperature-memory creation on the degradation of copolyesterurethanes in ultrathin films // *Advanced Materials Interfaces*. 2021. P. 2001926.





## Исследование взаимодействия ПАА с катионным ПАВ по изменению эффективной вязкости

Моисеевкова Д.А., Крисанова П.К., Потешкина К.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

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

Как известно, полимерные растворы являются неньютоновскими жидкостями, для которых эффективная вязкость изменяется в зависимости от приложенного напряжения сдвига, а также от температуры, молекулярной массы и концентрации полимера [1]. Регулировать реологические свойства можно и добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В данной работе проводилось исследование взаимодействия высокомолекулярного анионного ПАА и катионного ПАВ (лаурилтриметиламмонийбромида, 99.00 масс.%) в дистиллированной воде по оценке изменения реологических свойств. Исследование проводилось с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV2T с UL-адаптером в диапазоне значений скорости сдвига от 1 до 20  $\text{с}^{-1}$ . Результаты представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Зависимость динамической вязкости раствора ПАА от скорости сдвига при различном содержании в растворе ПАВ после приготовления

По графику видно, что с увеличением концентрации ПАВ в растворе при скорости сдвига  $0.6 \text{ с}^{-1}$  вязкость уменьшается с  $679 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  до  $66 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , при других скоростях сдвига также наблюдается уменьшение вязкости растворов в 5–10 раз. Следует отметить, что при анализе вязкости данных растворов через сутки никаких изменений вязкости не наблюдалось. Возможно, с увеличением концентрации ПАВ ассоциация молекул ПАА и ПАВ происходит таким образом, что макромолекулы полимера связываются в клубки и теряют вязкостные свойства [2,3].

В дальнейшем планируется более детальное исследование процесса взаимодействия молекул ПАА и ПАВ по изменению реологических свойств при проведении осцилляционного теста.

### Литература

1. Химические реагенты и технологии для повышения нефтеотдачи пластов / М.А. Силин [и др.]. М: ИЦ РГУ нефти и газа, 2015. 146 с.
2. Реологические свойства растворов и гелей совместных систем гидрофобно-модифицированные полиакриламиды-новые вязкоупругие катионные поверхностно-активные вещества / Л.З. Роговина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49. № 12. С. 2173-2181
3. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. М.: Лаборатория знаний, 2020. 531 с.



**Трибологические характеристики полимерных нанокомпозитов  
в зависимости от времени их выдержки в состоянии расплава**  
*Непомнящих В.В., Лебедев О.В., Голубев Е.К., Озерин А.Н.*

*Аспирант 1 года обучения*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова,*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [v.nepomnyashchikh@ispm.ru](mailto:v.nepomnyashchikh@ispm.ru)*

Для полимерных композитов, модифицированных функциональным наноразмерным наполнителем, процесс установления фазового равновесия может сопровождаться изменением функциональных характеристик композитного материала. Ранее в работе [1] было установлено, что наноразмерный наполнитель может мигрировать к поверхности расплава композитного материала с обогащением приповерхностного слоя, влияя тем самым на функциональные характеристики композитного материала.

Целью данной работы являлось выявление закономерностей изменения трибологических характеристик от времени выдержки полимерного композита в состоянии расплава. В качестве объектов исследования использовали особый тип углеродного наполнителя – наноалмазную шихту детонационного синтеза (НАШ), полученную при детонации тринитротолуола (НАШ-ТНТ) и тетрила (НАШ-тетрил), а также технический углерод (ТУ). В качестве полимерной матрицы был выбран термопластичный полипропилен (ПП).

Полимерные композиты получали смешением гранул полипропилена и порошков наночастиц в расплаве полимера. Для трибологических испытаний, при которых стальное контртело контактировало с вращающимся полимерным диском, горячим прессованием полученных смесей композитов изготавливались диски толщиной 2 мм и диаметром 60 мм. Прессование образцов проводили в обогреваемой пресс-форме при температуре 200 °С, давлении 3 МПа и различном времени пребывания композита в состоянии расплава (<1 мин и 120 мин). Охлаждение проводили погружением образцов в ледяную воду.

На Рис. 1. мы можем увидеть, что для различных типов НАШ при увеличении времени выдержки композита в состоянии расплава коэффициент трения уменьшается.

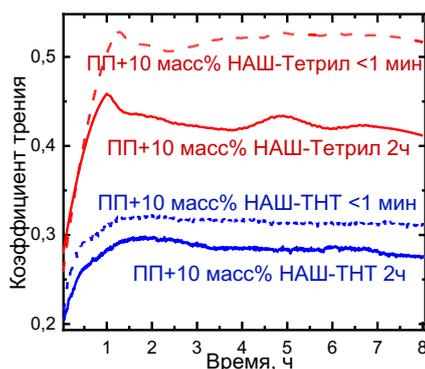


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения смеси ПП с 10 масс.% НАШ-ТНТ и 10 масс.% НАШ-тетрил при времени пребывания в состоянии расплава <1 мин и 120 мин.

Таким образом было показано, изменяя тип наполнителя и время выдержки полимерного композита в состоянии расплава, мы можем контролировать трибологические характеристики композитных материалов.

#### Литература

1. Lebedev O. V, Goncharuk G.P., Ozerin A.N. Changes in Electrical Conductance of Polymer Composites Melts Due to Carbon Nanofiller Particles Migration // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13, № 7. P. 1030.



## Исследование радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии сверхразветвленного полиэфирполиола Boltorn

Нечаев И.И.<sup>1</sup>, Миргород Ю.С.<sup>1</sup>, Мустафаев Э.Т.<sup>1</sup>, Гомзяк В.И.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [nech.ya@yandex.ru](mailto:nech.ya@yandex.ru)

Одной из современных тенденций химии высокомолекулярных соединений является повышенное внимание к исследованию макромолекул сложной архитектуры: дендримерам, многолучевым звездам, полимерным щеткам, сверхразветвленным полимерам, характеризующимся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема. Это делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку лекарственных веществ [1]. Еще одной перспективной областью применения таких соединений является использование их в качестве экологически безопасных поверхностно-активных веществ, например, в радикальной полимеризации виниловых мономеров, с целью получения полимерных суспензий, используемых в биотехнологии и медицине [2, 3].

Основной целью представленной работы является исследование возможности использования сверхразветвленных биоразлагаемых полиэфиров в качестве стабилизаторов (ПАВ) при радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также получение устойчивых полимерных суспензий в присутствии этих соединений. В работе представлены результаты исследования полимеризации виниловых мономеров в эмульсиях, стабилизированных производными сверхразветвленного биоразлагаемого полиэфирполиола Boltorn. Изучено влияние условий синтеза на кинетические закономерности полимеризации. Результаты проанализированы в сравнении с данными, полученными для традиционно используемых низкомолекулярных ПАВ при радикальной полимеризации виниловых мономеров.

### Литература

1. Gomzyak V.I., Sedush N.G., Puchkov A.A., Polyakov D.K., Chvalun S.N. (2021). Linear and Branched Lactide Polymers for Targeted Drug Delivery Systems // Polymer Science - Series B. 2021. Vol. 63(3). P. 257–271.
2. Zhu Y., Wu G. Preparation of monodisperse polystyrene nanoparticles with tunable sizes based on soap-free emulsion polymerization technology // Colloid and Polymer Science. 2021. Vol. 299, P. 73–79.
3. Yu X., Ye C., Li J., Cheng D., Wang J., Chen R. (2011). Polymerization kinetics and stabilization mechanism of the monodisperse PMMA microspheres // Wuhan University Journal of Natural Sciences. 2011. Vol. 16(4). P. 337–341.





## Морфология и реологические свойства растворов полисульфона в эпоксидном олигомере с добавками тетраэтоксисилана

Обидин И.М.<sup>1,2</sup>, Скворцов И.Ю.<sup>2</sup>

Аспирант, 3 года обучения

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [obidinim@ips.ac.ru](mailto:obidinim@ips.ac.ru)

3D-печать методом со-экструзии матричного полимера с препрегом на основе высокопрочного волокна позволяет добиться значительного прироста прочности печатных изделий, свойства которых определяются составом препрега, в качестве которого обычно используют углеродное волокно, пропитанное эпоксидным связующим.

В работе предложена методика введения полисульфона (ПСФ) в пропиточную смесь, как компатибилизатора, позволяющего на стадии печати достичь лучшей адгезии с матричным ПСФ. Добавление полимера существенно увеличивает вязкость пропиточных растворов, требуя поисковых исследований для подбора оптимальных составов и применения разбавителей. В качестве такой добавки был выбран низковязкий тетраэтоксисилан (ТЭОС), растворимый в эпоксидном олигомере и способный образовывать твердые частицы  $(\text{SiO}_2)_n$  в полимерной матрице посредством гидролитической поликонденсации.

Методом измерения кинетики интенсивности светорассеяния при нагреве-охлаждении исследована совместимость ТЭОС с ЭД-20. Обнаружено, что такие растворы при охлаждении претерпевают спинодальный распад во всем диапазоне составов, с почти экспоненциальным ростом светорассеяния, связанным с образованием числа зародышей новой фазы и их последующим коллапсом в крупные капли, сопровождающимся макрофазовым расслоением. Построена диаграмма фазового состояния ТЭОС–ЭД-20, в которой реализуется аморфное равновесие, с ВКТС равной 40 °С при концентрации ТЭОС 50%. Полученные результаты нашли хорошую корреляцию с данными оптической микроскопии.

Показано, что ТЭОС ограничено совместим с растворами ПФС–ЭД-20. При этом, превышение критической концентрации приводит к высаживанию ПСФ в отдельную фазу, причем данное явление наблюдается во всем диапазоне исследованных температур. ограниченных  $T_{\text{кнп}}$  ТЭОС (до 169 °С).

Изучение реологического поведения показало, что добавление ТЭОС приводит к существенному снижению вязкости растворов и энергии активации вязкого течения, особенно в области высокой концентрации полимера. Так, 20% ТЭОС снижает вязкость 10 % и 20 % растворов с ~3000 Па·с до ~30 Па·с, и с ~100 кПа·с до ~1 кПа·с. соответственно.

Проведенные эксперименты позволили существенно расширить концентрационный диапазон вводимого ПСФ в пропиточную композицию и подобрать оптимальные трехкомпонентные составы с предельной концентрацией как ПСФ, так и ТЭОС для дальнейшей пропитки армирующего волокна и последующего изготовления препрегов для 3D печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда №17-79-30108





**Получение гелеобразующих форм фосфата декстрана и пуллулана  
для использования их в качестве гемостатических средств местного действия**

**Огородников В.Э.<sup>1,2</sup>, Едчик А.В.<sup>2</sup>, Пристромова Ю.И.<sup>1,2</sup>,**

**Барановская А.В.<sup>1</sup>, Соломевич С.О.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Беларусь*

*E-mail: [aharodnikau.u@gmail.com](mailto:aharodnikau.u@gmail.com)*

Неконтролируемое кровотечение по-прежнему остается ведущей причиной летальности при травмах и хирургических повреждениях. Поэтому разработка новых средств для остановки кровотечения имеет первостепенное клиническое и социальное значение. Природные полисахариды широко используются в препаратах для гемостаза в качестве основного химического компонента благодаря их идеальной биосовместимости и биоразлагаемости. Декстран является поликонденсационным полимером D-глюкозы, мономерные звенья которого объединены в основную цепь преимущественно  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-D-глюкозидными связями. Пуллулан представляет собой линейный глюкозный полисахарид, продуцируемый полиморфным грибом *Aureobasidium pullulans*. Благодаря гидроксильным группам повторяющихся звеньев данные полисахариды можно модифицировать с получением многочисленных производных с предсказанными свойствами.

Задачей настоящего исследования стало получение гелеобразующих форм фосфата декстрана (ФД) и пуллулана (ФП) для их дальнейшего использования в качестве гемостатических средств местного действия, а также проанализировать зависимость физико-химических свойств образцов от условий получения. Исходные полимеры модифицировали при помощи фосфорилирующей смеси  $\text{Вu}_3\text{PO}_4$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{P}_2\text{O}_5$  при постоянной температуре 30 С. Получение различных свойств модифицированных образцов регулировали временем проведения реакции, а также составом реакционной смеси. Было изучено содержание фосфорнокислых групп и проанализирована степень набухания ФД и ФП. Было установлено, что по мере увеличения времени реакции возрастает содержание фосфора и уменьшается набухание. Так же стоит отметить, что при увеличении содержания фосфорной кислоты уменьшается содержание фосфора в конечном продукте реакции. Далее для полученных образцов на основе фосфата декстрана был проведен ряд исследований *in vitro*, а именно гемолитический тест, тест на адсорбцию эритроцитов и тест на свертываемость крови *in vitro*. Гидрогели на основе ФД показали значительное уменьшение времени свертывания крови по сравнению с контрольной группой. Далее были отобраны образцы, для которых была проведена оценка гемостаза *in vivo*. Было установлено, что образцы модифицированного декстрана могут обеспечить эффективный гемостаз с сокращением времени свертывания крови и меньшей массой кровопотери, чем контрольная группа.

Результаты данной работы показали, что гидрогели на основе ФД могут иметь потенциал для достижения эффективного контроля кровотечения.

*Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь (2021–2025 годы, программа «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», грант № 2.2.02.07) и Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь и Министерства инновационного развития Республики Узбекистан (2021–2023 годы, Белорусско-Узбекский научно-технический проект, грант № 20214044).*





## Полимеризация винилацетата в присутствии блок-сополимеров полилактида с полиэтиленгликолем в качестве стабилизаторов

Олексеенко М.С.<sup>1</sup>, Акшенцев Д.Ю.<sup>1</sup>, Зуйкова Е.С.<sup>1</sup>, Гомзяк В.И.<sup>1,2</sup>

Студентка, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [mari.olekseenko@bk.ru](mailto:mari.olekseenko@bk.ru)

Одной из актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений является экологически безопасный синтез поливинилацетата, который широко используется в различных областях: от бытовых изделий до материалов медицинского и биологического назначения [1]. Основным методом получения поливинилацетата является эмульсионная полимеризация в присутствии анионных и неионных поверхностно-активных веществ [2, 3]. Перспективным подходом к синтезу полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам является гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ. В качестве нерастворимых в воде экологически безопасных ПАВ можно использовать амфифильные блок-сополимеры на основе лактида и этиленоксида.

Основной целью представленной работы является синтез ряда биоразлагаемых линейных амфифильных блок-сополимеров L-лактида и этиленгликоля, а также исследование их свойств и изучение гетерофазной полимеризации винилацетата в присутствии данных блок-сополимеров.

В работе представлены данные по полимеризации винилацетата в эмульсиях, стабилизированных биоразлагаемыми нерастворимыми в воде линейными блок-сополимерами полилактида с полиэтиленгликолем. Исследовано влияние данных ПАВ на физико-химические свойства полученных латексов и показано, что они являются перспективными стабилизаторами полимерных суспензий [4, 5].

### Литература

1. Hassan C.M., Peppas N.A. (2000) Structure and Applications of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods // *Advances in Polymer Science*, 2000. 153. 37.
2. Urquiola M.B., Dimonie V.L., El-Aasser M.S., Sudol E.D. (1992) Emulsion polymerization of vinyl acetate using a polymerizable surfactant // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1992. 30. 2619.
3. Sosa N., Cesteros C., Katime I., López R.G., Peralta R.D., Puig J.E., Ramos L.F., (2001) A comparison of the characteristics of poly(vinyl acetate) latex with high solid content made by emulsion and semi-continuous microemulsion polymerization // *Polymer*, 2001. 42(16). 6923.
4. Gomzyak V.I., Artamonova N.E., Chvalun S.N., Gritskova I.A., Kamyshinsky R.A., Kovtun I.D., (2020) Heterophaze polymerization of styrene in the presence of boltorn polyether polyol // *Polymer Science. Series. B*. 2020. 62(1). 22.
5. Istratov V.V., Chvalun S.N., Gomzyak V.I., Krupina T.V., Vasnev V.A. (2017) Amphiphilic Linear-Branched Copoly lactides and Disperse Systems on Their Basis // *Polymer Science Series B*, 2017. 59(6). 730.



### Синтез термоморозостойких силоксановых каучуков на основе метилбензилсилоксанов

Оленич Е.А.<sup>1,2</sup>, Городов В.В.<sup>2,3</sup>, Миленин С.А.<sup>2,3</sup>,  
Ханин Д.А.<sup>3</sup>, Бузин М.И.<sup>3</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>

Студент 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: [ekaterina.olenich@gmail.com](mailto:ekaterina.olenich@gmail.com)

Большая часть используемых низкотемпературных эластичных материалов сейчас имеет зарубежное происхождение. Эти марки морозостойких каучуков и резин, импортируемых в Россию, имеют показатели морозостойкости недостаточные для очень низких температур, а российские марки не производятся. Разработка и внедрение технологии получения термоморозостойких каучуков на основе отечественного сырья имеет важное значение для целого ряда ответственных машин и механизмов.

В настоящей работе синтезирован ряд полидиметилсилоксанов с различным содержанием метилбензильных звеньев в составе сополимера (рис. 1). Методами ДСК и ТМА исследованы термические свойства синтезированных образцов. Установлено минимальное содержание метилбензильных звеньев, необходимое для подавления кристаллизации цепей ПДМС. Кривые ДСК полученных сополимеров представлены на рис. 2.

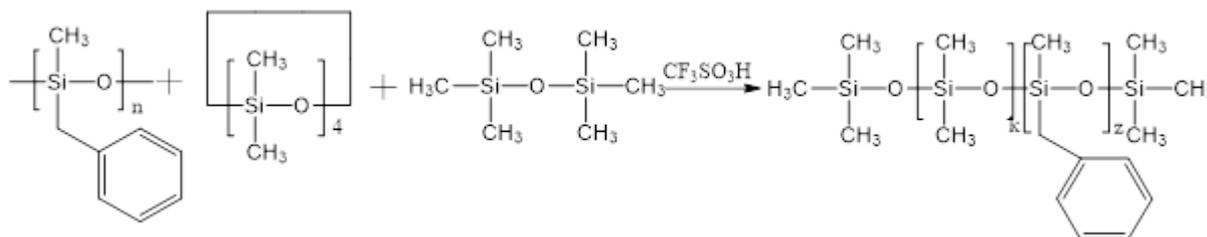


Рис.3. Схема получения сополимеров

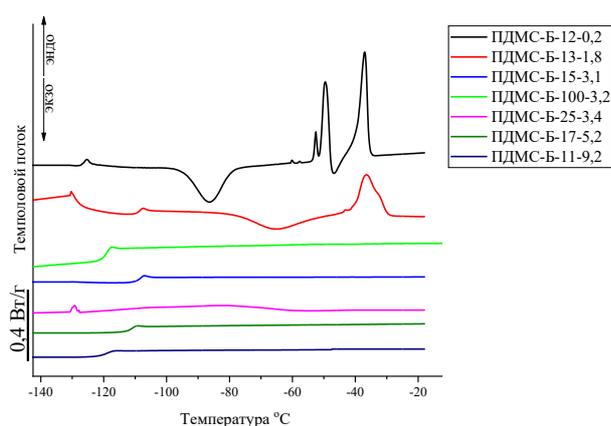


Рис. 4. Кривые ДСК полученных полимеров

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 21-73-30030



**Степень полимеризации ПДАДМАХ — параметр для выбора поликатиона как компонента для создания биоцидных покрытий**

**Пигарева В.А., Марина В.И.**

*Аспирантка 3 года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [vla\\_dislava@mail.ru](mailto:vla_dislava@mail.ru)*

Актуальной задачей в наше время является поиск новых, коммерчески доступных материалов для создания биоцидных покрытий или составов для обработки поверхностей в помещениях с высокими санитарными требованиями, поскольку применение низкомолекулярных биоцидов для обработки таких помещений имеет существенные недостатки, связанные со способами нанесения, эффективностью действия в течение длительного времени, а также резистентностью бактерий к широкому спектру существующих антибиотиков. Перспективным материалом для создания биоцидных покрытий могут стать биоцидные композиции на основе интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) и низкомолекулярного антибиотика, поскольку они сочетают в себе устойчивость покрытия и двойное биоцидное действие за полимерного и низкомолекулярного агента. Одним из таких полимеров является полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ). Следует отметить, что молекулярно-массовые характеристики полимеров могут существенно влиять на свойства полимерных покрытий. В данной работе исследована возможность формирования антимикробных покрытий из ПДАДМАХ различной молекулярной массы (от 100 до 400 кДа) и сделаны предположения об оптимальной степени полимеризации, необходимой для создания антибактериальных композиций.

Устойчивость полимерных покрытий к смыванию водой контролировали по потере веса образца. Было установлено, что увеличение молекулярной массы влияет на стойкость покрытий к смыванию. Методом гравиметрии также оценивали способность покрытий к влагопоглощению. Было обнаружено отсутствие влияния молекулярной массы ПДАДМАХ на способность пленок поглощать воду, что было дополнительно подтверждено методом термогравиметрического анализа. Также методом динамометрии было установлено, что для покрытий, сформированных из ПДАДМАХ, когезионно-адгезионные свойства практически не зависят от степени полимеризации поликатиона. Также была проведена оценка биоцидной активности поликатионов различной степени полимеризации путем определения минимальной ингибирующей концентрации. Установлено, что ПДАДМАХ представленных степеней полимеризации проявляют одинаковую биоцидность. Из полученных результатов можно сделать вывод, что образцы ПДАДМАХ могут быть использованы для создания биоцидных композиций на основе ИПЭК в широком диапазоне молекулярных масс. Однако желательно, чтобы молекулярная масса ПДАДМАХ превышала 100 кДа, иначе поликатион образует слабоустойчивые к смыванию покрытия. В то же время показано, что антибактериальные свойства ПДАДМАХ практически не зависят от молекулярной массы полимеров. Таким образом, при выборе поликатиона для создания антибактериальных покрытий оптимальным вариантом с практической и функциональной точки зрения является выбор полимеров с более высокой степенью полимеризации, однако это требование не является обязательным.

*Термогравиметрический анализ выполнен на оборудовании, закупленном в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*





**Синтез новых органических полупроводниковых материалов  
на основе аннелированных олигомеров донорно-акцепторного строения**

**Полетавкина Л.А., Дядищев И.В.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [l.poletavkina@ispm.ru](mailto:l.poletavkina@ispm.ru)*

Синтетические органические полупроводниковые материалы вызывают большой интерес как с научной, так и практической точек зрения; они активно разрабатываются и исследуются, открывая перспективы развития для многих современных областей науки и техники: органическая фотовольтаика, электроника, сенсорика и т.д.

При создании новых материалов крайне важно грамотно продумать структуру, поскольку от неё будут зависеть не только проводящие и электрохимические свойства будущих соединений, но и их растворимость, способность к определенным видам упаковки в кристалле, что крайне важно для процессов создания и работоспособности устройств на их основе [1]. Отдельный интерес, в этом смысле, представляют соединения, имеющие донорно-акцепторную структуру (Д-А), из-за возможности контролировать в широком диапазоне молекулярные энергетические уровни, добиваясь нужных параметров проводимости. Это возможно благодаря варьированию различных по природе и силе донорных и акцепторных единиц в структуре соединения и их пространственного расположения в молекуле. При грамотной настройке, соединения с Д-А структурой обладают амбиполярным транспортом, что может позволить использовать их не только в органических полевых транзисторах, но в сенсорах и лазерах, а также однокомпонентных солнечных батареях [2].

Органические молекулы, состоящие из конденсированных гетероароматических звеньев, особо выделяются в растущей базе органических проводящих соединений. Жесткая конденсированная структура таких соединений обеспечивает  $\pi$ -сопряжение с хорошей проводимостью, высокую устойчивость к окислению и плотную молекулярную упаковку [3].

Работа заключается в синтезе новых олигомеров на основе донорных сопряженных аннелированных центральных звеньев с различными концевыми и акцепторными группами, обладающих полупроводниковыми свойствами. Будут представлены: схемы синтеза; результаты исследований электрохимических, оптических и термических свойств, фазового поведения веществ. Планируется выявить отдельные взаимосвязи между структурой и свойствами соединений, а также оценить перспективы применения полученных веществ в различных областях органической электроники.

*Выражается благодарность научному руководителю Лупоносову Ю.Н.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10198).*

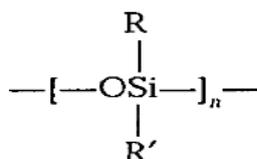
### **Литература**

1. Bronstein H., Nielsen C.B., Schroeder B.C., McCulloch I. The role of chemical design in the performance of organic semiconductors // *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4, 66-77.
2. Toshiki H. and Takehiko M. Small-molecule ambipolar transistors // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24, 9770-9806.
3. Zhang W., Liu Y., Yu G. Heteroatom Substituted Organic/Polymeric Semiconductors and their Applications in Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*, 2014, 26, 6898-6904.



**Термостойкие полиорганосилоксановые композиции****Попова С. М.***Студентка, 4 курс бакалавриата**МИРЭА – Российский технологический университет**Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,**Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,**Москва, Россия**E-mail: [30072001sofi@mail.ru](mailto:30072001sofi@mail.ru)*

К термостойким полимерам обычно относят полимеры физические и эксплуатационные свойства, которых начинают заметно меняться при длительном воздействии температур от 473,15 К - 573,15 К и выше. Термостойкие полимеры широко применяются в производстве современной техники. Одним из известных классов таких полимеров, являются полиорганосилоксановые каучуки (силиконы), имеющие общую формулу [1]:



где R и R' – алкильные или арильные группы (в основном CH<sub>3</sub>).

На основе силиконов получают термостойкие эластомерные материалы (резины), которые широко применяются в производстве разнообразных изделий в автомобилестроении, авиации, энергетике, пищевой промышленности, в производстве прорезиненных тканей и многих других областях.

Для увеличения термостойкости эластомерных материалов в их состав вводят окислы металлов переменной валентности, такие как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, технический углерод, комплексные соединения или соли церия и другие неорганические добавки.

В связи с изменением логистики поставок в последнее время многие компоненты силиконовых эластомерных материалов стали недоступны отечественным производителям. Вместе с тем на рынке постоянно появляются новые продукты, требующие экспертной оценки по комплексу химических и физических свойств.

В работе [2] было установлено, что эффективными термостабилизаторами, позволяющими увеличить длительность сохранения физико-механические свойства силоксановых эластомерных материалов, могут являться диоксиды титана за счет легирования Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Целью данной работы являлось исследование стойкости к термическому старению эластомерных материалов на основе силиконовых каучуков, содержащих различные термостабилизирующие отечественные добавки. Установлено, что эффективность термостабилизирующего действия отечественных диоксидов титана может быть повышена за счет дополнительного введения в рецептуры эластомерных материалов оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это позволяет увеличить время сохранения и физико-механические свойства эластомерных материалов после длительного воздействия температур выше 523.15 К и отказаться от применения импортных стабилизаторов.

**Литература**

1. Большой справочник резинщика: [в 2 ч.] / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. Ч.1: Каучуки и ингредиенты. – М.: Техинформ, 2012. - 735 с.
2. Englert M. et al. Mechanical properties of thermo-oxidative aged silicone rubber thermally stabilized by titanium oxide based fillers // Polymer Testing, 2022. V. 115.





**Синтез комплексных соединений золота для диагностики рака и их солюбилизация при помощи водорастворимых полимеров**  
**Поцелеев В.В.<sup>1,2</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>1</sup>, Успенский С.А.<sup>2</sup>, Байдин Г.С.<sup>3</sup>**

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ИСПМ РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

*E-mail: [pocelееv01@yandex.ru](mailto:pocelееv01@yandex.ru)*

В последнее время предпринимается много попыток применения безвредных соединений на основе различных металлов в диагностике и терапии онкологических заболеваний. В частности, интерес исследователей сосредоточен на синтезе, модификации поверхности и применении наночастиц золота [1]. Однако наночастицы золота (AuNP) практически не выводятся из организма, что вызывает определенные опасения при их использовании в диагностике и терапии рака. Например, установлено [2], что AuNP даже в низкой (нелетальной) дозе быстро накапливаются внутри клеток, не вызывая гибели клеток, но в то же время приводя к усилению стресса эндоплазматического ретикулума. Самое безопасное использование золота – в виде комплексных соединений.

Комплексные соединения золота (I) применяются долгое время в медицине, в частности в лечении ревматоидного артрита. Однако соединение золота с аминокислотой цистеином практически не изучено. Одним из недостатков комплекса золото-цистеин является его нерастворимость в воде. Данную проблему можно решить при помощи использования водорастворимых полимеров, например, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), способные солюбилизовать комплекс золото-цистеин.

При получении растворимой смеси КМЦ и комплекс важно учитывать множество параметров, такие как форма, размер, количество частиц, температура и т.д. Для упрощения возможности следить за этими параметрами важно разработать подход автоматизированного подсчета различных параметров частиц по микрофотография, полученным с электронной микроскопии.

В данной работе изучено комплексное соединение золота и цистеина, и представлена методика синтеза, контроля, автоматизированного расчета количества частиц и их размера. Проведены комплексные исследования строения полученных композиций методами <sup>1</sup>H-ЯМР и электрографии. Определена зависимость размера частиц комплексных соединений от значения pH в растворе методом ДРС, разработан метод подсчета количества частиц на наноразмерных изображениях электронного микроскопа с применением методов машинного обучения для сухих составов. развитый.

Это исследование может послужить дальнейшему развитию синтеза комплексных соединений золота при создании препаратов для тераностики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2022-0003.*

#### **Литература**

1. S. Koryakin, et al. The study of hyaluronic acid compounds for neutron capture and photon activation therapies // Central European Journal of Biology. 2014. Vol. 9. P. 922.
2. N. Gunduz, et al. Intracellular Accumulation of Gold Nanoparticles Leads to Inhibition of Macropinocytosis to Reduce the Endoplasmic Reticulum Stress // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 40493.





**Получение наночастиц с доксорубицином и цисплатином  
на основе диальдегиддекстрана  
Пристромова Ю.И.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

*E-mail: [prystromyi@gmail.com](mailto:prystromyi@gmail.com)*

Цель работы — получение стабильных наночастиц на основе диальдегиддекстрана (ДАД) и изучение их взаимодействия с противоопухолевыми веществами (цисплатин, доксорубицин).

В качестве объектов исследования были использованы образцы диальдегиддекстрана (ДАД) со степенью окисления в интервале 10–40 %. Введение альдегидных групп в состав декстрана осуществляли путем окисления декстрана ( $M_w$  60 кДа) водным раствором периодата натрия при различных мольных соотношениях реагентов, времени реакции.

Синтез наносомальных форм цисплатина и доксорубицина представлял собой двустадийный процесс. На первой стадии были получены наночастицы путем самопроизвольной агрегации макромолекул ДАД в результате гидрофобизации в водном растворе аминокислот при pH 10.0. Изучено влияние степени окисления, концентрации полисахарида в растворе, а также природы и количества включаемого в состав полимера аминокислоты (октадециламин, додециламин, анилин) на размеры и физико-химические свойства сформированных наночастиц. Полученные наночастицы на основе конъюгатов ДАД-аминокислоты анализировали методами Къельдаля, ИК-спектроскопии, динамического светорассеивания.

Определены оптимальные условия формирования наночастиц наименьшего размера и полидисперсности на основе конъюгатов ДАД: аминокислоты — додециламин (ДДА): растворитель — вода, концентрация полисахарида в растворе — 0.6%, степень окисления полисахарида — 20–40 %, мольное соотношение ДДА/альдегидная группа ДАД ( $[NH_2-R]/[C=O]$ ) — 10–60 % (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические параметры наночастиц на основе конъюгатов ДАД с додециламином

Степень окисления ДАД	Мольное соотношение $[NH_2-R]/[C=O]$ , %	Средний размер частиц, нм	PDI
10	10	71.1	0.39
20	20	56.1	0.24
	40	127.4	0.198
	60	128.0	0.246
40	10	106.4	0.216
	20	107.1	0.261

Следующим этапом было получение комплексов гидрофобизированного ДАД (СО 20) с доксорубицином и цисплатином. Методом динамического светорассеивания показано, что средний размер наночастиц после их модификации цитостатиками уменьшается. Например, средний размер конъюгатов ДАД-ДДА составил 128 нм; ДАД-ДДА-доксорубицин и ДАД-ДДА-цисплатин — 68.8 нм (PDI 0.23) — 115 нм (PDI 0.42), соответственно.

*Благодарности. Автор выражает благодарность Голуб Н.В., Юркинович Т.Л. за помощь в организации исследования. Работа выполнена в рамках задания 2.2.02.01 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», 2021–2025 гг.*



**Влияние ПАНи и материалов на его основе на распад перекисных соединений****Пугачёва Т.А.<sup>1</sup>, Курбатов В.Г.<sup>1,2</sup>**

Младший научный сотрудник

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, отдел полимеров и композиционных материалов, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет, институт химии и химической технологии, Ярославль, РоссияE-mail: [sinichka.71@yandex.ru](mailto:sinichka.71@yandex.ru)

Наличие нескольких форм у полианилина (ПАНи) и возможность обратимого перехода между ними, открывает возможности использовать его в качестве катализатора ряда реакций. Одной из таких реакция является реакция окислительной полимеризации в жирнокислотных остатках алкидных олигомеров. Для подтверждения каталитической активности ПАНи было изучено его влияние на распад перекисных соединений на примере перекиси бензоила.

Для исследования использовали ПАНи и керновый пигмент с оболочкой из ПАНи. Содержащие ПАНи в оболочковом пигменте составляло 20 масс.%. Содержание ПАНи и оболочковых пигментов варьировалось от 0.2 до 0.5 г.

Присутствие допированного ПАНи в системе приводит к снижению содержания перекиси бензоила практически в 2 раза при одном и том же времени выдержки в системе (рис. 1А). Это позволяет сделать вывод о способности ПАНи и композиционных материалов на его основе ускорять разрушение перекисных соединений.

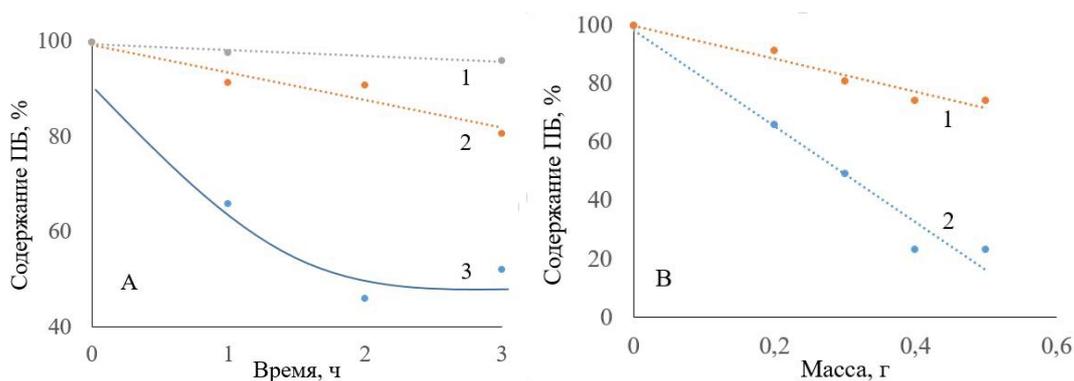


Рис. 1. А Зависимость содержания перекиси бензоила от времени выдержки (1 – без ПАНи и керновых пигментов; 2 – ПАНи; 3 – керновый пигмент с оболочкой из ПАНи); В Зависимость содержания перекиси бензоила от массы ПАНи (1) или кернового пигмента с оболочкой из ПАНи (2) в системе (время выдержки в системе при 50 °С 1 час)

Увеличение количества ПАНи и кернового пигмента с оболочкой из ПАНи также приводит к увеличению скорости распада перекиси бензоила (рис. 1В). Увеличение скорости распада перекиси бензоила обусловлено способностью ПАНи к обратимым окислительно-восстановительным превращениям между лейкоэмеральдиновой, эмеральдиновой и пернигранилиновой формами.

При использовании оболочковых пигментов скорость распада увеличивается в меньшей степени по сравнению с использованием «чистого» ПАНи. Это обусловлено меньшим содержанием ПАНи в системе. Таким образом показано, что ПАНи является катализатором распада перекисных соединений и может потенциально ускорять реакцию отверждения алкидных олигомеров.

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

## Получение хелатных фрагментов на поли(*N*-винилпирролидоне) с помощью полимер-аналогичных реакций

Пузырьков А.А.<sup>1</sup>, Попова Е.А.<sup>2,3,4</sup>, Еремин А.В.<sup>4</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [artur.puzyrkov@yandex.ru](mailto:artur.puzyrkov@yandex.ru)

Синтетические биосовместимые полимеры и различные их производные находят широкое применение в современной медицине и фармакологии. Одним из таких полимеров является поли(*N*-винилпирролидон) (ПВП), который благодаря своей инертности, термостабильности, рН-стабильности в водных растворах и совместимости с фармацевтическими препаратами является перспективным объектом для исследований в области химии высокомолекулярных соединений.

Целью нашей работы являются полимер-аналогичные модификации ПВП малыми молекулами для получения координационных сайтов в цепи полимера. Данные превращения могут быть осуществляемы двумя путями: прямой модификацией  $\gamma$ -лактамных циклов ПВП с получением полимерных амидинсодержащих фрагментов на полимере (1) и введением лигандов через карбоксильные группы (3), предварительно полученных при щелочном гидролизе ПВП (2). Строение соединений было доказано методами ИК- и ЯМР спектроскопии и титриметрией в растворе.

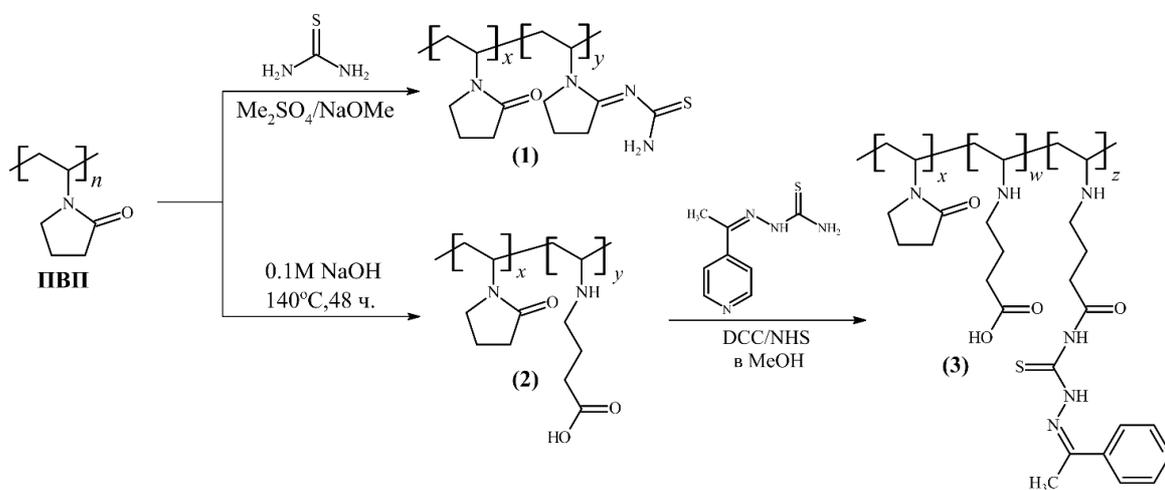


Схема 1. Пути синтеза модифицированных полимеров на основе ПВП

Представленные методы модификации ПВП являются перспективным направлением для получения металлинклюзивированных полимерных систем для задач медицины и биологии.

## Синтез полимерных щеток с боковыми полидиэтилсилоксановыми цепями методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP)

Ревенко В.К.<sup>1,2</sup>, Селифонова А.А.<sup>2</sup>, Обрезкова М.А.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

E-mail: [viktoriarevenko99@mail.ru](mailto:viktoriarevenko99@mail.ru)

Полимерные щетки представляют собой наборы полимерных цепей, которые связаны одним концом с поверхностью плоского или сферического твердого тела или с основной линейной полимерной цепью [1]. Как правило, такие соединения получают одним из трех способов – «прививка к», «прививка от» и «прививка через» [2]. Метод «прививки через» адаптирован для радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) (рис. 1). Данный метод является универсальным инструментом для получения сополимеров с контролируемой ММ, узким ММР и желаемой архитектурой [3].

Полимерные щетки с боковыми ПДЭС цепями вызывают наибольший интерес в настоящее время. Это связано с тем, что ПДЭС является первым членом ряда поли(ди-*n*-алкилсилоксанов), способных образовывать мезофазу [4], а также он имеет самую низкую температуру стеклования среди всех известных полимеров,  $T_g = -140\text{ }^\circ\text{C}$  [5].

Данная работа рассматривает синтез полимерных щеток с боковыми ПДЭС цепями.

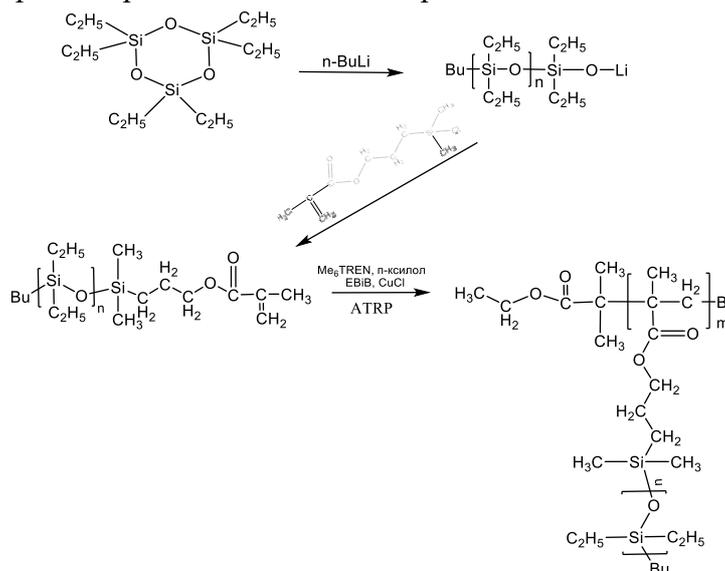


Рис.1. Схема синтеза полимерных щеток методом ATRP

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 21-73-30030)

### Литература

1. Zhang, M., Müller A. H. E. Cylindrical polymer brushes // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005. Vol. 43. P. 3461–3481
2. A Thermodynamic Roadmap for the Grafting-through Polymerization of PDMS1 IMA / M. R. Martinez [etc.] // ACS Macro Letters. 2020. Vol. 9. P. 1303–1309
3. Synthesis of New Macromolecular Architectures Based on Ring Opening Metathesis Polymerisation and Atom Transfer Radical Polymerisation / A. Demonceau [etc.] // Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry. 2002. Vol. 56. P. 91–104
4. Molenberg, A. Möller M. Structure and Phase Transitions of Poly(diethylsiloxane) // Macromolecules. 1997. Vol. 30. P. 8332–8337
5. Suppression of Crystallization in Polydimethylsiloxanes and Chain Branching in Their Phenyl-Containing Copolymers / A. Zlatanic [etc.] // Macromolecules. 2017. Vol. 50. P. 3532–3543



## Изучение ионной проводимости гели полимерных электролитов на основе полиглицидилметакрилата, наполненных солями лития

*Ревенков А.Р.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Волгоград, Россия*

*E-mail: [Ar-rev1@mail.ru](mailto:Ar-rev1@mail.ru)*

В современном мире с каждым годом возрастает количество используемых литий-ионных аккумуляторов, которые применяются в разнообразных устройствах, от смартфонов до электроавтомобилей. В связи с этим актуальным вопросом является безопасность, так как в качестве электролита, одной из важных составных частей аккумулятора, используются растворы солей лития в органических растворителях, что может приводить к возгораниям при утечках. Одним из перспективных направлений для замены жидких электролитов являются гели — электролиты, которые сочетают в себе относительно высокие показатели ионной проводимости при меньшей пожароопасности. Целью данной работы является получение гели электролитов на основе полиглицидилметакрилата с высокими показателями ионной проводимости при комнатной температуре.

Наиболее изученными в данной сфере являются гели электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО), однако их применение при комнатной температуре существенно ограничено, так как при таких условиях проводимость составляет около  $10^{-8}$  См·см<sup>-1</sup> [5]. Увеличение показателей проводимости продемонстрировали пленки ПЭО, пластифицированные жидкими электролитами, в данном случае при комнатной температуре проводимость составила  $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>. [1-3] Широко известны работы с использованием в качестве полимерной матрицы поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимера с гексафторпропиленом (ГФП). Чаще всего предпочтение отдается именно сополимеру, так как наличие звеньев ГФП снижает степень кристалличности и способствует увеличению поглощения жидкого электролита. При комнатной температуре авторам некоторых исследований удалось достичь ионной проводимости  $2 \cdot 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup> [4]. Также известны гели электролиты на основе полиметилметакрилата, полиакрилонитрила, поливинилхлорида и полиакрилатных систем [6].

В данной работе был синтезирован полимер полиглицидилметакрилата, и на его основе получен гели полимерный электролит с добавлением соли гексафторидфосфата лития (LiPF<sub>6</sub>) при 10, 20 и 30 % массовой концентрации по полимеру. В ряде случаев для образования устойчивой сетчатой структуры геля в качестве сшивающего агента использовали 1,6-диамингексан. В роли растворителя выступал диметилформамид или его смесь с пропиленкарбонатом. Была исследована зависимость ионной проводимости образцов от остаточного содержания растворителя при содержании соли 10 %. Показано, что полимерные пленки с небольшим содержанием растворителя (от 10 до 25 масс.%) обладают ионной проводимостью до  $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>.

### Литература

1. P.P.Procini, S.Passerini. Solid State Ionics, 146, 65 (2002)
2. Y.Aihara, G.B.Appetecchi, B.Scrosati J. Electrochem. Soc., 149, A849 (2002)
3. K.Zaghib, P.Charest, A.Gueré, R.Veillette, M.Petitclerc. Indian J. Chem., Sect. A, 44, 983 (2005)
4. J.M.Tarascon, A.S.Gozdz, C.Schmutz, F.Shokoohi, P.C.Warren. Solid State Ionics, 86 ÷ 88, 49 (1996)
5. Баскакова, Ю. В. Полимерные гели-электролиты для литиевых источников тока / Ю. В. Баскакова, О. В. Ярмоленко, О. Н. Ефимов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 4. – С. 367-380. – EDN OWDFHX.





## Формирование и свойства биосенсорных покрытий на основе стимулчувствительного микрогеля и глюкозооксидазы

*Рудаков Н.С.*

*Студент, 1 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [n.s.rudakov@yandex.ru](mailto:n.s.rudakov@yandex.ru)*

Модификация поверхностей полимерами представляет собой перспективный подход, применяемый для придания поверхности новых свойств и функциональности. Полимерные стимулчувствительные микрогели, которые способны обратимо изменять свои свойства в ответ на варьирование условий окружающей среды, таких, например, как pH, температура, состав растворителя и пр., активно используют для модификации поверхностей различной природы, что востребовано и находит свое применение для решения разнообразных задач в области медицины, экологии и сельского хозяйства, например, для контролируемого связывания-выделения биоактивных соединений (в частности, лекарственных веществ), культивирования клеток, создания современных перевязочных материалов и биосовместимых покрытий для имплантов, а также конструирования (био)сенсоров. Подобные микрогели хорошо себя зарекомендовали как вместительные контейнеры для биологически активных соединений, таких как ферменты, нуклеиновые кислоты и лекарственные вещества, связывание которых не приводит к потере биологической активности и функций благодаря высокогидратированному микроокружению.

В данной работе проведено изучение условий формирования и свойств микрогелевых и микрогель-ферментных покрытий, образованных pH- и термочувствительным катионным микрогелем на основе сополимера N-изопропилакриламида и диметиламинопропилметакриламида, П(НИПАМ-co-ДМАПМА), и ферментом глюкозооксидазой. Для выявления основных закономерностей формирования микрогелевых и микрогель-ферментных пленок был использован метод пьезоэлектрического микровзвешивания с мониторингом диссипации, который позволяет оценить «влажную» массу адсорбированной пленки и ее вязкоупругие свойства. «Влажную» массу плёнки на поверхности кварцевого резонатора оценивали моделированием полученных экспериментальных данных в рамках модели вязкоупругого тела (модель Фойгта). Обнаружено, что микрогель хорошо адсорбируется на золотую поверхность кварцевого резонатора, прочно удерживается на ней и сохраняет свои термочувствительные свойства. Частицы адсорбированного микрогеля эффективно связывают глюкозооксидазу, сохраняя при этом свои термочувствительные свойства и не десорбируясь в результате связывания ими фермента.

С учетом знаний об оптимальных условиях формирования микрогель-ферментных пленок, полученных методом пьезоэлектрического микровзвешивания с мониторингом диссипации, была осуществлена последовательная адсорбция микрогеля и глюкозооксидазы на поверхность графитовых электродов, предварительно модифицированную наночастицами диоксида марганца (медиатор), и исследовано поведение глюкозооксидазы в составе таких пленок методом амперометрии. Показано, что на графитовой поверхности электродов формируется устойчивая микрогель-ферментная плёнка, обладающая стимулчувствительными и каталитическими свойствами. Биосенсор на её основе демонстрирует высокую чувствительность и операционную стабильность.

*Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-24-00424).*



**Позитивные фоторезисты на основе фотодegradуемых органоделей****Русикова Д.С., Стратонович А.В., Карцев Д.Д., Прилепский А.Ю.**

Магистрант, 1 курс

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО,

Международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [rusikova@scamt-itmo.ru](mailto:rusikova@scamt-itmo.ru)

В последние годы активно идет разработка платформ для проведения исследований в малых объемах жидкостей. Однако, и они имеют собственные недостатки. Одним из основных является сложность производства в сочетании с небольшим сроком службы. В основе таких платформ лежит создание паттернов смачиваемости на поверхности субстрата. Проект направлен на создание новой методики селективной модификации поверхности для создания паттернов смачиваемости. Перспективным в этой сфере кажется применение фотодegradуемых органоделей на основе сшитых полиакрилатов и полиметакрилатов [1].

Проект предполагает разработку первого универсального позитивного фоторезиста на основе органоделей. Поверхность органоделей имеет тенденцию к самоочищению, что предположительно увеличит срок эксплуатации, а также обеспечит большую стойкость к физическим и химическим воздействиям.

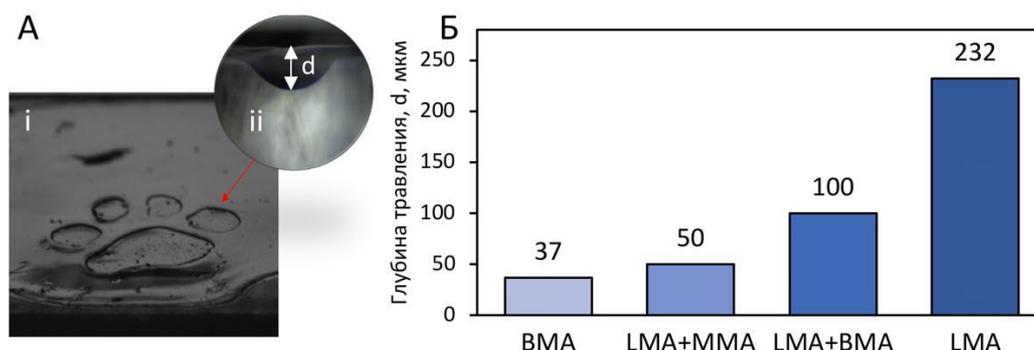


Рис. 1. А: (i) пленка из органодела с паттерном, (ii) изображение с оптического микроскопа с профилем деградации органодела ( $d$  – глубина травления органодела после облучения УФ). Б: Зависимость глубины травления органоделей от мономерного состава (LMA – лаурил метакрилат, BMA – бутил метакрилат, MMA – метил метакрилат)

В ходе работы была изучена зависимость глубины травления от длины боковой цепи мономеров. Для этого гели с различным по мономеру составом (полипропиленгликоль диметакрилат (0.02 ммоль/мл), мономер (1.4 ммоль/мл), нонанол (4.6 ммоль/мл), AIBN (0.1 ммоль/мл)) были получены в реакции радикальной полимеризации. Затем гели облучались УФ (6.9 мВт/см<sup>2</sup>) в течение 30 минут через фотошаблон для получения паттерна (Рис. 1А). Степень фотодegradации была оценена с использованием оптического микроскопа. В ходе исследования было установлено, что гель содержащий лаурилметакрилат в качестве мономера наиболее подвержен фотодegradации (Рис. 1Б).

В дальнейшей работе планируется исследовать влияние молярной концентрации кросслинкера на степень фотодegradации. Состав геля наиболее подверженного фотодegradации будет применен для разработки методик селективной модификации смачивания поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-73-00111

**Литература**

1. Scheiger J.M., Li S., Brehm M., Bartschat A., Theato P., Levkin P.A. Inherently UV Photodegradable Poly(methacrylate) Gels // Adv. Funct. Mater., 2021, Vol. 31, Iss. 49, P. 2105681



## Изучение кинетики высвобождения аминокислот одного гомологического ряда из матрицы криогелей поливинилового спирта.

Рыжова А.С.<sup>1,2</sup>, Колосова О.Ю.<sup>1</sup>, Лозинский В.И.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: [alex.r@internet.ru](mailto:alex.r@internet.ru)

В настоящее время всё большую популярность приобретают гелевые покрытия и имплантаты, в качестве основы для которых используют гидрогелевые материалы, поскольку гидрогели не нарушают воздухообмен на поверхности раны, а также способствуют оптимальному увлажнению раны благодаря воде, входящей в состав геля. Одними из таких перспективных материалов являются криогели поливинилового спирта.

Криогели поливинилового спирта (ПВС) — нековалентные (физические) макропористые гели, образующиеся в результате замораживания-оттаивания концентрированных растворов ПВС. Эти материалы сочетают в себе высокую прочность и эластичность, наличие системы взаимосвязанных макропор, превосходную биосовместимость и нетоксичность, и поэтому используются в биомедицинских и биотехнологических областях [1-3].

В данной работе была изучена кинетика высвобождения из такого носителя аминокислот гомологического ряда общей формулы  $H_2N-(CH_2)_n-COOH$  ( $n = 1-5$ ). Предварительно сформированные криогели ПВС были насыщены в растворах этих аминокислот различных концентраций, а затем была исследована кинетика высвобождения аминокислот из гелевого носителя.

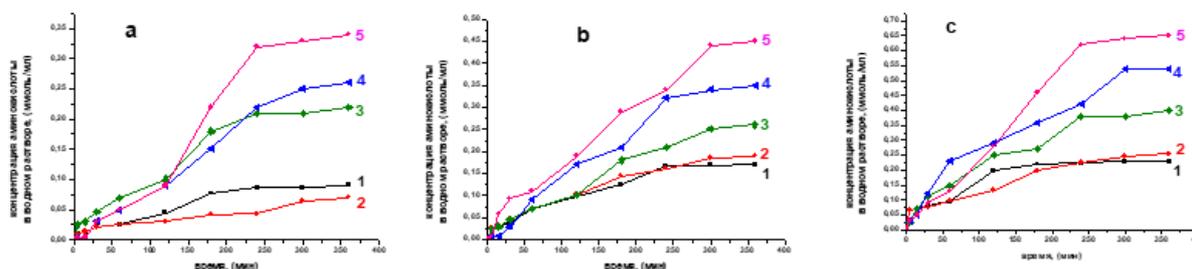


Рис. 1. Кинетика высвобождения аминокислот (1 — глицин; 2 — аланин; 3 — аминокислотная кислота; 4 — аминокислотная кислота; 5 — аминокислотная кислота) из криогелей ПВС, насыщенных растворами аминокислот следующих концентраций: **a** — 0.1 моль/л; **b** — 0.2 моль/л; **c** — 0.3 моль/л

Показано, что высвобождение  $H_2N-(CH_2)_n-COOH$  аминокислот протекает свободно и в отсутствие диффузионных препятствий. Таким образом, криогели поливинилового спирта могут быть потенциальными носителями депо-форм биологически активных веществ схожей природы.

### Литература

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи хим. – 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 641–655.
2. Hassan С.М., Stewart J.E., Peppas N.A. Diffusion characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminar devices // Eur. J. Pharm. Biopharm. – 2000. – Vol. 49. – P. 161–165.
3. Lozinsky V.I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation // Adv. Polym. Sci. – 2014. – Vol. 263. – P. 49-102.



**Конформация в растворе и термочувствительные свойства полимерных щеток на основе метокси[олиго(пропиленгликоль)-блок-олиго(этиленгликоль)]метакрилата и N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида, полученных РАФТ-полимеризацией**

*Садков Д.Ю.<sup>1</sup>, Ромашева М.М.<sup>1,2</sup>, Симонова М.А.<sup>2</sup>,*

*Каморин Д.М.<sup>3</sup>, Казанцев О.А.<sup>3</sup>, Филиппов А.П.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: [sadden2295@mail.ru](mailto:sadden2295@mail.ru)*

Термо- и рН-чувствительные полимерные щетки на основе метокси[олиго(пропиленгликоль)<sub>8</sub>-блок-олиго(этиленгликоль)<sub>8</sub>]метакрилата с различным содержанием N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (от 0 до 20 %) были синтезированы с помощью РАФТ-полимеризации, методом «прививка через». Это позволило получить образцы с низкой степенью полидисперсности ( $M_w/M_n=1.3$ ) использовали Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики были получены методами статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии. Температуры фазового разделения определяли с помощью метода турбидиметрии. В качестве растворителей использовали ацетонитрил, ДМФА и воду. Растворы в ацетонитриле были молекулярно диспергированы. Молекулярные массы полимеров находились в пределах от 40 000 до 60 000 г/моль<sup>-1</sup>.



Рис.1 Структурные формулы исследованных сополимеров.

Установлено, что для всех сополимеров боковые цепи N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида экранируют основную цепь и уменьшают внутримолекулярную плотность. Макромолекулы полимерных щеток на основе метокси[олиго(пропиленгликоль)<sub>8</sub>-блок-олиго(этиленгликоль)<sub>8</sub>]метакрилата с различным содержанием N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида можно моделировать эллипсоидом вращения. В воде сополимеры образуют мицеллоподобные агрегаты. Критические концентрации мицеллообразования снижались с увеличением содержания N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида. Молекулярные щетки продемонстрировали термо- и рН-чувствительность в водно-солевых растворах. Показано, что при заданной молекулярной массе и близких значениях рН увеличение содержания звеньев N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида приводит к росту температур фазового разделения.



**Сополимеризация N-винил-2-пирролидона и аллилглицидилового эфира  
для адресной доставки противоопухолевых препаратов  
Саратовцева Е.Е., Нечаева А.М.**

*Студент, 2 курс магистратуры, техник 2-ой категории*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт  
химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

*E-mail: [erza2010@yandex.ru](mailto:erza2010@yandex.ru)*

Таргетирование доставки доксорубина к фармакологическим мишеням является важным направлением в химиотерапевтическом воздействии на опухоли. Доксорубин проявляет высокую кардиотоксичность, обладает значительной растворимостью в воде, что обеспечивает необходимость увеличения селективности его доставки [1]. Вместе с тем, даже при таргетировании доставки, противоопухолевая активность доксорубина может быть недостаточна, что создает предпосылки для развития систем комбинированной терапии [2].

В данной работе предложена система доставки, обеспечивающая комбинированное воздействие иммобилизованных доксорубина и паклитаксела. Разработан дизайн и молекулярная архитектура носителей на основе амфифильных сополимеров N-винил-2-пирролидона и аллилглицидилового эфира. Показано, что иммобилизация доксорубина протекает в результате раскрытия эпоксидного кольца и носит необратимый характер. Последнее обстоятельство ограничивает биологическую доступность доксорубина, снижая его побочную кардиотоксичность, однако противоопухолевая активность также уменьшается. Вместе с тем, включение паклитаксела в гидрофобное ядро агрегатов позволяет значительно повысить противоопухолевую активность, обеспечивая выраженный синергетический эффект.

Строение и структура полученных амфифильных сополимеров-носителей охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК и MALDI спектроскопии. Показано, что сополимеры N-винил-2-пирролидона и аллилглицидилового эфира эндкепированные длинноцепочечными тиоалкильными группами проявляют выраженную поверхностную активность и рассчитаны параметры модели Лэнгмюра для межфазной границы вода/толуол.

Разработанные системы доставки противораковых препаратов, по всей видимости, обладают значительной универсальностью в иммобилизации пар биологически активных веществ, одно из которых гидрофобно, а другое достаточно нуклеофильно.

#### **Литература**

1. Апробация моделей кардиотоксичности, индуцированной доксорубином, на крысах и кроликах / Е.В. Мазукина, Е.В. Шекунова, Я.А. Гущин, Н.М. Фаустова // Лабораторные животные для научных исследований. – 2021. – № 4. – С. 40-55.
2. Эффекты комбинации рапамицина с доксорубином и паклитакселом на моделях перевиваемых опухолей у мышей / М. Н. Юрова, М. Л. Тындык, Е. А. Губарева [и др.] // Вопросы онкологии. – 2019. – Т. 65, № 4. – С. 614-622.





**Полиэлектrolитные комплексы глутатион-стабилизированных нанокластеров золота с полиионенами**

**Сахина С.Я., Якимов Н.П.**

*Студент, 1 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sofia.sakhina@chemistry.msu.ru](mailto:sofia.sakhina@chemistry.msu.ru)*

Комплексы металлов, содержащие связи металл-металл, называются кластерами. В 90-х годах XX века было обнаружено, что многие *d*- и *f*-элементы образуют комплексы, с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч и содержащие 4-100 атомов металла и близкое количество молекул лиганда. Данные соединения, имеют размеры несколько превышающие размеры обычных низкомолекулярных комплексов, но значительно уступающие по размерам наночастицам. Поэтому их стали называть нанокластерами. Нанокластеры золота представляют большой интерес благодаря целому комплексу необычных фотофизических и химических свойств, которые определяются сложной электронной структурой золота. В частности, нанокластеры золота проявляют флуоресцентные свойства, которые усиливаются вследствие агрегации.

Из литературы известно, что флуоресценция золотых нанокластеров может сильно меняться в присутствии различных соединений. В частности, из литературы известно, что катионные полипептиды, а также полиаллиламин способны увеличивать флуоресценцию нанокластеров золота, стабилизированных анионным трипептидом глутатионом (SG). Однако влияние межзарядового расстояния в полимере на его эффект на флуоресценцию золотых нанокластеров ранее не исследовался. В настоящей работе мы исследовали влияние х,у-ионенов с варьируемым межзарядовым расстоянием на флуоресценцию нанокластеров состава  $Au_{22}(SG)_{18}$ , характеризующиеся флуоресценцией на длине волны 665 нм. Данные нанокластеры были синтезированы согласно ранее описанной методике и охарактеризованы с помощью флуоресцентной спектроскопии и диск-электрофореза.

Оказалось, что все поликатионы вызывали агрегацию нанокластеров при добавлении в количестве эквивалентном концентрации анионных групп на нанокластере. Методами динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза было показано, что в этих условиях образуются частицы размером около 1 мкм, имеющие почти нулевой заряд. Добавление избытка поликатиона приводит к дезагрегации частиц почти до исходного уровня. При этом флуоресценция нанокластеров при формировании крупных частиц практически исчезает, но при дезагрегации в избытке поликатиона возрастает до уровня, сопоставимого с флуоресценцией свободных нанокластеров. В комплексах с большим избытком наиболее гидрофобного полиионена-10-10 флуоресценция нанокластеров увеличивалась примерно на 10 % по сравнению с исходным уровнем.

Полученные результаты сильно отличаются от результатов, наблюдавшихся на других типах нанокластеров. Можно предположить, что эти отличия вызваны высокой степенью упорядоченности полученных нами нанокластеров. В дальнейшем планируется изучение влияния структуры нанокластеров на их взаимодействие с поликатионами.

*Работа выполнена в рамках государственной программы «Современные проблемы химии и физикохимии полимеров № АААА-А21-121011990022-4*



**Синтез универсальной полифункциональной полимерной матрицы —  
поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана.****Селифонова А.А.<sup>1</sup>, Ревенко В.К.<sup>1,2</sup>, Обрезкова М.А.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,3</sup>***Аспирант, 1 год обучения*<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия**E-mail: [alina-selifonova@mail.ru](mailto:alina-selifonova@mail.ru)*

Органосилоксановые соединения, содержащие натрийокси-группы непосредственно у атома кремния, широко используются в синтезе высокомолекулярных кремнийорганических соединений. В последнее время, в связи с появлением ряда разработок, позволивших эффективно получать индивидуальные натрийоксисиланы в полифункциональном варианте, появилась возможность их применения для синтеза органосилоксановых структур различной архитектуры. Ранее в ИСПМ РАН был разработан метод синтеза уникальной высокофункциональной полимерной матрицы - поли(натрийокси)метилсилоксана, чей синтетический потенциал достаточно широк, однако, предложенный метод был сложен в техническом исполнении поскольку гидролитическую поликонденсацию проводили в высококипящем растворителе с очень медленным введением воды и одновременной отгонкой спирта [1].

Данная работа посвящена изучению синтеза поли(натрийокси)метилсилсесквиоксанов различной молекулярной массы методом гидролитической поликонденсации моно(натрийокси)метилдиэтоксисилана в максимально технологически простых и мягких условиях с достижением высокой ММ линейного поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана, при этом не содержащего дефектных звеньев (рис. 1).

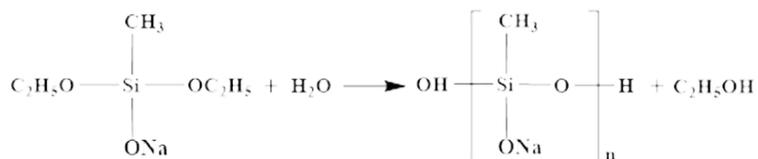


Рис. 1. Общая схема реакции ГПК натрийокси(метил)диэтоксисилана

Поли(натрийокси)метилсилсесквиоксан может быть обработан диметилвинилхлорсиланом и на базе такой матрицы может быть получена полифункциональная матрица, содержащая винильную группу в боковом заместителе (рис. 2).

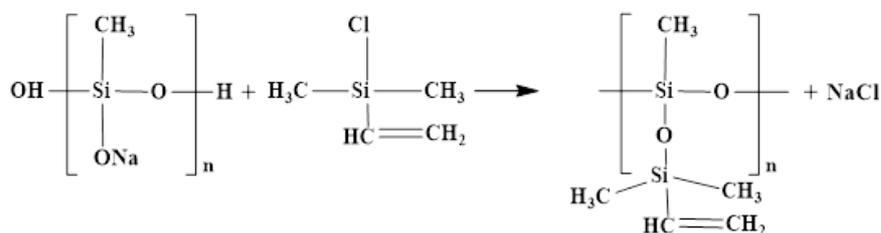


Рис. 2. Схема реакции блокирования поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана винилдиметилхлорсиланом

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 21-73-30030).*

**Литература**

1. Comb-Like Polymethylsiloxanes. Synthesis, Structure and Properties / М.А. Obrezkova [et al.] // Silicon. 2015. Vol. 7. P. 177-189.



## Гидрогелевые материалы на основе сополимеров этиленгликоля и лактида, перспективные для трёхмерной биопечати

Семкина А.С.<sup>1,2</sup>, Загоскин Ю.Д.<sup>2</sup>, Пучкова Ю.А.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: [anya.semkina.97@bk.ru](mailto:anya.semkina.97@bk.ru)

В настоящее время сополимеры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) активно применяются в качестве исходных материалов для изготовления изделий медицинского назначения, таких как скаффолды для тканевой инженерии и имплантаты. Для биомедицинских каркасов биоразлагаемые биосовместимые полимеры особенно привлекательны благодаря возможности настройки требуемых механических свойств, морфологии, а также за счет возможности резорбции с образованием нативного внеклеточного матрикса [1].

Трёхмерная (3D) биопечать дает возможность быстрого создания конструкций со сложной архитектурой требуемой морфологии, за счет послойного высокоточного построения каркаса с клеточными культурами. К биочернилам в области тканевой инженерии предъявляют высокие требования, поэтому важной задачей остается разработка новых материалов для данного применения. Термочувствительные гидрогели на основе сополимеров этиленгликоля и лактида являются перспективными благодаря возможности регулирования температуры золь-гель перехода, механических свойств будущего каркаса, биосовместимости и резорбируемости [2].

В настоящей работе была синтезирована серия тройных блок-сополимеров (поли)лактид-б-этиленгликоль-б-лактид с различной степенью полимеризации полиэтиленгликоля (ПЭГ) (104, 45) и двумя типами лактида: кристаллизующийся L-лактид (11, 23, 66) и аморфный D,L-лактид (11, 25, 52). Синтез проводили в расплаве с использованием октаноата олова в качестве катализатора и в растворе с использованием 1,8-Диазабицикло(5.4.0)ундец-7-ен. Значение индекса полидисперсности во всех случаях не превышало 1,3. Структура сополимеров и молекулярно-массовые характеристики были определены методами гель-проникающей хроматографии и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии.

На основе синтезированных сополимеров были получены суспензии в водной среде при комнатной температуре. Процесс гелеобразования исследовали при нагревании, были построены фазовые диаграммы (концентрация, температура). Полученные сополимеры с соотношением ПЭГ/лактид больше 0,7 образовывали устойчивую суспензию, способную к гелеобразованию, в то время как сополимеры с меньшим отношением ПЭГ/лактид не растворялись. Выявлено, что для образования гидрогелей необходимы L-лактидные блоки с меньшей степенью полимеризации по сравнению D,L-лактидными блоками.

Исследование выполнено за счет средств госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

### Литература

1. Kirillova A., Yeazel T.R., Asheghali D. Fabrication of Biomedical Scaffolds Using Biodegradable Polymers / S. R. Petersen, S. Dort, K. Gall, M.L. Becker // Chem. Rev. 2021. Vol. 121. № 18. P. 11238-11304.
2. Nguyen V.V.L, Pham M.A., Huynh D.P. The effects of temperature, feed ratio, and reaction time on the properties of copolymer PLA-PEG-PLA // VJSTE. 2018. Vol.61. №1. P.9-13.



**Синтез и сорбционные свойства сополимера ксантана и акриламида****Смирнов А.К., Шиповская А.Б.***Аспирант, 1 год обучения**Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия**E-mail: [anton.smirnov.98@yandex.ru](mailto:anton.smirnov.98@yandex.ru)*

В последнее время возрос интерес к модификации природных полисахаридов посредством привитой сополимеризации акриловых мономеров. Актуальность синтеза таких графт-сополимеров обусловлена получением новых материалов для медико-фармацевтических приложений, например, для направленной доставки лекарственных средств, создания раневых покрытий, тканеинженерных конструкций и др. [1, 2]. Среди многообразия методов получения графт-сополимеров наиболее перспективным является микроволновый синтез. Он позволяет получать сополимеры хорошего качества в течение нескольких минут, однако применим не для каждого полисахарида.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты микроволнового синтеза сополимеров ксантана с акриламидом с использованием 1% раствора персульфата аммония в качестве инициатора и варьировании концентрации акриламида в реакционной среде. Графт-сополимеры выделяли смесью этанол : вода (8 : 2) и сушили в термошкафу до постоянной массы. Достоинством микроволнового метода можно назвать получение привитого сополимера непродолжительное время (2 мин) и с высоким выходом (59–92 %).

Формирование привитого сополимера подтверждено методом ИК-спектроскопии. Пики в районе 1635–1690 см<sup>-1</sup> относятся к C=O связям, при 1423–1455 см<sup>-1</sup> — C-N связи звеньев акриламида. Полосы при 3402–3421 см<sup>-1</sup> отвечают за перекрывание N-OH амидной группы и OH-групп ксантана. Полоса при ~1100 см<sup>-1</sup> соответствует эфирной связи между OH-группами ксантана и привитых звеньев полиакриламида.

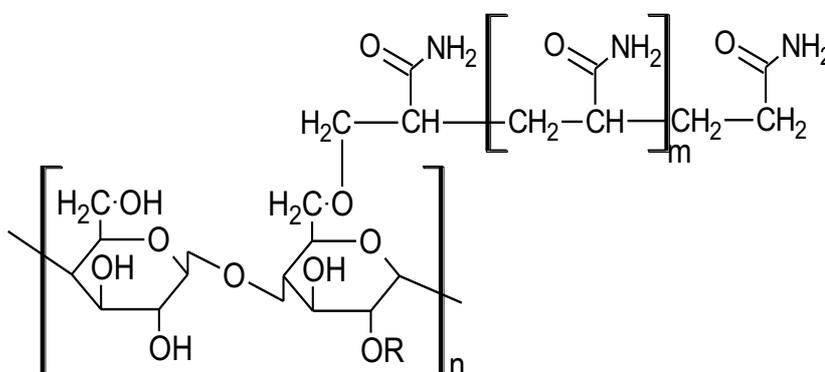


Рис. 1. Структурная формула графт-сополимера ксантана с акриламидом

Все полученные образцы сополимера проявляют способность к водонабуханию. Продукты способны поглощать от 3.3 до 14.2 г/г воды. Установлено влияние концентрации акриламида в исходной реакционной среде на способность к водопоглощению готового продукта. Увеличение количества привитых фрагментов полиакриламида снижает способность образца к поглощению воды. Полученные сополимеры могут быть перспективны в качестве сорбентов природных и биологических жидкостей, а также водопоглощающих материалов для нефтедобывающей промышленности.

**Литература**

1. Kaur A., Singh D., Sud D. A review on grafted, crosslinked and composites of biopolymer Xanthan gum for phasing out synthetic dyes and toxic metal ions from aqueous solutions // Journal of Polymer Research. 2020. V. 27. P. 1-19.
2. Patel A. Synthesis of acrylamide grafted xanthan gum by microwave assisted method: FTIR characteristics and acute oral toxicity study // An international journal of pharmaceutical sciences. 2016. V. 7. No. 1. P. 129-145.

## Фоточувствительные жидкокристаллические блок-сополимеры: синтез и физико-химические свойства

Совдагарова Е.Р.<sup>1</sup>, Бугаков М.А.<sup>1</sup>, Бойко Н.И.<sup>1</sup>, Шибяев В.П.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: liza.sovdagarova@gmail.com

Одним из наиболее значимых свойств блок-сополимеров является самопроизвольное образование микрофазово-разделенных структур, задаваемых химической природой, длиной и порядком чередования составляющих их блоков. Введение в состав макромолекул блок-сополимеров жидкокристаллических (ЖК) фоточувствительных групп с характерной анизотропией физических свойств и чувствительностью к световому воздействию позволяет осуществлять «тонкую настройку» их физико-химических характеристик под действием внешних полей. Такие полимеры обладают большим потенциалом в области фотоники, оптики и голографии.

В рамках данной работы был разработан подход к получению триблок-сополимеров метакрилового ряда типа АВА методом ОПЦ-полимеризации. Центральный субблок В состоит из звеньев додецилметакрилата, а периферийные субблоки содержат азобензольные фрагменты (рис. 1а), способные к транс-цис фотоизомеризации (рис. 1б). В докладе представлены полимеры с длиной спейсера (n) в 2 или 4 метиленовых звена, а заместителем (R) в азобензольном фрагменте является бутильная или нитрильная группа. Полученные соединения были охарактеризованы методами <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии, а также ГПХ.

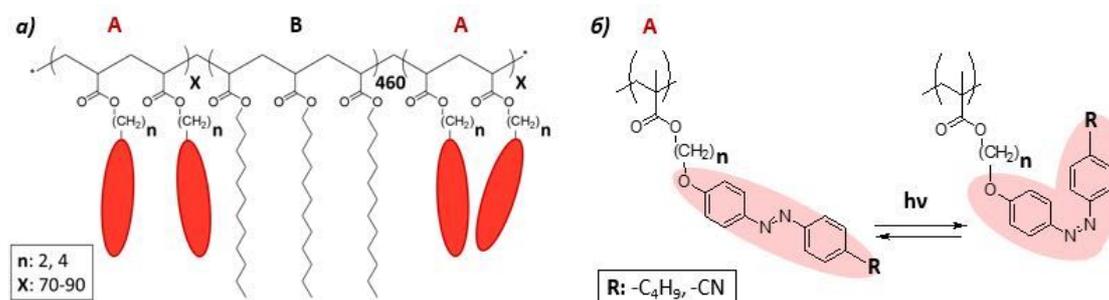


Рис. 1. а) Структура исследуемых блок-сополимеров, б) цис-транс изомерия азобензольного фрагмента

Фазовое поведение блок-сополимеров исследовано методами ДСК, а также поляризационной оптической микроскопии. Сополимеры образуют ЖК фазу, благодаря азобензолсодержащим субблокам В, и характеризуются двумя температурами стеклования, которые соответствуют А и В субблокам, соответственно

Изучены фотоориентационные процессы в тонких пленках блок-сополимеров, протекающие под действием линейно-поляризованного света ( $\lambda = 532$  нм). Показано, что облучение светом приводит к наведению дихроизма азобензольных фрагментов в образцах и, как следствие, двулучепреломления, что позволяет записывать в таких пленках скрытые (латентные) изображения.

Механические свойства исследуемых блок-сополимеров были изучены растяжением свободных пленок, изготовленных методом полива. Испытания проводили как в темновом режиме, так и при облучении образцов УФ-светом ( $\lambda = 372$  нм). с целью установления влияния процесса изомеризации азобензольных фрагментов на механические характеристики материалов. Путем проведения циклических испытаний на растяжение-сжатие доказано наличие физической сшивки в исследованных блок-сополимерах. Влияние облучения и строения блок-сополимеров на механические свойства их пленок обсуждаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-00071.



## Новые металлохелатные мономеры 4-фенилтерпиридина и их сополимеры с самозаживляющимися свойствами

Сорин Е.С.<sup>1,2</sup>, Баймуратова Р.К.<sup>2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН», Черноголовка, Россия

E-mail: [sorin\\_es@mail.ru](mailto:sorin_es@mail.ru)

На сегодняшний день использование самовосстанавливающихся полимеров, способных полностью или частично восстанавливать свои первоначальные свойства и /или функции, дает возможность решить множество проблем, связанных с изнашиванием полимерных изделий под воздействием механических нагрузок или окружающей среды [1]. В общем случае процессы заживления можно классифицировать по необходимости инициирования: автономное и неавтономное (требующее воздействия температуры или облучения), - и по природе: внешнее, требующее инкапсулирования «лечебных» агентов, которые при повреждении заполняют образованную микротрещину, и внутреннее, обусловленное наличием обратимо-разрушающихся связей различных типов

В последнее десятилетие активно развивается именно класс внутренне-заживляющихся полимеров, так как при восстановлении после повреждения такие материалы будут лучше сохранять первоначальную функциональность, а разработка таких материалов более удобна с технологической точки зрения. Однако на данный момент достаточно трудно создать автономные системы с внутренним механизмом восстановления. Кроме того, для практического применения подобных материалов также необходимо придать им высокие механические свойства.

Одним из возможных решений данной проблемы является использование металлополимеров благодаря включению обратимых нековалентных взаимодействий металл-лиганд (M-L). Меняя ион металла или pH системы можно регулировать прочность связи и динамику связывания системы, что дает возможность создавать полимеры с регулируемыми механическими свойствами.

В большинстве исследований, опубликованных за последние 5 лет, подобные металлополимерные системы получают пропиткой солями различных переходных металлов полимеров, содержащих в концевых участках хелатирующие лиганды с донорными фрагментами типа пиридина и его производных. При этом так и не удается получить материал, который бы одновременно обладал и высокопрочностными характеристиками, и автономным внутренним заживлением.

Данная работа предлагает одностадийный способ получения новых типов самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты (AAc), акриламида (AAm) и смешанно-лигандного металлохелатного мономера на основе 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина и акрилата металла [M = Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II)]. Включение МСМ непосредственно в полимерную цепь не только улучшает механические свойства конечных пленок полимеров, но и приводит к практически уникальному эффекту для подобных систем в настоящее время – внутреннему автономному заживлению.

Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.

### Литература

1. Dzhardimalieva, G.I.; Yadav, B.C.; Singh, S.; Uflyand, I.E. Self-Healing and Shape Memory Metallopolymers: State-of-the-Art and Future Perspectives. Dalton Trans. 2020, 49, 3042–3087.





## Применение вольтамперометрического анализа для измерения молекулярной массы полимеров

*Столярова П.С., Буранбаева М.М*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва, Россия*

*E-mail: [stolyarpolina@icloud.com](mailto:stolyarpolina@icloud.com)*

В настоящее время полимерные продукты находят все большее применение в промышленности. Известно, что свойства многих полимерных материалов в значительной степени зависят от их молекулярной массы и именно использование таких продуктов позволяет оптимально использовать их превосходные механические свойствами [1]. Аналогично и механическая прочность полимера быстро повышается с ростом молекулярной массы до достижения критической точки, после которой её изменение становится незначительным, а вязкость раствора пропорционально возрастает с увеличением молекулярной массы, что приводит к затруднению процесса переработки полимеров, связанному с усложнением течения расплава. Таким образом, с практической точки зрения важным является соблюдение баланса между механическими свойствами и пригодностью полимерного материала к переработке зависит от его молекулярной массы, а контроль молекулярной массы полимеров является важной задачей при их синтезе, модификации и применении [2].

Существующие методы анализа занимают продолжительное время и не позволяют проводить определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений непосредственно во время их синтеза. В связи с чем целью работы выбрана оптимизация экспресс-метода на основе вольтамперометрии, характеризующегося простотой, хорошей воспроизводимостью результатов и универсальностью.

В работе определение молекулярной массы полимера выполнялось с применением ртутного каплющего электрода, то есть с помощью полярографии. В основе данного метода лежит зависимость степени подавления полярографических максимумов от молекулярной массы полимера.

В исследовании продемонстрирована зависимость между изменениями стационарного тока и молекулярной массы полиметилметакрилата (ПММА) в растворе с помощью циклической вольтамперометрии. Данный электрод использовался для измерения стационарных токов, которые в дальнейшем применялись для расчета коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм соединения сэндвичевой структуры, а по снижению значений коэффициентов диффузии определялся рост вязкости, который, как указывалось выше, пропорционален изменению молекулярной массы.

До испытаний вольтамперных характеристик и построения необходимых зависимостей использовался классический метод криоскопии полимера в осушенном бензоле, что использовалось как для построения калибровочных кривых, так и для сравнения полученных в работе результатов.

### Литература

1. Molecular weight determination. – URL: <https://www.campoly.com/cpg-services/analytical-testing/molecular-weight-determination/> (дата обращения: 10.02.2023).
2. Столярова П.С., Буранбаева М.М., Карпов А.Б. Пути химической модификации СКИ-3 для улучшения когезионных свойств // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.71. – №9. – С.40-46. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-9-40.



**Фотооптические свойства гребнеобразных жидкокристаллических полиметакрилатов с азобензол-содержащими фотохромными группами**  
**Стрелков И.А., Бойчук А.И., Шibaев В.П., Бобровский А.Ю.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
 химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [ivanstrelkov717@mail.ru](mailto:ivanstrelkov717@mail.ru)

Создание самоорганизующихся материалов — одна из важнейших задач современной науки. Одним из перспективных классов таких систем являются жидкокристаллические (ЖК) гребнеобразные полимеры, содержащие в своём составе фотохромные группы. Они сочетают способность образовывать ЖК фазу, фиксировать её в стеклообразном состоянии и изменять как структуру, так и некоторые оптические свойства под действием света.

В данной работе синтезированы новые фотохромные ЖК полимеровы с азобензольными боковыми группами и разной длиной спейсера ( $n = 4, 6, 10$ ) (рис. 1а), изучено их фазовое поведение и фотооптические свойства, в том числе процессы фотоориентации. Обнаружено, что наличие метильных боковых заместителей (серия **PMnD**) приводит к снижению температур изотропизации ЖК фаз более, чем на 50 °С, что связано со снижением анизотрии боковых мезогенных групп.

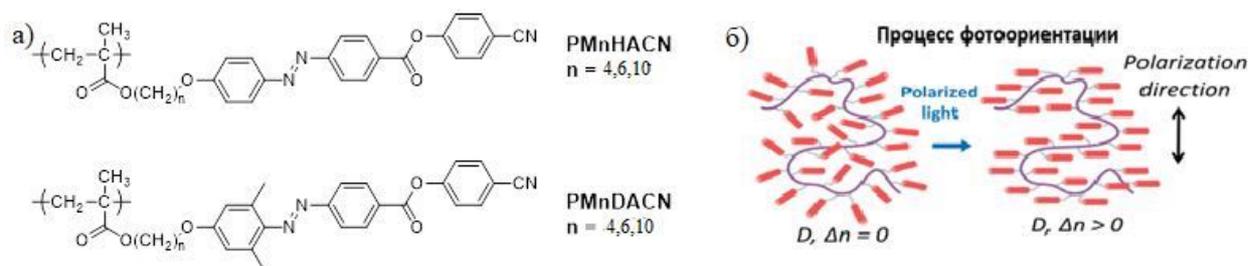


Рис. 1. а) Химическая структура полиметакрилатов, с диметил орто-замещенными (**PMnD**) и незамещенными азобензольными заместителями (**PMnH**). (Полимеры получены радикальной полимеризацией мономеров синтезированных коллегами из Института физики в Праге), б) Схема процесса фотоориентации под действием поляризованного света

Изучение фотооптических свойств полимерных пленок, облученных поляризованным светом, приводит к фотоориентации фотохромных групп в направлении перпендикулярном плоскости поляризации. Этот процесс сопровождается появлением линейного дихроизма и двулучепреломления.

Таблица 1. Максимальные значения дихроизма для изученных полимеров

n	PMnH	PMnD
4	0,84	0,54
6	0,72	0,66
10	0,68	0,68

Значения дихроизма для полимеров с незамещенными фотохромами **PMnH** выше, но при этом для них уменьшение длины спейсера  $n$  приводит к увеличению значений дихроизма, тогда как для замещенных полимеров **PMnD** наблюдается обратная картина.

Синтезированные и изученные ЖК полимеры представляют интерес с точки зрения использования их в фотонике и оптоэлектронике.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (22-13-00055).



**Амфифильные блок-сополимеры стирола с 4-винилпиридином и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом как нанореакторы для формирования наночастиц золота**

**Сундарева Ю.А.<sup>1</sup>, Пикулин А.В.<sup>2</sup>, Саломатина Е.В.<sup>1</sup>**

*Студентка 4 курса бакалавриата*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: [sundareva2002@mail.ru](mailto:sundareva2002@mail.ru)*

В настоящее время наблюдается постоянно растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц (НЧ), их нанокомпозитов (НК) и изучению свойств. Среди наносистем многие получены с использованием в качестве стабилизаторов полимерных матриц. 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 позволяет вовлекать более широкий круг мономеров.

Целью данной работы является разработка способа получения полимерных НК, содержащих НЧ Au, сформированные в наноструктурированных полимерных системах – блок – сополимерах, полученных методом традиционной радикальной полимеризации.

Синтез АБС 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. Методом ДСК и ИК-спектроскопии было доказано образование АБС. Методом гельпроникающей хроматографии 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.

Для получения НК на основе АБС двух видов - поли(Ст)-блок-поли(ДМАЭМА) и поли(Ст)-блок-поли(4-ВП), из растворов полимеров в полярном и неполярном растворителе, содержащих прекурсор НЧ Au – HAuCl<sub>4</sub>, формовали пленки на силикатном стекле. Методом АСМ исследована морфология поверхности пленок АБС в сравнении с пленками гомополимеров. В зависимости от природы растворителя показано формирование мицеллярных структур различного типа как нанореакторов для получения НЧ. Исследовано влияние структуры мицелл АБС на особенности формирования в них НЧ Au. Синтез НЧ Au в пленках АБС проводили при термическом и УФ-воздействии на них. Установлено, что НЧ Au избирательно формировались в полярной части (поли(4-ВП), поли(ДМАЭМ)) и полностью отсутствовали в гидрофобном блоке.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-79-10262).*



## Новые представители core/shell макромолекул на основе карбосилан-силоксановых дендримеров

Сухова Е.А.<sup>1,2</sup>, Чамкина Е.С.<sup>1</sup>, Краснова И.Ю.<sup>1</sup>, Ардабьевская С.Н.<sup>3</sup>, Миленин С.А.<sup>3</sup>,  
Бакиров А.В.<sup>3</sup>, Серенко О.А.<sup>1</sup>, Шифрина З.Б.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,3</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, физтех-школа электроники, фотоники и  
молекулярной физики, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [sukhova.ea@phystech.edu](mailto:sukhova.ea@phystech.edu)

Гибридные макромолекулы представляют собой отдельный класс современных материалов, состоящих из отличающихся по характеристикам компонентов, проявляющих синергетический эффект. Комбинируя различные блоки в составе макромолекулы, исследователи могут создавать полимерные системы с конкретными свойствами в зависимости от цели и области исследования [1].

Ранее нами был разработан подход к контролируемому синтезу гибридных дендримеров, состоящих из карбосилановой внутренней части и гексафенилзамещенных бензольных фрагментов на периферии [2]. Настоящая работа посвящена синтезу новых представителей core/shell дендримеров с увеличенной длиной алифатического спейсера, связывающего гибкую и жесткую составляющие дендримера (Схема 1).

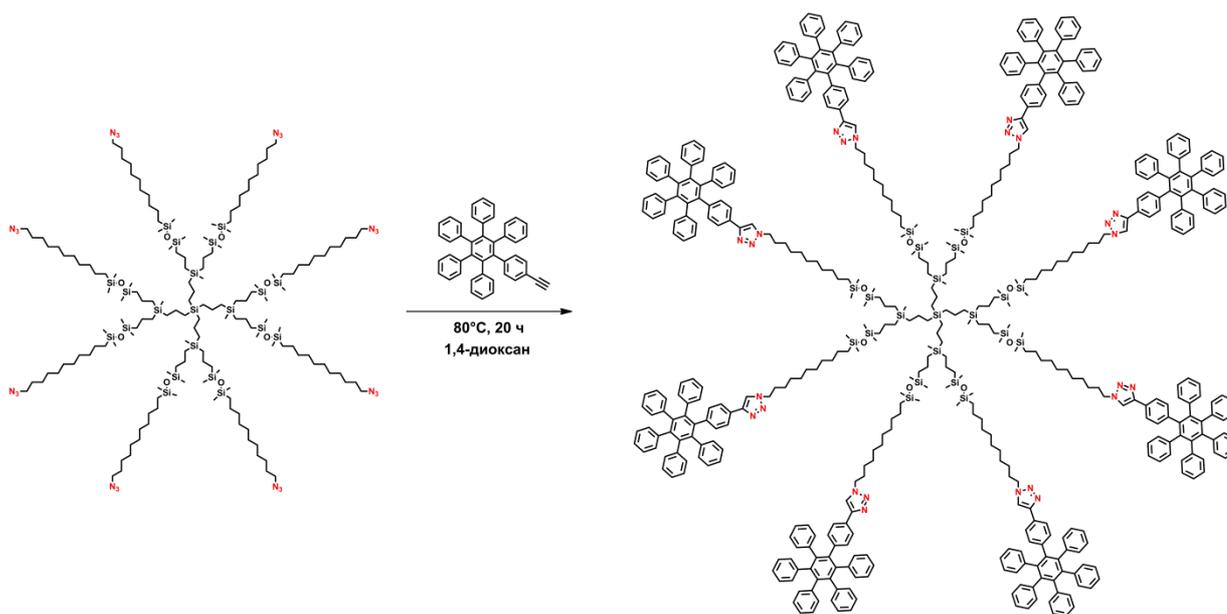


Схема 1. Синтез гибридного дендримера 1 генерации

С помощью современных физико-химических методов исследования изучены их термические и термоокислительные свойства, фазовое поведение и молекулярная организация.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект №22-43-02025).

### Литература

1. Core/shell hybrid dendrimers: Controllable rigidity determines molecular behavior / Serkova E. S. [et al] // Polymer. 2018. № 138. С. 83-91.
2. Controllable Synthesis of Hybrid Dendrimers Composed of a Carbosilane Core and an Aromatic Shell: Does Size Matter? / Ardabevskaia S. N. et al. // International Journal of Molecular Sciences. 2022. Т. 23. №. 24. С. 15461.

## Компьютерное моделирование влияния топологии редокс-микрогелей на транспорт заряда в проточных батареях Фатихова А.В., Чертович А.В., Рудяк В.Ю.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [fatikhova.av20@physics.msu.ru](mailto:fatikhova.av20@physics.msu.ru)

Цель исследовательской работы — изучение нового класса полимерных редокс-активных микрогелей [1] для использования в качестве электроактивной среды в проточных батареях, которые считаются одними из перспективных источников и накопителей тока. Для создания оптимального прототипа проточных аккумуляторов необходимо понять, как строение частицы микрогеля влияет на её поведение.

С этой целью для компьютерного моделирования были выбраны идеальные микрогели с разной длиной субцепей и случайные микрогели различных топологий [2]. Процессу переноса заряда соответствовал сток заряда при прямом контакте заряженной редокс-группы и частиц поверхности электрода, а также прыжковый механизм при прямом контакте заряженной и незаряженной редокс-групп. В работе получены кривые стока заряда для микрогелей с разной долей сшивателя, а также для случайных микрогелей различного размера, с различной долей редокс-групп и с различным соотношением «ядро-опушка».

В отсутствие прыжкового механизма сток заряда выходит на некоторый предел, связанный с ограниченной возможностью диффузии частиц микрогеля к его поверхности. Включение прыжкового механизма ускоряет разрядку и приводит к полному стоку за достаточно короткое время. Это свидетельствует о высокой подвижности субцепей даже в случайных плотно сшитых микрогелях. Результаты моделирования позволяют судить о том, что для эффективного применения микрогелей следует использовать либо близкие к идеальным микрогели, либо более плотно сшитые системы, полученные, например, с помощью включения в их состав проводящих фрагментов.

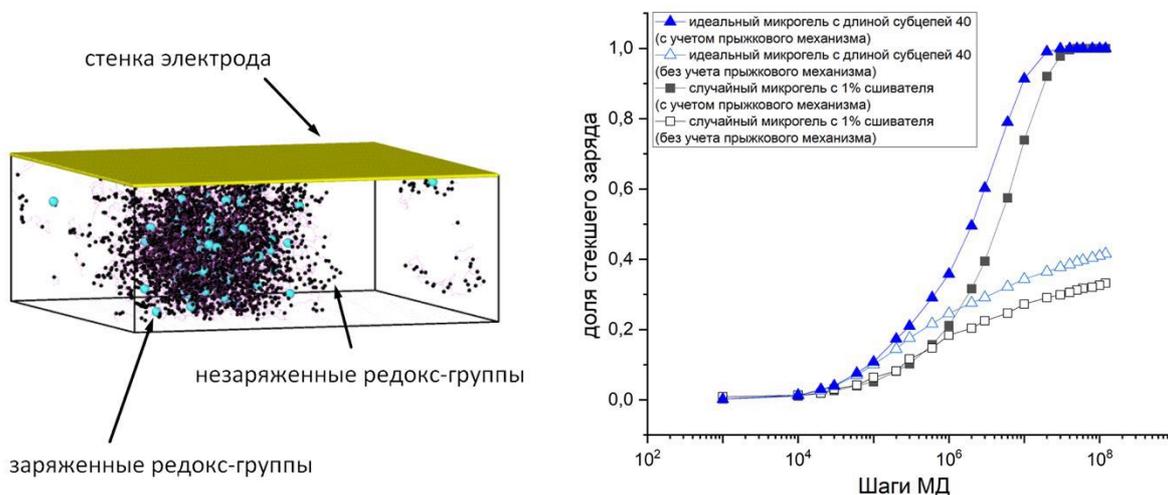


Рис. 1. Слева — сток заряда с микрогеля на электрод. Справа — кривые стока заряда для случайных и идеальных микрогелей с разной долей сшивателя

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 22-13-00115.

### Литература

1. Plamper F. A., Richtering W. Functional microgels and microgel systems //Accounts of chemical research. – 2017. – Т. 50. – №. 2. – С. 131-140.
2. Rudyak V. Y., Kozhunova E. Y., Chertovich A. V. Towards the realistic computer model of precipitation polymerization microgels //Scientific reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 13052.

**Исследование взаимодействия липосом с полистирольным латексом****Филатов А.В.<sup>1,2</sup>, Пономарева Д.А.<sup>3</sup>, Силантьева Е.В.<sup>3</sup>***Студент, 3 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия*<sup>3</sup>*МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических  
технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: [1000zgg47@gmail.com](mailto:1000zgg47@gmail.com)*

В настоящее время проблема накопления микро- и нанопластика в окружающей среде, продуктах питания, косметике, одежде является чрезвычайно актуальной. Разложение полимеров под действием внешних факторов приводит к появлению частиц, действие которых на организм животных практически не изучено, что требует интенсивных исследований. Нанопластики могут оказывать негативное влияние на функции клеток организмов, способствовать образованию дефектов в их мембранах. На данный момент отсутствуют сведения по влиянию частиц пластика нанометрового размера на клеточные мембраны.

В данной работе в качестве модели полимерных частиц нанометрового размера использовали полимерные латексные частицы. Синтетические латексы могут быть полностью охарактеризованы и использованы в качестве основы для получения частиц известного размера с контролируемым зарядом и содержанием адсорбированных добавок. Модельными биологическими мембранами являлись малые моноламеллярные липосомы. Цель работы заключалась в изучении взаимодействия латексных частиц с липосомами разного состава. Исследование проводили с помощью методов микроэлектрофореза, динамического светорассеяния, флуоресцентной спектроскопии и кондуктометрии.

Полимерные частицы латекса размером  $850 \pm 50$  нм получали безэмульгаторной полимеризацией стирола в присутствии персульфата калия. Стабильность латексных частиц в водном растворе обеспечивалась поверхностным отрицательным зарядом, создаваемым остатками инициатора полимеризации. Электронейтральные липосомы формировали из 1,2-диолеоил-глицеро-3-фосфатидилхолина, в катионные дополнительно встраивали дилаурилдиметиламмония бромид. Изучали состав комплексов, обратимость контакта полимерная частица- липосома, а также образование дефектов в липидном бислое при взаимодействии с латексом.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки возможного негативного эффекта полимерных частиц нанометрового размера на биомембраны.





## Синтез и исследование структуры поли(3-иодпропил)метилсилоксана

Филиппова С.С., Дерябин К.В., Исламова Р.М.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

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

Реакция Финкельштейна — один из универсальных методов синтеза иод- и бромзамещенных органических соединений, в том числе и кремнийсодержащих [1].

В ходе данной работы был проведен синтез циклоолиго(3-хлорпропил)метилсилоксана путем гидролиза дихлорсилана (1) [2]. К полученному после сушки над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  продукту (выход 2 составил 86 %), добавляли раствор безводного йодида натрия (26.51 г) в ацетоне (140 мл). Далее массу кипятили с обратным холодильником при 65 °С в течении 24 часов (выход 3 равен 72 %). За счет различной растворимости йодида и хлорида натрия происходило смещение равновесия в сторону образования иодзамещённого продукта.

В свою очередь, поли(3-иодпропил)метилсилоксан (5) получали двумя методами. Первый способ заключался в полимеризации с раскрытием иодсодержащего цикла в присутствии инициатора  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  (выход 5 составил 59 %). Второй метод синтеза был основан на реакции полимераналогичного превращения, заключающегося в добавлении  $\text{NaI}$  в ацетоне к синтезированному поли(3-хлорпропил)метилсилоксану (выход 4 составил 72 %), что приводило к получению иодсодержащего полимера (выход 5 по второму способу равен 66 %).

Подтверждение структуры полученных соединений осуществлялось с помощью ЯМР-спектроскопии; исследование молекулярно-массовых характеристик синтезированных двумя способами поли(3-иодпропил)метилсилоксанов проводилось с помощью методов вискозиметрии и скоростной седиментации.

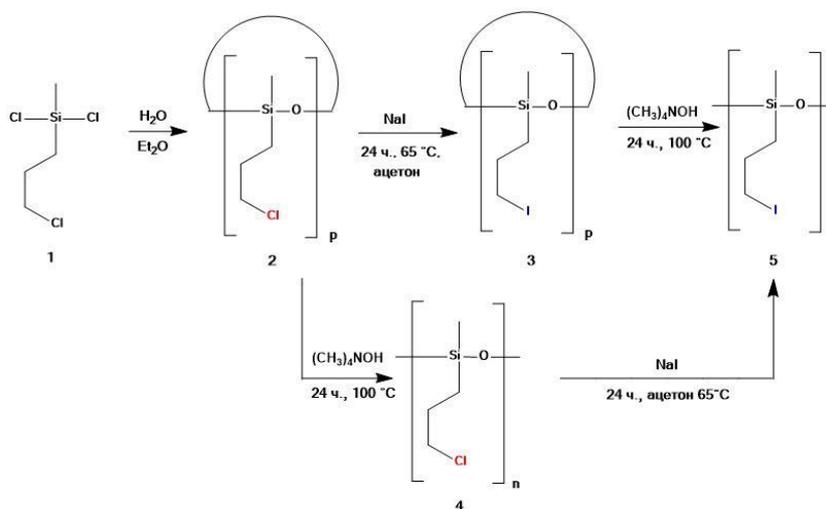


Рис.1. Схема синтеза поли(3-иодпропил)метилсилоксана

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 94124215).

### Литература

1. Anyushin A.V., Vanhaecht S., et al. A Bis-organosilyl-Functionalized Wells–Dawson Polyoxometalate as a Platform for Facile Amine Postfunctionalization // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 10146–10152.
2. Kihara Y., Ichikaw T., et al. Synthesis of alkyne-functionalized amphiphilic polysiloxane polymers and formation of nanoemulsions conjugated with bioactive molecules by click reactions // *Polymer Journal.* 2014. Vol. 46. P. 175–183.





## Гибкие пленочные полиэтилен-кремнеземные нанокompозиты со свойствами актуатора

Фомин Е.О.<sup>1</sup>, Ларин Д.Е.<sup>2</sup>, Василевская В.В.<sup>1,2</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>1</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: [evgeniy\\_fomin\\_2000@bk.ru](mailto:evgeniy_fomin_2000@bk.ru)

В настоящее время перспективным направлением является получение материалов, способных обратимо реагировать на внешние стимулы, такие как свет, влажность, электрическое и магнитное поле, температура, pH и химические вещества [1]. Обычно такие системы состоят из двух или более слоев, активного — взаимодействующего с окружающей средой и неактивного — выполняющего роль носителя, матрицы. Отсюда вытекает их главный недостаток — сложность и дороговизна получения.

В данной работе был предложен достаточно простой способ получения композитов, обратимо реагирующих на полярные жидкости, основанный на явлении крейзинга. В ходе этого процесса в полимере происходит формирование высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, в объеме которой *in situ* проводится синтез гидрофильной фазы гидратированных оксидов по механизму каталитической гидролитической конденсации, используя золь-гель технологию.

В работе были получены композиционные пленки на основе матрицы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), быстро (1–4 с) и обратимо изгибающиеся в присутствии паров воды. В качестве прекурсоров использовали растворы этилсиликата ЭТС-40 в изопропиловом спирте. Были изучены химический состав, структура, адсорбционные свойства, определены времена отклика и релаксации, получены зависимости равновесной кривизны и модуля Юнга от содержания SiO<sub>2</sub> в нанокompозите. Также было обнаружено, что ПЭВП-кремнеземные нанокompозиты могут реагировать на пары других полярных жидкостей (аммиак, спирты, кетоны, сложные эфиры). При этом скорость изгиба и релаксации существенно зависит от природы этой жидкости.

Для объяснения наблюдаемого явления изгиба пленок, была построена теоретическая модель, качественно описывающая полученные экспериментальные зависимости. Выдвинуто предположение о том, что изгиб нанокompозита связан с градиентом концентрации абсорбированной полярной жидкости по толщине образца. Наличие градиента связывалось с высокой развитостью гидрофильной сетки из SiO<sub>2</sub> в тонком приповерхностном слое, концентрация полярной жидкости в котором существенно больше по сравнению с ее средним значением в пленке.

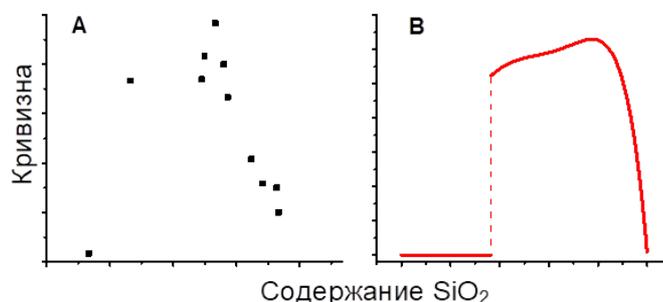


Рис. 1. Зависимость равновесной кривизны от содержания SiO<sub>2</sub> в нанокompозите, А – эксперимент, В - теория

### Литература

1. Zheng, Q.; Xu, C.; Jiang, Z.; Zhu, M.; Chen, C.; Fu, F. Smart actuators based on external stimulus response // Front. Chem. 2021. Vol. 9. P. 1-15.



## Получение и исследование свойств полиэтил-2-циано-3(алкилокси)пропаноатов

Харитонов В.Г., Куприянова Д.В.

Аспирант, 4 год обучения

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: [viktoria.kharitonova.1996@mail.ru](mailto:viktoria.kharitonova.1996@mail.ru)

В ходе исследований были получены этил-2-циано-3(алкилокси)пропаноаты и полимеры на их основе. Цепочка превращений представлена ниже (схема 1).

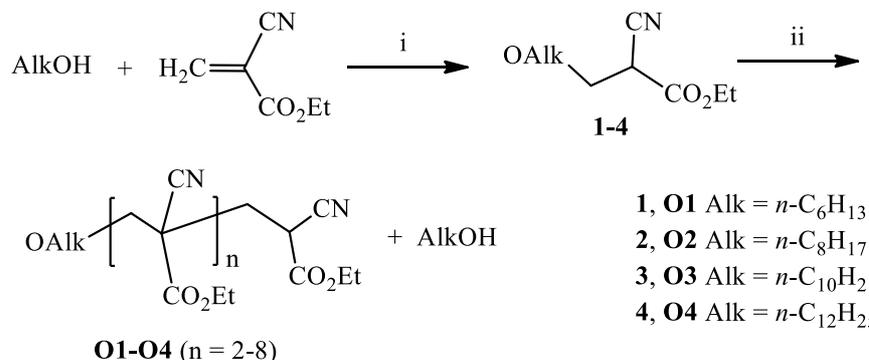


Схема 1. Цепочка превращений этил-2-циано-3(алкилокси)пропаноатов и олигомеров на их основе

В качестве катализатора при получении из этил-2-цианакрилата и жирных спиртов промежуточного мономера выступала 2-цианакриловая кислота, получаемая из этил-2-цианакрилата методом пиролиза [1]. Инициатором же полимеризации промежуточного мономера выступает вода.

Успешность протекания реакции по получению этил-2-циано-3(алкилокси)пропаноатов и полимеров на их основе подтверждалась с помощью ряда методов. К их числу относятся ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, а также MALDI-TOF масспектрометрия. Пример MS-исследования показан ниже (рис. 1).

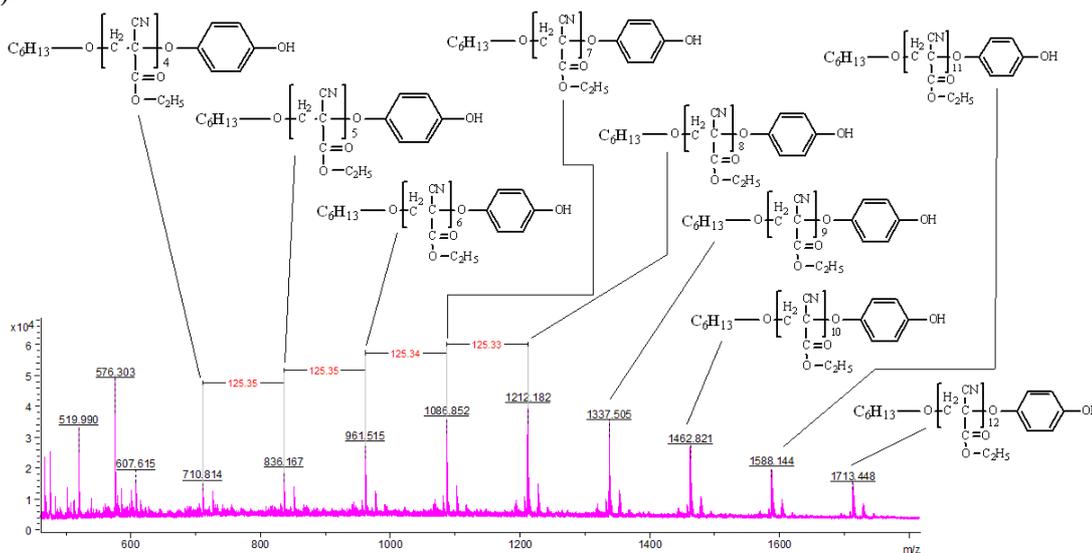


Рис. 1. MALDI-TOF MS спектр полиэтил-2-циано-3(гексиллокси)пропаноата

### Литература

- Side reactions on the synthesis of 2-cyanoacrylic acid by vacuum pyrolysis of ethyl-2-cyanoacrylate / V. A. Dyatlov, I. B. Sokol'skaya, V. G. Kharitonova et al. // Journal of Molecular Structure. — 2019. — Vol. 1185. — P. 85–91.



**Исследование взаимодействия молекул гиалуроновой кислоты с некоторыми белками в водном растворе методом ЯМР с ИГМП**

**Хисраваширова Е.Р., Мельникова Д.Л., Скирда В.Д.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт Физики,  
Казань, Россия*

*E-mail: [khisravashirova@bk.ru](mailto:khisravashirova@bk.ru)*

Гиалуроновая кислота (ГК), представляющая собой линейный полимер, состоящий из повторяющихся дисахаридов глюкокуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина [ $-\beta(1,4) - \text{GlcUA} - \beta(1,3) - \text{GlcNAc} -$ ] $_n$ , нашла широкое применение в медицинской сфере: от полимерных каркасов эндопротезов суставов до биоревитализирующих средств от ожогов кожного покрова [1]. Первоначально считалось, что ГК в организме человека играет роль инертной молекулярной «начинки» в соединительных тканях. Однако идентификация и изучение специфических белков, связывающих гиалуронан, называемых гиаладгеринами, показали, что гиалуронан осуществляет многие другие важные функциональные активности:

- участвует в регуляции водного гомеостаза [2];
- определяет структурные свойства и функции внеклеточного матрикса [3];
- образует объемный перичеселлюлярный матрикс или «гликокаликс» на поверхности клеток [4].

ГК является активным компонентом микроокружения клетки, способный запускать различные каскады клеточных сигналов и модулирующий многие физиологические и патологические процессы. До настоящего момента времени, как сама гиалуроновая кислота, так и её комплексы с белками, остаются актуальным предметом исследования с целью установления механизма их взаимодействия и роли ГК в подобных системах. В связи с данной актуальностью целью нашей работы стало установление особенностей взаимодействия ГК с мембранными белками на примере исследования двух систем – водный раствор ГК с бычьим сывороточным альбумином и водный раствор ГК с яичным лизоцимом – при помощи метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. В частности, были установлены признаки гелеобразования молекул ГК и определены характеристики этой структуры. Все измерения были выполнены на оборудовании ФЦКП ФХИ К(П)ФУ – спектрометре Bruker AVANCE III 400 МГц с максимальной величиной градиента магнитного поля 28 Тл/м.

### **Литература**

1. Necas, J. et al. Hyaluronic acid (hyaluronan): a review //Veterinarni medicina. – 2008. – V. 53, № 8. – P. 397-411.
2. Pratt R. L. Hyaluronan and the fascial frontier //International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Т. 22. – №. 13. – P. 6845.
3. Fraser J. R. E., Laurent T. C., Laurent U. B. G. Hyaluronan: its nature, distribution, functions and turnover //Journal of internal medicine. – 1997. – Т. 242. – №. 1. – P. 27-33.
4. Evanko S. P. et al. Hyaluronan-dependent pericellular matrix //Advanced drug delivery reviews. – 2007. – V. 59, № 13. – P. 1351-1365.





## Применение композиционных материалов на основе полиэфиров и кальцийфосфатных наполнителей для 3D-печати медицинских изделий

*Хмелевский А.А.<sup>1,2</sup>, Князев Н.В.<sup>1,2</sup>, Крупнин А.Е.<sup>1</sup>,*

*Дмитряков П.В.<sup>1</sup>, Малахов С.Н.<sup>1</sup>, Седуш Н.Г.<sup>1</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

*E-mail: [khmelevskii.aa@phystech.edu](mailto:khmelevskii.aa@phystech.edu)*

Материалы на основе биоразлагаемых полимерных материалов находят широкое применение в медицине. К таким материалам относятся, в частности, полилактид (PLA) и поликапролактон (PCL). Однако, наряду с рядом достоинств эти полиэферы обладают и серьезными недостатками, включая закисление среды и долгие сроки деградации. Кроме того, изделия на основе PLA обладают высокой хрупкостью, в то время как PCL, наоборот, обладает достаточно низкими механическими свойствами, что существенно ограничивает область применения данных материалов в медицине [1,2]. Использование композиционных материалов на основе полиэфиров и кальцийфосфатных наполнителей позволяет гибко настраивать механические свойства конечного изделия и сроки биodeградации, повысить остеоиндуктивные свойства [1,3]. Исследования показывают, что введение гидроксиапатита в композитную матрицу дает увеличение механических свойств композита [1], а также повышают биоактивность при формировании собственной костной ткани [3]. Применение аддитивных технологий и данного класса композиционных материалов делает возможным создание персонализированных имплантатов со сложной топологией.

Данное исследование направлено на изучение и оптимизацию режимов экструзионной 3D-печати композиционными материалами на основе полиэфиров и кальцийфосфатных наполнителей, изготовление пористых каркасов-скаффолдов на основе гироидной поверхности. Механические свойства скаффолдов были исследованы в испытаниях на одноосное сжатие при 37С, физико-химические свойства материалов были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, гель-проникающей хроматографии, растровой электронной микроскопии.

В работе обсуждается влияние состава матрицы и концентрации наполнителя на механические свойства, делается заключение о применимости данного класса композиционных материалов для 3D-печати медицинских изделий.

*Авторы благодарят ресурсные центры «Оптика» и «Полимер» ОРЦ ККНИБКС-ПТ. Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».*

### Литература

1. Demina, V.A., Sedush, N.G., Goncharov, E.N. et al. Biodegradable Nanostructured Composites for Surgery and Regenerative Medicine. *Nanotechnol Russia* 16, 2–18 (2021). <https://doi.org/10.1134/S2635167621010043>
2. Мухаметов У.Ф., Люлин С.В., Борзунов Д.Ю., Гареев И.Ф., Бейлерли О.А., Yang Guang. Аллопластические и имплантационные материалы для костной пластики: обзор литературы. *Креативная хирургия и онкология*. 2021;11(4):343–353.
3. L.R. Jaidev, Kaushik Chatterjee, Surface functionalization of 3D printed polymer scaffolds to augment stem cell response, *Materials & Design*, Volume 161, 2019, Pages 44-54, ISSN 0264-1275. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.018>.



## О различии структуры nanoорганизации *цис*-1,4-полиизопрена и натурального каучука

Хрусталеv А.Н.<sup>1</sup>, Соколова Л.В.<sup>1</sup>, Волков В.В.<sup>2</sup>

Студент, 2 курса магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Москва, Россия

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

Уникальный комплекс свойств натурального каучука (НК) по сравнению с его синтетическим аналогом – *цис*-1,4-полиизопреном (ПИ) обусловлен наличием в первом белковой фракции в свободном и иммобилизованном виде. Благодаря водородным связям белковой фракции с макромолекулами формируется жесткая пространственная сетка в НК [1]. Воспроизведение свойств НК возможно лишь путем синтеза сополимеров предположил автор [2]. Однако было установлено, что во время синтеза ВМС формируется их nanoорганизация, имеющая термодинамическую природу. Nanoорганизация вмещает в себя упорядоченные образования разного размера, строения, содержания и проходные цепи, объединяющие их в единую систему [3].

Важной особенностью структуры НК являются высокотемпературные упорядоченные образования, благодаря которым температурный интервал nanoорганизации НК шире на ~200 °, чем у ПИ, что обуславливает, в частности, различие в их деформируемости и реологическом поведении. Однако, подобные упорядоченные образования не обнаружены в ПИ даже после термостатирования в прессе, несмотря на то, что температура перехода его nanoорганизации в аморфное фазовое состояние ( $\rho_{и}$  переход) повысилась при этом от 90 до 280 °С. Температура фазового  $\rho_{и}$  перехода НК повышается лишь от 300 до 310 °С в аналогичных условиях, согласно данным ДСК и термомеханического анализа в импульсном режиме. Nanoорганизация НК характеризуется более высокой степенью упорядоченности, чем ПИ, согласно данным диффузионного метода и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис. 1). В случае НК формируется один вид упорядоченных образований большого размера тогда, как в ПИ – 3 вида упорядоченных образований существенно меньшего размера. Столь разная структура их nanoорганизации не может быть следствием более длинных последовательностей *транс*-конформеров в макромолекулах НК, наличия белковой фракции или –ОН групп на концах его макромолекул.

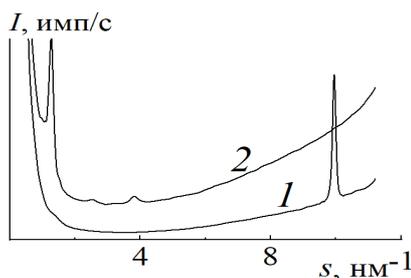


Рисунок 1. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния НК (1) и ПИ (2)

Установлено, что различие в структуре nanoорганизации полиизопренов обусловлено неодинаковым химическим строением их макромолекул: ПИ – гомополимер, а НК-сополимер.

### Литература

1. H. Zhang, L. and etc. The Role of Non-Rubber Components on Molecular Network of Natural Rubber during Accelerated Storage // *Polymers*. 2020. Vol.12. P 1-14.
2. Возняковский А.П. Сравнительное исследование сорбционных свойств природного и синтетических полиизопренов // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т.45. №2. С. 262-271.
3. Соколова Л.В. Особенности высокотемпературных переходов в полимерах // *Пластические массы*. 2006. № 5. С. 13-18.

## Полидиметилсилоксаны с привитым дибензоилметанатом дифторида бора: синтез и свойства

**Хчоян А.Г.<sup>1,2</sup>, Белова А.С.<sup>1</sup>, Ильина Т.М.<sup>1,2</sup>, Коновеич Ю.Н.<sup>1</sup>, Ионов Д.С.<sup>3</sup>,  
Сажников В.А.<sup>3</sup>, Ханин Д.А.<sup>1</sup>, Никифорова Г.Г.<sup>1</sup>, Васильев В.Г.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,4</sup>**  
Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

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

В настоящее время полимеры, обладающие флуоресцентными свойствами, вызывают большой интерес, так как могут применяться в различных областях науки и техники. Полисилоксаны являются одними из наиболее перспективных полимеров благодаря их высокой эластичности и гибкости, высокой гидрофобности, хорошей термической стабильности, регулируемым механическим свойствам, биоинертности и низкой токсичности, хорошей пленкообразующей способности, устойчивости к термическому и химическому разложению. Прививка флуорофоров на полисилоксаны различного строения позволяет получать флуоресцентные полимеры, которые обладают уникальными свойствами и могут применяться в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов, чувствительных к давлению полимеров, флуоресцентных датчиков напряжения-деформации и хемосенсоров.

В данной работе был описан метод получения полидиметилсилоксанов с различным распределением производного дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>-OMe) по цепи (схема 1) [1].

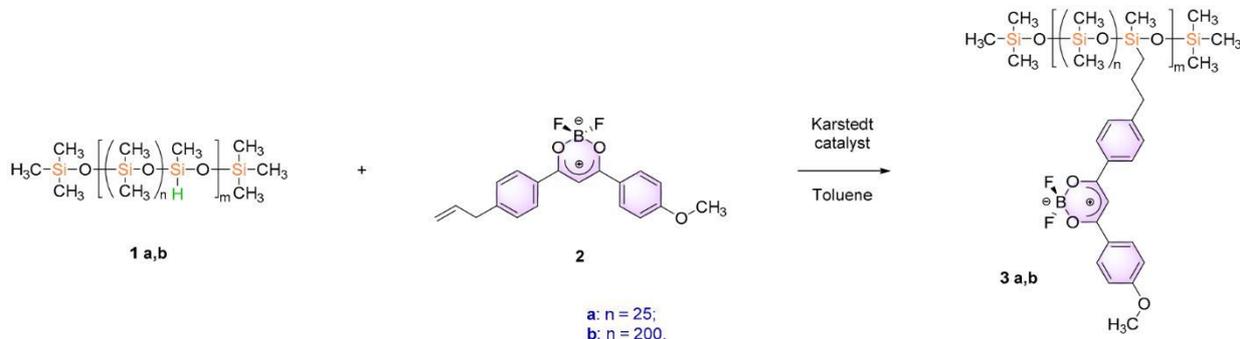


Схема 1. Получение полидиметилсилоксанов с фрагментами DBMBF<sub>2</sub>-OMe.

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии. Для полимеров **3 a,b** были изучены фотофизические свойства в растворе и в твердом виде, их термические свойства исследованы методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и термомеханического анализа.

Полученные полимеры проявляют свойства, которые делают их перспективными объектами для использования в оптических и сенсорных материалах, а также в биовизуализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10152).

### Литература

1. A. S. Belova, A. G. Khchoyan, T. M. Il'ina, Y. N. Kononevich, D. S. Ionov, V. A. Sazhnikov, D. A. Khanin, G. G. Nikiforova, V. G. Vasil'ev, and A. M. Muzafarov / Polydimethylsiloxanes with Grafted Dibenzoylmethanato-boron Difluoride: Synthesis and Properties // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – №. 23. – P. 5075.



**Стабильность и биодоступность комбинации нутрицевтиков  
в их липосомальной форме, инкапсулированной пищевыми биополимерами**  
**Чеботарёв С.А.<sup>1</sup>, Зеликина Д.В.<sup>1</sup>, Комарова А.П.<sup>1,2</sup>, Балакина Е.С.<sup>1,2</sup>, Семёнова М.Г.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 4 год обучения*

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*E-mail: [sportsislive@gmail.com](mailto:sportsislive@gmail.com)*

В настоящее время общепризнано, что дефицит ряда биологически активных веществ в организме человека может привести к развитию различных хронических неинфекционных заболеваний (сахарный диабет 2 типа, сердечно-сосудистые заболевания, онкология и нейродегенеративные заболевания) [1]. Цель данного исследования заключалась в разработке водорастворимой и наноразмерной системы пероральной доставки комбинации гидрофобных и гидрофильных нутрицевтиков, т.е. веществ, обладающих как питательной, так и фармацевтической ценностью, в их достаточном количестве для профилактического и оздоровительного эффекта. Прежде всего, для достижения этой цели мы использовали липосомы фосфатидилхолина (ФХ) для одновременного инкапсулирования гидрофобных (длинноцепочечные омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) из рыбьего жира, витамин Д3, эфирное масло гвоздики) и гидрофильных (гамма-аминомасляная кислота (ГАМК)) нутрицевтиков в гидрофобный бислой и в центральную гидрофильную часть липосом, соответственно.

Эффективность инкапсулирования гидрофобных нутрицевтиков в липосомах ФХ достигала более 80 %, а ГАМК – 50 %. В дополнение к этому электростатический комплекс изолята сывороточных белков молока (ИСБ) и хитозана обеспечил эффективную инкапсуляцию (до 80%) липосом, придав им как 100% растворимость, так и стабильность при длительном хранении, а также контролируемую биодоступность в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ), изученную в соответствии с международным протоколом *in vitro* [2]. Был проанализирован вклад как структуры, так и различных межмолекулярных взаимодействий в функциональность описанных биополимерных систем доставки.

Результаты данной работы указывают на высокую эффективность стратегии биополимерного инкапсулирования липосомальной формы комбинации как гидрофобных, так и гидрофильных нутрицевтиков, которая заключается в обеспечении их требуемой функциональности: (а) растворимости в водной среде (наноразмерность; высокий дзета-потенциал (20 mV); взаимодействие с желчными солями кишечника); (б) защиты от окислительной деградации (формирование частиц высокой плотности, что затрудняет диффузионное проникновение кислорода воздуха к ПНЖК; антиоксидантные свойства ИСБ, покрывающего липосомальный бислой); (в) контролируемой биодоступности в ЖКТ (дополнительное покрытие хитозаном комплекса ИСБ-липосомы).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-16-00085, <https://rscf.ru/project/21-16-00085/>. Авторы благодарят Lipoid GmbH за бесплатный образец фосфатидилхолина. Авторы также выражают благодарность за исследование ТЭМ, проведенное в ЦКП УНО «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ (уникальное оборудование «Трехмерная электронная микроскопия и спектроскопия») и ЦКП ИБХФ РАН за измерение дзета-потенциала.*

### **Литература**

1. Patel, A., Desai, S.-S., Mane, V.-K., Enman, J., Rova, U., Christakopoulos, P., Matsakas, L. Futuristic food fortification with a balanced ratio of dietary  $\omega$ -3/ $\omega$ -6 omega fatty acids for the prevention of lifestyle diseases // Trends in Food Science & Technology. 2022. Vol. 120. P. 140-153.
2. Brodkorb A. et al. INFOGEST static *in vitro* simulation of gastrointestinal food digestion // Nature protocols. 2019. Vol. 14. № 4. P. 991-1014.





**Синтез термопластичных полиэфиримидов  
на основе изомеров бисфенолдифталевого ангидрида**  
**Чистякова Д.А.<sup>1,2</sup>, Баклагин В.Л.<sup>3</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

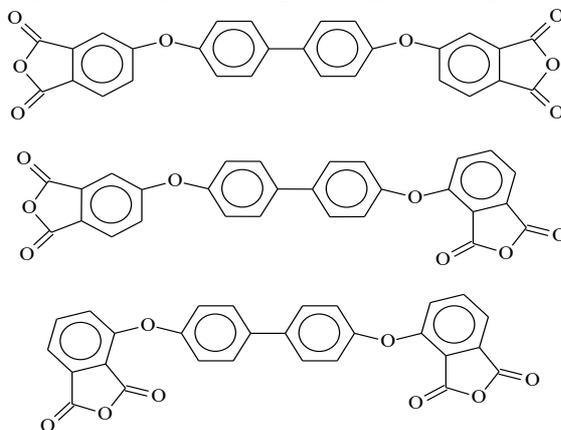
<sup>1</sup>*Московский технологический университет, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*

*E-mail: [d.chistyakova1352@yandex.ru](mailto:d.chistyakova1352@yandex.ru)*

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокая тепло- и термостойкость, превосходные физико-механические свойства в широком диапазоне температур, радиационная и химическая стойкость, хорошие полупроводниковые и газоразделительные свойства. Все эти свойства, а также растворимость и термопластичность зависят от структуры мономерного звена. Целью представленной работы является исследование влияния расположения ангидридного цикла в структуре диангирида на свойства полученных на его основе ПИ. Для этой цели были синтезированы три изомера бисфенолдифталевого ангидрида:



Для подтверждения структуры диангидридов методом  $^1\text{H}$ ЯМР синтезированы модельные соединения – диимиды на основе изомерных диангидридов и *m*-толуидина.

На основе изомеров диангидридов и различных диаминов синтезированы три серии полиэфиримидов (ПЭИ). Синтез осуществляли высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты [1]. Продемонстрировано влияние изомеризации звена ПЭИ на их термические свойства и растворимость.

#### **Литература**

1. Kuznetsov A.A., Tsegelskaya Y.A. Synthesis of Polyimides in the Melt of Benzoic Acid.//Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects, IntechOpen, 2020. P. 43-64.



## Контролируемый синтез сополимеров на основе полилактида и синтетических полимеров

Чичаров А.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: [aleksandr.tchicharov@yandex.ru](mailto:aleksandr.tchicharov@yandex.ru)

Полимеры из возобновляемых ресурсов все чаще используются в области медицины, но многие их физико-механические свойства уступают синтетическим полимерам. Компенсировать этот недостаток возможно сополимеризацией лактида с виниловыми мономерами [1]. Однако их статистическая сополимеризация не представляется возможным, поскольку вовлечение в процесс полимеризации требует различных иницирующих систем. Решением проблемы в проекте выступает использование агента обратимой передачи цепи - 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановой кислоты (CDTPA), содержащей группу, способную принимать участие в радикальных процессах (как и виниловые мономеры), и функциональную группу, способную присоединять цепь полилактида. Использование CDTPA позволит получать блок-сополимеры лактида и виниловых мономеров с хорошими физико-механическими свойствами.

Целью данной работы является получение блок-сополимеров на основе полилактида и виниловых мономеров (ТБМА, ТБА, МАК, ММА, МА) сочетанием методов ОПЦ-полимеризации и полимеризации с раскрытием цикла.

В ходе работы получена серия образцов полилактида с использованием в качестве инициатора спиртов различного строения. Дальнейшая их модификация CDTPA позволила получить полимерный ОПЦ-агент и использовать его в радикальной полимеризации ряда (мет)акрилатов по механизму обратимой деактивации цепи. Так была получена серия блок-сополимеров, подтвержден контролируемый характер протекания процесса. Для примера на Рис. 1. представлены кривые молекулярно-массового распределения блок-сополимеров ПЛА-б-ПММА, полученных в присутствии ПЛА-CDTPA.

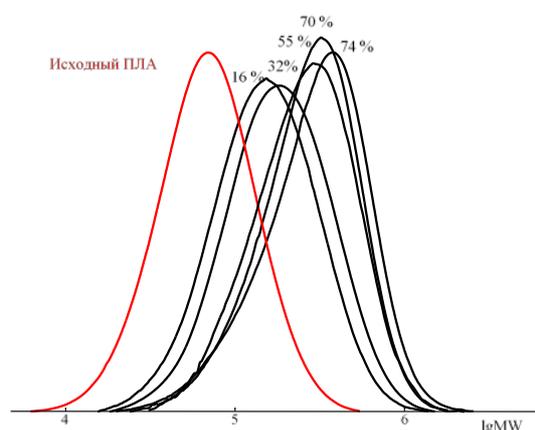


Рис. 1. Нормированные на единичную площадь ММР-кривые сополимеров ПЛА-б-ПММА, полученных при полимеризации ММА в присутствии полимерного агента

### Литература

1. Smith, Patrizia & Boyes, Stephen. Smith, P. P., & Boyes, S. G. Synthesis of amphiphilic block copolymers via ring opening polymerization and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. Journal of Polymer Science. doi:10.1002/pol.20200719 // Journal of Polymer Science. 2020. 1-16.



## Синтез и свойства сополимеров с электроакцепторными группами на основе трифениламина

Чуйко И.А.

Аспирант, 2 год обучения

Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, Москва, Россия

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

Дырочно-транспортные материалы являются важными компонентами устройств органической электроники и фотоники. Исследователи разработали широкий спектр органических дырочно-транспортных материалов на основе производных трифениламина (ТФА) [1]. Среди них много внимания уделяется полимерам [2]. По сравнению с низкомолекулярными соединениями полимеры на основе ТФА обладают лучшей термической стабильностью, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами и улучшенной адгезией к подложке.

Оптоэлектронные свойства сопряженных полимеров можно эффективно регулировать за счет внутримолекулярного переноса заряда посредством донорно-акцепторных (Д-А) взаимодействий [3, 4]. Такой подход позволяет изменять область поглощения света, варьировать энергию уровней ВЗМО и НСМО, уменьшать ширину запрещенной зоны дырочно-транспортных материалов. Известно много примеров Д-А сополимеров на основе трифениламина, однако такие соединения, как правило, получают путем реакций кросс-сочетания с использованием дорогих катализаторов [4]. Получение сополимеров на основе ТФА наиболее простым способом синтеза, окислительной полимеризацией [5], в литературе встречается довольно редко и является малоизученным процессом.

В данной работе методом окислительной полимеризации с  $\text{FeCl}_3$  были получены Д-А сополимеры на основе ТФА. Исследованы молекулярно-массовые характеристики полимеров. Представлены результаты исследования их оптических, электрохимических и термических свойств. Проведен сравнительный анализ свойств сополимеров с их ближайшими аналогами – гомополимерами.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы Лупоносову Ю.Н.

### Литература

1. Farokhi A., Shahroosvand H., Monache G.D., Pilkington M., Nazeeruddin M.K. The evolution of triphenylamine hole transport materials for efficient perovskite solar cells // Chem. Soc. Rev. 2022. Vol. 51. P. 5974-6064.
2. Xie Y.-M., Yao Q., Xue Q., Zeng Z., Niu T., Zhou Y., Zhuo M.-P., Tsang S.-W., Yip H.-L., Cao Y. Subtle side chain modification of triphenylamine-based polymer hole-transport layer materials produces efficient and stable inverted perovskite solar cells // Interdiscipl. Mater. 2022. Vol. 1. P. 281-293.
3. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Chuyko I.A., Peregudova S.M., Ponomarenko S.A. Highly electrochemically and thermally stable donor-acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization // New J. Chem. 2022. Vol. 46. P. 12311.
4. Wenyuan W., Hongjin C., Gang Z., Rui Z., Jian L. Synthesis and Properties of Donor-Acceptor Type Electrochromic Materials Based on Triphenylamine and Quinoxaline // Chin. J. of Org. Chem. 2020. Vol. 40 (8). P. 2513-2519.
5. Neo W. T., Ye Q., Chua M. H., Zhu Q., Xu J. Solution-Processable Copolymers Based on Triphenylamine and 3,4-Ethylenedioxythiophene: Facile Synthesis and Multielectrochromism // Macromol. Rapid Commun. 2020. P. 2000156.



## Одностадийный каталитический синтез прозрачных полиимидов в 1,2-дихлорбензоле

Шалыпина В.С., Нестеренко В.А.

Студент 1 курс магистратуры

Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Волгоград, Россия

e-mail: [oned98@gmail.com](mailto:oned98@gmail.com)

Благодаря сочетанию хороших термических, электрических и физико-механических свойств полиимидные материалы нашли широкое применение в различных областях техники. Одним из перспективных направлений применения полиимидных материалов на сегодняшний день является гибкая органическая электроника нового поколения, в связи с этим поиск новых мономерных структур и совершенствование условий синтеза полиимидов является актуальной задачей [1].

В работе исследованы особенности каталитического синтеза полиимидов методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе 1,2-дихлорбензола. В качестве диангида использовали (4,4'(Гексафторизопропилиден) дифталевый ангидрид (6FDA) и диамин 2,2'-бис(трифторметил)бензидина (TFMB).

Реакцию проводили по следующей схеме:

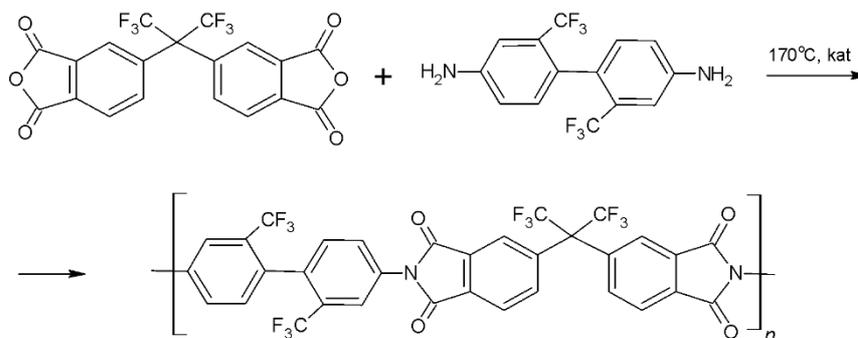


Схема 1. Синтез полиимида

Гексафторизопропилиденовые и трифторметильные группы при включении в основные цепи полимера позволяют получить материалы с достаточно хорошей растворимостью в широком спектре органических растворителей, а также использования фторметильных групп позволяет получать бесцветные прозрачные полиимиды, за счет уменьшения образования комплексов с переносом зарядов [2].

Для улучшения условий синтеза и свойств полученных полимеров использовали катализатор изохинолин, а в качестве растворителей смесь 1,2-дихлорбензол: толуол в соотношении 80 : 20 соответственно. Такая система является подходящей для получения полиимидов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Данные полимеры обладают повышенной растворимостью, высокой прозрачностью и низкой диэлектрической проницаемостью, что позволяет расширить области их применения.

### Литература

1. С. Simone, E. Vaccaro, D. Scola, The Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Aromatic Polyimides, *J. Fluor. Chem.*, 224 (2019), p. 100–112.
2. S. H. Min, B. Kang, Y. S. Shin, Transparent and Colorless Polyimides Containing Multiple Trifluoromethyl Groups as Gate Insulators for Flexible Organic Transistors with Superior Electrical, *237* (2021), p. 70-74



**Синтез ароматических полиимидов на основе 3,4'-оксидианилина методом одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты и их применение в качестве мембранных материалов для первапорации**  
**Шамсутдинова Р.Н.<sup>1,2</sup>, Монахова К.З.<sup>2</sup>, Солдатова А.Е.<sup>2</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>, Куркин Т.С.<sup>1</sup>, Ханин Д.А.<sup>3</sup>, Бурть Е.С.<sup>4</sup>, Плиско Т.В.<sup>4</sup>, Кузнецов А.А.<sup>2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup> *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА  
Российского технологического университета, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*

<sup>4</sup> *Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь*

*E-mail: [89209301573@yandex.ru](mailto:89209301573@yandex.ru)*

С использованием оригинального метода одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты синтезирован ряд ароматических полиимидов на основе асимметричного диамина 3,4'-оксидианилина и различных диангидридов тетракарбоновых кислот как с «жесткой», так и с «гибкой» структурой [1,2].

Синтезированные полиимиды исследовали с помощью ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (GPC), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), термогравиметрического анализа (TGA), термомеханического анализа (ТМА) и широкоугольного рентгеновского анализа рассеяния (WAXS). Установлено, что синтезированные полиимиды в зависимости от используемого диангидрида характеризуются различной растворимостью в органических растворителях и расплаве бензойной кислоты, молекулярной массой, температурой стеклования (T<sub>с</sub>) от 198 до 270 °С, аморфной или полукристаллической структурой со степенью кристалличности от 41 до 52 %.

Влияние химической структуры диангидрида на характеристики полиимидов при первапорационной дегидратации азеотропного раствора изопропанола было исследовано и сравнено с коммерчески доступным полиэфиримидом Ultem 1000™. Структура мембраны была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что полиимид на основе диангидрида А и 3,4'-оксидианилина является наиболее эффективным для разделения смеси 88 мас.% изопропанола/12 мас.% воды по сравнению с полиимидом на основе 4,4'-(гексафторизопропилидена) дифталевого ангидрида и полиэфиримидом Ultem 1000™.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х21РМ-058.*

#### **Литература**

1. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium //High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.
2. Soldatova A. E. et al. Synthesis of Aromatic Polyimides Based on 3, 4'-Oxydianiline by One-Pot Polycondensation in Molten Benzoic Acid and Their Application as Membrane Materials for Pervaporation //Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 19. – С. 6845.



**Синтез и самосборка в растворах привитых сополимеров полилактида и крахмала****Шефер А.В., Мачалкин Д.Д., Грядина Р.Ф., Беркович А.К.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, кафедра Высокомолекулярных соединений, Москва, Россия**E-mail: [shefer.alex2011@gmail.com](mailto:shefer.alex2011@gmail.com)*

Типичные полимерные наноносители, которые обычно используются при внутривенном введении, включают конъюгаты, мицеллы, комплексы и везикулы. Мицеллы из биосовместимых амфифильных полимеров, которые способны к самосборке, очень часто используются в области наномедицины благодаря их специфической структуре. Сердцевина мицелл может служить резервуаром для загрузки необходимых лекарственных агентов, в то время как гидрофильная оболочечная поверхность будет способствовать коллоидной стабильности и формированию внутреннего эффекта невидимости. Наноносители для введения в организм могут быть двух видов: мицеллы и везикулы. Мицеллы вида гидрофобное ядро – гидрофильная оболочка, везикулы же вида гидрофильное ядро – гидрофобная прослойка – гидрофильная оболочка. Использование везикул с гидрофильным ядром позволяет загрузить в них лекарственные агенты или вспомогательные вещества, которые растворимы в воде, в отличие от мицелл с гидрофобным ядром, куда могут быть загружены только маслорастворимые вещества. В целом, полимерные материалы, используемые для конструирования мицелл, должны быть биоразлагаемыми, поскольку неразлагаемые полимеры могут накапливаться внутри тканей или органов человека и приводить к определенной токсичности.

Одним из перспективных полимеров для использования в качестве гидрофобной части является полилактид. Он биосовместимый, биоразлагаемый и относительно недорогой. В качестве гидрофильной части нами предлагается использовать крахмал, как природных полисахарид, полностью биосовместимый и перерабатываемый в организме.

Целью работы было получение биоразлагаемых полимерных мицелл на основе сополимеров крахмала и полилактида.

Для реализации поставленных целей были рассмотрены различные подходы к получению привитых сополимеров на основе. Полученные сополимеры были исследованы и охарактеризованы методами ЯМР, ИК и ДСК. Также было изучено поведение данных сополимеров в растворе. Избирательным осаждением из общего растворителя были получены частицы и сделаны выводы о самоорганизации привитых сополимеров.



**Биологически активные нано- и микрочастицы аспарагината хитозана:  
получение, свойства и применение****Шипенко К.М.<sup>1</sup>, Петрова Е.Ю.<sup>1</sup>, Луговицкая Т.Н.<sup>2</sup>, Шиповская А.Б.<sup>1</sup>***Студентка, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия*<sup>2</sup>*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина», Институт новых материалов и технологий, Екатеринбург, Россия**E-mail: [kshipenok@gmail.com](mailto:kshipenok@gmail.com)*

Нано- и микрочастицы хитозана перспективны в медико-биологических приложениях для создания рН-чувствительных тест-систем контролируемого транспорта лекарств, носителей контрастирующих агентов и др. Поскольку традиционные способы получения нано- и микрочастиц хитозана многостадийны, требуют дорогостоящего оборудования, зачастую предполагают использование сшивающих реагентов, приводящих к образованию токсичных побочных веществ, а конечный продукт проявляет лишь биотолерантность, необходимы новые подходы к формированию нано(микро)частиц хитозана с собственной биологической активностью.

В настоящей работе методами кондуктометрии, потенциометрии, вискозиметрии, статического рассеяния света, ИК, ЯМР и диэлектрической спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии изучено растворение хитозана (200 кДа) в водном растворе *L*-аспарагиновой кислоты (*L*-AspA), физико-химические свойства и структурные особенности образующейся при этом солевой формы полимера. Показано, что аспарагинат хитозана является водорастворимым гидратированным полиморфом, в водной среде проявляет свойства катионного полиэлектролита с эффективным радиусом макромолекулярного клубка 60–75 нм и частично компенсированным зарядом. Обнаружено, что удельная проводимость, диэлектрическая проницаемость, вязкость и рН системы хитозан + *L*-AspA + вода изменяются во времени после приготовления. Нестабильность обусловлена эффектами ассоциации противоионов с поликатионом с образованием ионных пар, мультиплетных структур и их последующей агрегацией. В результате в системе после хранения в течение ~24 ч образуются изометричные наночастицы (40–90 нм), в течение ~48 ч – анизодиаметричные микрочастицы (0.6–1.4 мкм), а через 72–96 ч наблюдается выпадение осадка [1, 2]. Состав осажденной фазы представлен водонерастворимой солевой формой хитозана с развитой системой Н-связей и высокой степенью кристалличности. Разработаны подходы к получению агрегативно-стабильных дисперсий нано- и микрочастиц аспарагината хитозана путем формирования на их поверхности полисилоксановой оболочки в процессе конденсации фармакологически активного тетраглицеролата кремния. Биотестирование нано(микро)частиц хитозана выявило их высокую гемо- и биосовместимость, способность ускорять пролиферативную активность культур эпителиальных и эпителиоподобных клеток, а также высокую ростовую и биостимулирующую способность в отношении тест-семян и тест-растений [3].

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00320, <https://rscf.ru/project/22-23-00320/>*

**Литература**

1. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Shipenok X.M. Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles // Carbohydr. Polym. 2022. Vol. 277. 118773.
2. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shipenok X.M. Kinetic instability of a chitosan – aspartic acid – water system as a method for obtaining nano- and microparticles // Chimica Techno Acta. 2021. Vol. 8. No. 4. 20218405.
3. Шипенко К.М., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. Биостимулятор роста растений из аспарагината хитозана. Патент №2782614 РФ. МПК А01N 25/00. Заявл. 13.12.2021. Оpubл. 31.10.2022. Бюл. №31.





## Синтез наночастиц $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в пористой матрице полиэтилена

*Шумилин Р.Е.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Москва, Россия*

*E-mail: [rus.shumilin.2002@mail.ru](mailto:rus.shumilin.2002@mail.ru)*

Разработка новых методов получения стабильных наночастиц представляется актуальной задачей, поскольку даёт возможность получить материалы, обладающими характеристиками, отличными от свойств макрообъектов. В основе одного из подходов получения наноматериалов лежит проведение синтеза требуемой фазы в наноразмерных объемах, например мицеллах, эмульсиях, порах и т.д.

В настоящей работе синтез наночастиц оксида железа(III) проводили в полимерных пленках, пористую структуру которых формировали по механизму крейзинга. Это явление представляет собой процесс перехода стеклообразных аморфных и частично кристаллических полимеров в высокодисперсное ориентированное состояние при их одноосном деформировании в адсорбционно-активных средах. В результате этого формируется система взаимопроникающих пор размером 10–30 нм, в объеме которых можно проводить синтез неорганических веществ, используя различные химические реакции. Целью данной работы является исследование особенностей синтеза наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пористой матрице полиэтилена и свойств полученных наноматериалов.

Пористую структуру в пленке полиэтилена высокой плотности формировали путем ее растяжения в среде н-гептана до степени деформации 200 %. На первой стадии, используя метод противоточной диффузии, проводили синтез гидроксида железа по реакции между водными растворами хлорида железа(III) (0.5 М) и аммиака (0.2 М) непосредственно в объеме пор полимера. В результате были получены нанокомпозиты с однородным распределением частиц наполнителя диаметром 30–50 нм. На второй стадии полученные композиты нагревали до 600 °С в атмосфере воздуха. После выгорания полиэтилена остаток представлял собой хрупкую пористую пластину  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  темно-коричневого цвета, состоящую из частично спекшихся наночастиц размером 10–60 нм и размером пор 30–80 нм.

Изучение полученных наноматериалов методом мёссбауэровской спектроскопии показало, что в зависимости от размера частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вид спектров изменялся от искаженного секстета (наиболее крупные частицы) до дублета с признаками магнитной структуры (наиболее мелкие частицы). При этом запись спектров для этих образцов в магнитном поле или при температуре жидкого азота приводила к улучшению разрешения секстетов и более узким линиям.

Уменьшение размера частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  также привело к изменению их магнитных свойств. Было обнаружено, что полученные нанопористые материалы проявляют нехарактерные магнитные свойства – они притягиваются к магниту. При этом порошок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученный при объемном осаждении, таких магнитных свойств не проявляет.





## Закономерности восстановления тетрахлораурата блок-сополимерами тирозина и этиленоксида

*Якимов Н.П., Дец Е.А., Мелик-Нубаров Н.С.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [nikolai.iakimov@chemistry.msu.ru](mailto:nikolai.iakimov@chemistry.msu.ru)*

Наночастицы золота находят множество приложений благодаря своим необычным оптическим свойствам. В настоящее время разработано множество способов синтезировать золотые наночастицы с заданной формой и размером. Обычно золотые наночастицы получают в ходе реакции золотохлористоводородной кислоты с восстановителем в присутствии стабилизатора. При этом увеличение концентрации стабилизатора всегда приводит к уменьшению размера золотых наночастиц. Если ввести  $\text{HAuCl}_4$  в реакцию с веществом, проявляющим свойства восстановителя и стабилизатора, эта закономерность может нарушаться. В данной работе мы исследовали одну из таких систем, в которой в качестве восстановителя и стабилизатора выступали блок-сополимеры тирозина и этиленоксида. Политирозиновый блок непосредственно участвовал в реакции с  $\text{HAuCl}_4$ , а полиэтиленоксидный блок обеспечивал стабилизацию полученных композитов в воде. Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании особенностей протекания реакции восстановления золотохлористоводородной кислоты в водных дисперсиях блок-сополимеров тирозина и этиленоксида.

На первом этапе работы в ходе полимеризации с раскрытием цикла N-карбоксииангирида тирозина, инициированной аминопроизводным полиэтиленоксида, нами были синтезированы три блок-сополимера, содержащие полиэтиленоксидный блок одинаковой длины (43 звена) и политирозиновые блоки разной длины (6, 17, 67 звеньев).

Для проведения реакции сополимеры диспергировали в воде путем 50-кратного разбавления водой растворов сополимеров в ДМФА. В результате получали водные растворы полимеров с одинаковой концентрацией тирозиновых звеньев (10 мМ). Добавление к этим растворам  $\text{HAuCl}_4$  (6,6 мМ, 2,2 мМ, 0,67 мМ) приводило к образованию золотых наночастиц. Реакцию проводили 8 часов, после чего образцы диализовали и лиофилизировали. Мы показали, что взаимодействие  $\text{HAuCl}_4$  с блок-сополимерами протекает в две стадии: быстрое комплексообразование  $\text{HAuCl}_4$  с частицами полимера, медленное восстановление  $\text{HAuCl}_4$ . Нами были изучены кинетика и стехиометрия реакции, которая соответствовала соотношению тирозин/ $\text{HAuCl}_4$  – 1/3.

Оказалось, что при проведении реакции с избытком  $\text{HAuCl}_4$  образуются частицы с размером порядка 10 нм, в случае добавления недостатка  $\text{HAuCl}_4$  размер наночастиц сильно увеличивается (около 30 нм). Полученная закономерность вызвана кинетическими особенностями протекания реакции восстановления тетрахлораурата в мицеллах блок-сополимеров. Кроме того, было установлено, что эффективность восстановления  $\text{HAuCl}_4$  уменьшается с ростом длины политирозинового блока, что, вероятно, связано с различной формой исходных полимерных агрегатов. Нами была исследована кинетическая активность полученных композитов в модельной реакции восстановления п-нитрофенола боргидридом натрия. Композиты показали высокую каталитическую активность.

Таким образом, мы впервые показали возможность образования золотых наночастиц в реакции  $\text{HAuCl}_4$  с блок-сополимерами этиленоксида и тирозина, а также установили зависимость свойств получаемых частиц не только от концентрации реагентов, но и от состава блок-сополимеров, участвующих в реакции. Была продемонстрирована высокая каталитическая активность получаемых композитов.

*Работа поддержана грантом РФФ №23-23-00119.*





## Элементный анализ альгинатных микросфер для оценки их сорбционных свойств

Янушевская Я.С., Хаир Т.

Студент 2 курса

Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

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

Известно, что природные полисахариды, содержащие карбоксильные, гидроксильные и другие активные функциональные группы, реагирующие с тяжелыми металлами посредством ионного обмена, могут быть использованы для адсорбции тяжелых металлов. Однако, гораздо более эффективными сорбентами тяжелых металлов и токсичных органических соединений являются не растворы и гидрогели природных полисахаридов, а приготовленные на их основе металл-полисахаридные микросферы. При желировании альгината натрия различными двухвалентными ионами наблюдается комплексообразование, приводящее к различиям в составе и микроструктуре гелей. В данной работе исследованы особенности ассоциации альгинатных цепей и оценка сорбционных способностей гидрогелей, сшитых двухвалентными щелочноземельными металлами ( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ), путем изучения элементного состава стенок металл-альгинатных микросфер и его особенностей, связанных с применением конкретных сшивающих катионов. Использовались методы электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (аналитический метод элементного анализа вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра). При исследовании вещества в электронных микроскопах атомы исследуемого образца могут быть возбуждены с помощью пучка электронов, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе лиофильно высушенных микросфер альгинатов металлов.

Показано, что в металл-альгинатных гидрогелях среднее число катионов щелочноземельных металлов  $Me^{2+}$  в расчете на блок  $C_{12}$ , которое при полном связывании теоретически должно быть равно 1, оказалось меньшим этого числа, составляя от 0.3–0.35 для кальция до 0.65–0.7 для стронция. Этот факт указывает на электростатическое связывание щелочноземельных катионов с альгинатными цепями. Следствием относительно слабого электростатического взаимодействия является разная степень комплексообразования указанных катионов с альгинатными блоками различных типов (GG, MM, GM), что проявляется в наличии определенного количества незанятых мест в структуре из соединенных альгинатных димеров. Использование расчетных методов комбинаторики позволило рассчитать вероятности возникновения при гелеобразовании ячеек из альгинатных блоков различных типов, появляющихся при ассоциации альгинатных цепей с соотношением звеньев  $M/G = 1.5$ . Показано, что часть из них не может быть занята катионами щелочноземельных металлов. Наличием свободных ячеек в образовавшихся структурах объяснены возможности для поглощения из окружающей среды катионов тяжелых металлов, что дополнительно способствует упрочнению структуры гидрогелей [1]. Сделан вывод о том, что на основе альгината кальция могут быть получены наиболее эффективные с точки зрения сорбционных способностей материалы для их применения в природоохранных технологиях.

### Литература

1. Kong, C., Zhao, X., Li, Y., Yang, S., Chen, Y. M., & Yang, Z. (2020). Ion-Induced Synthesis of Alginate Fibroid Hydrogel for Heavy Metal Ions Removal. *Frontiers in Chemistry*, 7, 905.





## Строение и свойства комплексов бутадиен-стирольных латексных частиц с противоположно заряженными липосомами

**Яценко И.В.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [igor.yatsenko.2004@mail.ru](mailto:igor.yatsenko.2004@mail.ru)*

В последние годы активно развиваются исследования, связанные с проблемой накопления и распространения микропластика. Микропластик представляет собой полимерные частицы, размер которых не превышает 5 мм. Главная опасность микропластика заключается в его способности к переносу токсичных веществ и бактерий, в том числе патогенных. Частицы нанометрового размера могут способствовать образованию дефектов в мембране клеток организмов, в которые попал микропластик. Основные работы по данной тематике сводятся к определению содержания микропластика в Мировом океане и речных водах, а также в донных отложениях, анализу его состава. При этом в большинстве работ речь идет о частицах, размер которых лежит в диапазоне от 100 мкм до 5 мм. Это связано с тем, что отбор проб пластика нанометрового размера представляет сложную экспериментальную задачу. В то же время оценка влияния частиц пластика нанометрового размера на клеточные мембраны представляется чрезвычайно важной задачей, которая на данный момент остается практически неизученной. В данной работе в качестве модели полимерных частиц нанометрового размера использованы латексные частицы, а в качестве простой и удобной модели клеточной мембраны — бислоиные липидные везикулы (липосомы).

Целью работы являлось исследование взаимодействия отрицательно заряженных бутадиен-стирольных латексных частиц размера  $165 \pm 5$  нм с малыми мономеллярными электронейтральными и катионными липосомами, размер которых лежал в интервале от 50 до 95 нм. Латексные частицы были получены эмульсионной полимеризацией бутадиена, стирола и акриловой кислоты и охарактеризованы методами динамического светорассеяния, лазерного микроэлектрофореза и просвечивающей электронной микроскопии. С помощью кондуктометрического титрования была проведена оценка количества отрицательно заряженных групп на поверхности частиц латекса.

Электронейтральные липосомы формировали из фосфатидилхолина, катионные — из фосфатидилхолина и дилаурилдиметиламмония бромида. Методами микроэлектрофореза и динамического светорассеяния установлено, что оба типа липосом взаимодействуют с частицами латекса. Методом кондуктометрии исследована целостность липидного бислоя в контакте с латексными частицами. Взаимодействие катионных липосом с частицами латекса сопровождалось изменением их поверхностного заряда, а также агрегацией, но не вызывало образования дефектов в липидном бислое. Контакт являлся обратимым: увеличение ионной силы до 0.4М приводило к диссоциации комплекса и восстановлению размера частиц до значений размера исходного латекса. Контакт электронейтральных липосом с латексными частицами сопровождался незначительным изменением размера частиц и также не приводил к образованию дефектов мембране. Взаимодействие также являлось обратимым: увеличение ионной силы сопровождалось диссоциацией комплекса.

Полученные результаты следует учитывать при описании взаимодействия нанометровых полимерных частиц с клеточными мембранами.





## The study of rheological behavior of pectin solutions

*Afanasyeva M.A.<sup>1</sup>, Lazdina M.Yu.<sup>2</sup>*

*Postgraduate student, 1 year of study*

<sup>1</sup>*Ufa University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Ufa, Russia*

<sup>2</sup>*Ufa University of Science and Technology, Faculty of Philology, Ufa, Russia*

*E-mail: [flash.superheroi@mail.ru](mailto:flash.superheroi@mail.ru)*

Polymer solutions and melts are characterized by complex rheological behavior. They obey Newton's flow law, in which there is a direct proportionality between the shear stress  $\tau$  and the shear rate, only in the region of large dilutions and small molecular weights. The proportionality coefficient  $h$  in this equation is called "viscosity". For Newtonian fluids, viscosity is a constant value that characterizes how a given fluid resists flow. The viscosity of polymer liquids depends on many factors: the chemical nature of the polymer, the degree of macromolecules branching, the value of molecular weight and polydispersity coefficient, the degree of intermolecular interaction, polymer concentration etc. However, in some cases, the viscosity of polymer systems depends on the stress and shear rate.

Thus, when the polymer concentration in solution or the molecular weight values increase, polymer solutions or melts demonstrate non-Newtonian behavior due to the variability of viscosity values. They usually behave like pseudoplastic liquids, the viscosity of which decreases with increasing shear rate. The decrease in viscosity with an increase in the shear rate is mainly due to the orientation of macromolecules in the direction of flow and the unraveling of macromolecules with an increase in the shear rate.

Experimental determination of rheological properties of polymer liquids obtained by using rotary viscometers (rheometers) in a wide range of shear rates is a difficult task. The problem lies in the fact that the range of shear rates that is realized during the processing or operation of polymer liquids is very large. For example, the deposition of small particles suspension of a medicinal substance in a polymer solution is carried out at a shear rate of about  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  s<sup>-1</sup>, and when this suspension is applied to the body –  $10^4$ - $10^5$  s<sup>-1</sup>. It turns out that when developing a liquid dosage form based on a polymer, it is necessary to understand the rheological behavior of the system in the range of shear rates from  $10^{-5}$  to  $10^5$  s<sup>-1</sup>. It is almost impossible to find a rheometer that works in such a wide range of shear rates. Meanwhile, having obtained experimental data on the dependence of the shear stress on the shear rate and accurately selecting the equation connecting these two parameters, it is possible to determine the degree of deviation of the system from Newton's law and calculate the viscosity values at such shear rates that are difficult to determine experimentally.

In this work, the natural polysaccharide pectin of citrus origin produced by SIGMA-ALDRICH with a galacturonic acid content of 74.0 % and a characteristic viscosity value determined at 25 °C equal to  $[\eta] = 5$  dl/g was selected as the object of research. Distilled water was used as a solvent, the choice of polymer was due to its wide application in the food industry, medicine and pharmacy. Rheological measurements of aqueous pectin solutions were carried out on a modular dynamic rheometer Haake Mars III at a temperature of  $20 \pm 1$  °C in the shear mode at shear rates from 0.01 to 10 s<sup>-1</sup>.

In the course of the study, concentration limits in which pectin solutions behave like Newtonian liquids, as pseudoplastic liquids and liquids with a yield point were established, and empirical rheological equations to approximate experimental data were chosen.



## Effect of annealing temperature on structure and orientation of extruded PVDF films

*Gerasimov D.I., Elyashevich G.K.*

*Post-graduate student, 2 year*

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Saint- Petersburg, Russia*

*E-mail: [dmitrygerasimov1997@gmail.com](mailto:dmitrygerasimov1997@gmail.com)*

The oriented films of polyvinylidene fluoride (PVDF) have been obtained by melt-extrusion technique (Fig.1) and subsequent annealing. Commercial grades PVDF (Kynar-720,  $M_w = 190000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_m = 172 \text{ }^\circ\text{C}$ ) were used for the samples preparation. Orientation degree of the melt at extrusion stage was characterized by melt draw ratio ( $\lambda$ ). The annealing was performed in isometric conditions (fixed ends of the samples). Crystalline structure of the extruded and annealed films was investigated by DSC and X-ray scattering experiments.

Table 1. Structure characteristics of the extruded PVDF films

Melt draw ratio, $\lambda$	Thickness, $\delta$ , $\mu\text{m}$	Degree of crystallinity, $\chi$ , %	Orientation factor, $f_c$	$\rho_a$ , $\text{g}/\text{cm}^3$
15	120	45.0	0.46	1.661
29	61	45.5	0.56	1.659
44	39	46.7	0.61	1.653
76	23	48.8	0.69	1.642

It is seen in the Table that the increasing of  $\lambda$  leads to some rise of crystallinity degree ( $\chi$ ) and a significant growth of the orientation factor. Density of all extruded films was  $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ . As a result, an increase in crystallinity is accompanied by a decrease in the density of the amorphous phase ( $\rho_a$ ). The extruded films were annealed, and the dependences of the structure characteristics on annealing temperature ( $T_{\text{ann}}$ ) were obtained (Fig.2). The annealed films had the higher crystallinity and orientation factor (0.8–0.9 for annealed films) than extruded ones.

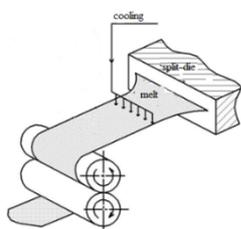


Fig.1. Melt-extrusion process of the polymer films preparation.

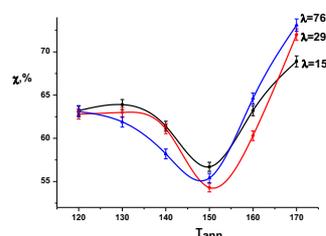


Fig.2. Dependence of crystallinity degree  $\chi$  on annealing temperature  $T_{\text{ann}}$ .

As seen at Fig.2, the dependence of crystallinity degree ( $\chi$ ) on  $T_{\text{ann}}$  has nonmonotonic path and demonstrates minimum at  $T_{\text{ann}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . As it was shown by DMA the mobility of chains in crystals of PVDF appears at  $140\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ . At the lower temperatures the chain mobility in amorphous phase increases with temperature and initiates disorientation of molecular chains on the surface of crystallites. As a result, the parts of chains pass from crystallites into the amorphous phase, and the degree of crystallinity decreases. At  $T_{\text{ann}} \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  the chains mobility in the crystallites makes it possible the structure rearrangement in the crystalline part and the significant growth of  $\chi$  due to involving of the chains from amorphous phase in the crystals.

The morphological rearrangements at annealing of PVDF films results in the formation of structures which differ greatly from the initial extruded ones. The analyses of the crystalline structure of the studied samples makes it possible to predict their behavior during further processing in order to obtain ready-to-use polymer products with desired functional properties.



## ПОДСЕКЦИЯ

---

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Рассматривает работы по следующим направлениям:

- химия и физическая химия поверхностных явлений,
- получение и свойства веществ и материалов в дисперсном состоянии,
- практическое применение дисперсных систем,
- методика исследования дисперсных систем.

**Жюри:**

Матвеевко Владимир Николаевич, *д.х.н., проф. (председатель)*

Карпушкин Евгений Александрович, *к.ф.-м.н., доц. (секретарь)*

Сергеев Владимир Глебович, *д.х.н., зав.каф.*

Скворцова Зоя Николаевна, *д.х.н., проф.*

Задымова Наталья Михайловна, *д.х.н., проф.*

Богданова Юлия Геннадиевна, *к.х.н., с.н.с.*

Заборова Ольга Владимировна, *к.х.н., с.н.с.*

Соболева Оксана Анатольевна, *к.х.н., доц.*

Породенко Елена Владимировна, *к.х.н., ст. преп.*





## Влияние стабилизатора и условий получения наночастиц золота на их каталитическую активность

*Александров Ю.Д.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [Aleksandrov-Yura@yandex.ru](mailto:Aleksandrov-Yura@yandex.ru)*

Золотые наночастицы активно используют в качестве катализатора. В работе исследовано влияние стабилизатора и условий получения наночастиц золота на их каталитическую активность. Наночастицы золота получали восстановлением золотохлористоводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ) цитратом натрия, глюкозой, полиэтиленимином (PEI) и боргидридом натрия.

Морфологию наночастиц Au исследовали методами электронной микроскопии, УФ спектроскопии [1] и динамического светорассеяния. По данным электронной микроскопии полученные наночастицы имели узкое распределение по размерам со средним диаметром 12 нм. Показано, что размеры, определенные различными методами, хорошо согласуются между собой.

Для определения каталитической активности использовали модельную реакцию восстановления пара-нитрофенола до пара-аминофенола боргидридом натрия в присутствии наночастиц золота [2]. В работе измерены значения констант скоростей каталитической реакции. В случае наночастиц, стабилизированных глюкозой и цитратом натрия, значения констант скоростей для модельной реакции имеют близкие значения. Наибольшую каталитическую активность показали наночастицы, полученные в присутствии PEI. Значение константы скорости в этом случае оказалось на порядок выше, чем для наночастиц, стабилизированных глюкозой или цитратом натрия.

В работе обсуждается влияние дзета потенциала наночастиц золота на их каталитическую активность в реакции восстановления пара-аминофенола боргидридом натрия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20144).*

### Литература

1. Hendel T. et al. In situ determination of colloidal gold concentrations with UV–Vis spectroscopy: limitations and perspectives // *Analytical chemistry*. – 2014. – Т. 86. – №. 22. – С. 11115-11124.
2. Strachan J. et al. 4-Nitrophenol reduction: probing the putative mechanism of the model reaction // *ACS Catalysis*. – 2020. – Т. 10. – №. 10. – С. 5516-5521.





**Дисперсные системы на основе гидролизованного полиакрилонитрила  
и одностенных углеродных нанотрубок в качестве связующих компонентов  
в аккумуляторных электродах**

**Ашарчук А.А., Кубарьков А.В., Сергеев В.Г.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [asharchuk.artem@mail.ru](mailto:asharchuk.artem@mail.ru)*

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы получили широкое распространение. При этом они имеют ряд недостатков, среди которых высокая стоимость изготовления и низкая экологичность. Разработка водорастворимых полимерных связующих для аккумуляторных электродов может служить одним из способов устранения данных недостатков, поскольку они обеспечивают возможность получения электродов без использования органических растворителей [1].

В данной работе получены аккумуляторные катоды для литий-ионных аккумуляторов на основе  $\text{LiFePO}_4$ , в качестве проводящего компонента использовали одностенные углеродные нанотрубки, в качестве связующего использовали водорастворимый гидролизованный полиакрилонитрил. Для достижения хороших показателей емкости и устойчивости при циклировании аккумуляторов важно получать устойчивые дисперсии проводящего компонента в электродной суспензии. Установлено, что устойчивые дисперсии с углеродными нанотрубками в водном растворе гидролизованного полиакрилонитрила образуются при  $\text{pH} \approx 5$ . На свойства получаемого электрода заметное влияние также оказывает кислота, используемая для понижения кислотности исходного раствора полимерного связующего. Частицы  $\text{LiFePO}_4$  и токосъемник более устойчивы в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , чем в  $\text{HCl}$ , что позволяет достигать больших значений удельной емкости. Еще одним важным параметром системы является структура поверхности токосъемника, поэтому было проведено сравнение свойств электродов, нанесенных на обычную алюминиевую фольгу и алюминиевую фольгу с углеродным покрытием.

В результате удалось добиться емкости электродов  $160 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что близко к теоретическому значению для  $\text{LiFePO}_4$  в  $170 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  [2]. Установлено, что электроды, приготовленные из растворов полимера с полностью диспергированными углеродными нанотрубками, имели большую емкость при высоких плотностях тока и более равномерное распределение углеродных нанотрубок в композите.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 17-73-30006-П.*

### **Литература**

1. Bresser D., Buchholz D., Moretti A., Varzi A., Passerini S. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers //Energy Environ. Sci. 2018. Vol. 11. P. 3096-3127.
2. Zhang Y., Huo Q., Du P., Wang L., Zhang A., Song Y., Lv Y., Li G. Advances in new cathode material  $\text{LiFePO}_4$  for lithium-ion batteries //Synth. Met. 2012. Vol. 162. P. 1315-1326.



**Наноэмульсии витамина Е: синтез, оптимизация, антиоксидантная активность****Гвозденко А.А., Блинов А.В., Голик А.Б., Колодкин М.А.***Студент 2 курса магистратуры**Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия**E-mail: [gvozdenko.1999a@gmail.com](mailto:gvozdenko.1999a@gmail.com)*

Витамин Е – группа биологически активных веществ: токоферолов и токотриенолов. Витамин Е имеет важное значение для организма человека: он проявляет антиоксидантную активность, влияет на свертываемость крови, помогая предупреждать образование тромбов, улучшает эластичность крупных и мелких сосудов и выработку сперматозоидов у мужчин, замедляет образование холестериновых бляшек [1, 2]. Учитывая, роль данного витамина перспективным является разработка и исследование биологически-активных добавок на его основе с повышенной биологической доступностью, в частности, наноформ. Таким образом, целью данного исследования является синтез наноэмульсии витамина Е и исследование антиоксидантных свойств продуктов питания на ее основе.

Для синтеза наноэмульсии витамина Е смешивали витамин Е и Twin 80 на магнитной мешалке при 500 об/мин в течение 10 минут, затем в полученную дисперсную систему добавляли дистиллированную воду и перемешивали с помощью диспергатора.

На первом этапе проводили исследование влияния параметров синтеза на размер мицелл витамина Е. Размер мицелл исследовали методом динамического рассеяния света. Установлено, что значимое влияние на размер мицелл оказывает скорость перемешивания (с 210 до 44 нм). Для объяснения полученных данных проводили моделирование процесса синтеза наноэмульсий. При моделировании рассматривали изменение свободной энергии, форму и площадь поверхности мицеллы при вращательном движении в вязкой жидкости. Показано, что число Рейнольдса, но при увеличении скорости вращения увеличивается более, чем в 70 раз. С увеличением скорости вращения в тех же пределах число Вебера увеличивается почти на два порядка, а эксцентриситет деформированной мицеллы резко уменьшается и при больших скоростях становится мнимой величиной. В связи с этим можно сделать вывод о росте неустойчивости мицеллы с ростом скорости и ее самопроизвольного дробления при больших скоростях вращения.

На следующем этапе получали молочные напитки обогащенные наноэмульсией витамина Е. Анализ антиоксидантной активности обогащенного молочного напитка проводили методом АБТС, где в качестве стандарта использовали раствор троллокса с концентрацией 1 мМ. Анализ полученных данных показал, что антиоксидантная активность молочного напитка, обогащенного наноэмульсией витамина Е, составляет 0.327 мМ троллокса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-478.2022.5).*

**Литература**

1. Violi F. et al. Interventional study with vitamin E in cardiovascular disease and meta-analysis // Free Radical Biology and Medicine. – 2022. – Т. 178. – С. 26-41.
2. Niki E. Lipid oxidation that is, and is not, inhibited by vitamin E: Consideration about physiological functions of vitamin E // Free Radical Biology and Medicine. – 2021. – Т. 176. – С. 1-15.
3. Ghafarizadeh A. A. et al. The effect of vitamin E on sperm motility and viability in asthenoteratozoospermic men: In vitro study // Andrologia. – 2021. – Т. 53. – №. 1. – С. e13891.



**Зеленый синтез наночастиц серебра в водных экстрактах листьев дуба****Гешко В.В, Хижняк С.Д.**

Студент, 5 курс специалитета

Тверской Государственный Университет, химико-технологический факультет,  
Тверь, РоссияE-mail: [ghost.knowed@gmail.com](mailto:ghost.knowed@gmail.com)

Наночастицы серебра, синтезированные в экстрактах растений, обладают функционализированной поверхностью, которая может содержать органические лиганды, белки, полисахариды, многоатомные спирты, дубильные вещества. Присутствие этих биологических компонентов способствует повышению стабильности частиц и определяет область применения в фармакологии, биомедицине, очистке сточных вод и др. Целью данной работы является изучение зеленого синтеза наночастиц серебра (НЧАg) с использованием водных экстрактов листьев дуба с помощью УФ-видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Листья дуба были собраны в г. Твери в августе 2022 г., высушены, измельчены и на их основе получены водные экстракты. Для исследования образцы НЧАg синтезировали при различном соотношении объем водного экстракта/объем  $\text{AgNO}_3$  при комнатной температуре.

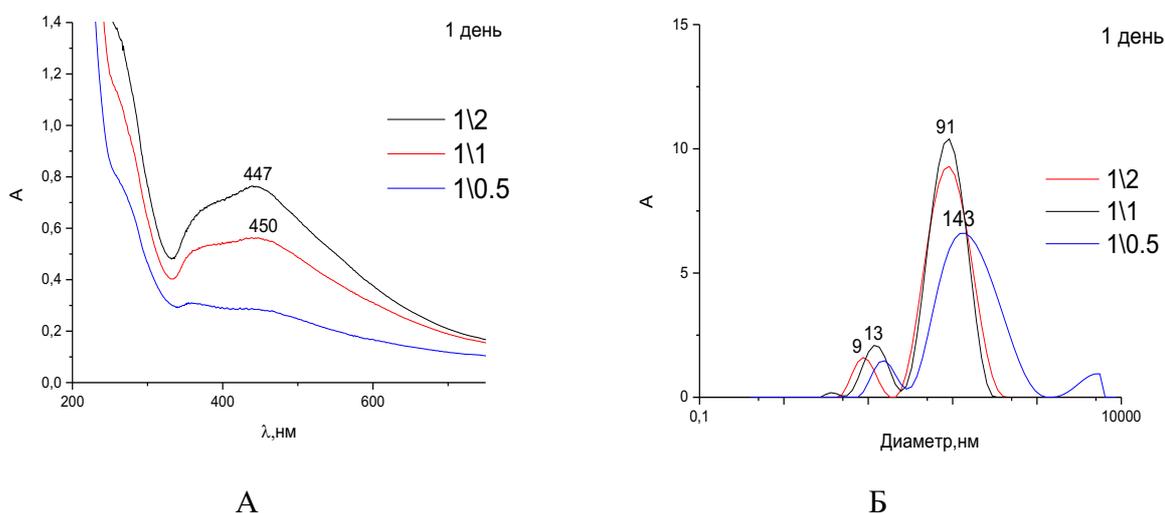


Рис. 1. Электронные спектры (А) и распределения частиц по размерам (Б) в образцах с различным соотношением объем водного экстракта/объем  $\text{Ag}^+$  через 1 день после синтеза.

С помощью спектроскопии УФ-видимого диапазона установлено, что в электронных спектрах водных экстрактов листьев после добавления раствора нитрата серебра появляется полоса поглощения в диапазоне ~430–450 нм – полоса плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра (рис. А). Анализ ППР позволяет контролировать процессы синтеза и агрегации НЧ. Согласно данным ДСР, образцы характеризуются бимодальным распределением частиц (рис. Б), наблюдается формирование зародышевых кластеров с размером 9–16 нм и крупных агрегатов ~91–143 нм. Частицы обладают отрицательным зарядом – Z потенциал составляет ~24 мВ. Обнаружено, что скорость формирования, размер НЧАg и устойчивость к агрегации зависят от концентрации соли серебра, что подтверждается результатами СЭМ.

Работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

## Синтез и каталитические свойства металл-органических каркасных структур на основе меди и гуанозинмонофосфата

Губанов А.С., Карпушкин Е.А., Бондаренко Г.Н.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [alexgubanov265@gmail.com](mailto:alexgubanov265@gmail.com)

Металл-органические каркасные материалы (МОКМ) привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам и большому разнообразию исходных веществ для их получения. В частности, МОКМ применяются в гетерогенном катализе, используются как синтетические аналоги ферментов.

В нашей работе мы получили МОКМ, в котором в качестве катиона металла был взят  $\text{Cu}^{2+}$ , а в качестве органического компонента – гуанозинмонофосфат (ГМФ) [1]. Синтез проводили смешиванием 0.01 М растворов  $\text{CuCl}_2$  и ГМФ в различных соотношениях в присутствии НЕРЕС (pH = 8). При этом выпадал рыхлый бирюзовый осадок, который был очищен многократным центрифугированием. Анализ супернатантов методом спектрофотометрии показал, что максимальный выход нерастворимого в воде МОКМ достигается при эквимольном соотношении компонентов.

Ранее было показано, что данный МОКМ может катализировать реакции конденсации 4-антипирина с фенолами, окисления адреналина [1], расщепления лигнина [2]. Мы подтвердили каталитическую активность синтезированного МОКМ в реакции 4-антипирина с 1- и 2-нафтолами, причем оказалось, что реакция протекает быстрее в случае 1-нафтола. Кроме того, в нашей работе мы впервые использовали синтезированный МОКМ как катализатор в реакции Чана–Лама (рис. 1). В результате реакционная смесь содержала 1.8 мольных процента катализатора, выход продуктов составил более 86%. Длительное хранение водной дисперсии полученного МОКМ на воздухе приводит к снижению каталитической активности, вероятно, вследствие частичного окисления меди(I) и агрегации микрочастиц.

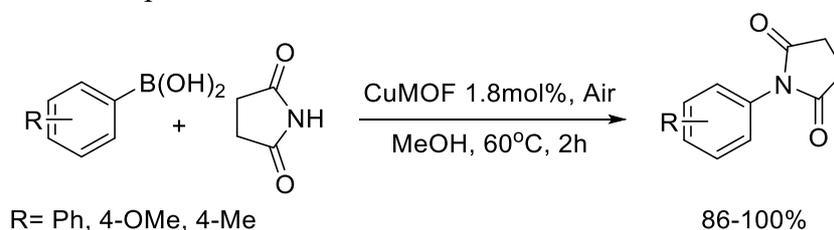


Рис. 1. Реакция Чана–Лама с участием МОКМ Cu-ГМФ.

Работа выполнена в рамках госбюджетной тематики НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

### Литература

- Liang H., Lin F. Multi-copper Laccase Mimicking Nanozymes with Nucleotides as Ligands // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9. P. 1352-1360.
- Yang Y., Xu J. Biodegradation of Lignin into Low-Molecular-Weight Oligomers by Multicopper Laccase-Mimicking Nanozymes of the Cu/GMP Complex at Room Temperature // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. Vol. 10. P. 5489-5499.



## Реологические свойства наножидкости на основе полиметилсилоксана и наночастиц диоксида титана (IV)

Джага А.О.<sup>1</sup>, Букичев Ю.С.<sup>1,2</sup>, Соляев Ю.О.<sup>1,3</sup>, Семенов Н.А.<sup>3</sup>

студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Институт № 9 «Институт общинженерной подготовки», Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>3</sup>Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

E-mail: [art.dzhaga@gmail.com](mailto:art.dzhaga@gmail.com)

Наножидкости – это суспензии, включающие в себя базовую жидкость и ультрадисперсный наполнитель в виде твердых частиц с размером менее 100 нм. Подобные материалы могут применяться в качестве рабочих жидкостей в широком спектре задач и в том числе в гидравлических системах. Достоверный прогноз изменения механических и физических свойств наножидкостей при добавлении различных типов присадок является важным аспектом при выборе и оптимизации их состава.

В настоящей работе получены и охарактеризованы наножидкости на основе полиметилсилоксана марки ПМС-400. В качестве наполнителя использовали наночастицы (НЧ) диоксида титана (IV) со средним диаметром частиц 10 ( $S_{уд}=114.2 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho=3.2302 \text{ г/см}^3$ , анатаз – 100%), 46 ( $S_{уд}=42.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho=4.2495 \text{ г/см}^3$ , анатаз – 75%, рутил – 25%) и 100 нм ( $S_{уд} = 13.3 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho=4.2700 \text{ г/см}^3$ , анатаз – 60%, рутил – 40%). Известно, что размер частиц существенным образом влияет на эффективные свойства суспензий [1], в том числе и реологические. Основные характеристики:

Для испытаний были подготовлены суспензии ПМС/TiO<sub>2</sub> с наполнителями со средним размером частиц 10, 46 и 100 нм, а также смесью порошков со средним размером частиц 46 и 100 нм в соотношении 1:1. Общее объемное содержание для всех наполнителей составляло 1, 2 и 5%. Суспензии перемешивали на магнитной мешалке с последующим диспергированием в УЗ ванне Sonorex Digital 10P в течение 30 мин. Испытания для определения динамической вязкости проводились на реометре RheoStress RS 150 (НААКЕ GmbH) с измерительной системой конус-плоскость (угол 2 градуса, зазор 0.105 мм) в диапазоне скоростей деформаций сдвига от 1 до 100 с<sup>-1</sup>.

По результатам проведенных измерений установлено, что собственная динамическая вязкость ПМС-400 составляет 0.44 Па·с, введение жёсткого нанонаполнителя приводит к увеличению вязкости суспензии, при этом размер частиц играет важную роль. Наибольшей вязкостью обладали суспензии с НЧ TiO<sub>2</sub> 46 нм (3 Па·с при 5 об.%), с более крупными НЧ TiO<sub>2</sub> (100 нм) приводило к более низким значениям вязкости (1.65 Па·с при 5 об.%). Суспензия со смесью наночастиц размером 46 и 100 нм показала промежуточный результат (1.85 Па·с при 5 об.%). Суспензия с мелкодисперсным TiO<sub>2</sub> (10 нм) показала существенное снижение вязкости (0.98 Па·с при 5 об.%), что объясняется агломерацией НЧ и образованием крупных агрегатов, что снижает удельную площадь поверхности наполнителя и зону контакта с базовой жидкостью.

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0) и по теме № FFGG-2021-0002 Государственного задания (№ гос. регистрации 121112200126-5). Авторы выражают особую благодарность зав. лаб. металлополимеров ФИЦ ПХФ и МХ РАН д.х.н. Джардималиевой Гульжжан Исаковне за помощь в создании этой работы.

### Литература

1. Koca H. D. et al. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Т. 82. – С. 1664-1674.





**Суспензии наночастиц глины, модифицированные мицеллярными цепями:  
новые свойства и стабильность**

**Захаров А.С., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.**

*Московский государственный университет, физический факультет, лаборатория  
ассоциирующих полимеров и коллоидных систем*

*E-mail: [zakharov.as17@physics.msu.ru](mailto:zakharov.as17@physics.msu.ru)*

Вязкоупругие растворы мицелл используются в косметической, лакокрасочной и нефтедобывающей промышленности. Суспензии глины, например, используют в нефтедобывающей отрасли и косметической промышленности. Вязкоупругие растворы червеобразных мицелл (мицеллярных цепей) поверхностно-активных веществ (ПАВ) и гелеподобные суспензии на основе коллоидных пластин глины привлекают внимание исследователей благодаря специфическим реологическим свойствам и способности к восстановлению свойств и структуры после разрушения. В промышленности подобные системы используются как загустители, которые могут повысить вязкость системы на 3–6 порядков выше вязкости воды, как и придать системе свойства упругого тела при кратковременных воздействиях или невысоких механических напряжений. Системы, содержащие обе трехмерные коллоидные структуры очень интересны для изучения, но в то же время являются перспективными для практических применений.

Длинные гибкие мицеллярные цепи, образуя трехмерную пространственную сетку, придают водным растворам вязкоупругие свойства. Вязкоупругие растворы ПАВ могут обладать вязкостью на 3–7 порядков выше вязкости воды и проявляют свойства вязкоупругого тела при воздействиях, много меньших времени релаксации. Поэтому особый интерес представляют растворы длинных цилиндрических мицелл, которые называют мицеллярными цепями. Показано, что мицеллы могут прикрепляться к частицам торцевыми частями. В последние годы в литературе появились статьи, в которых показано, что добавление небольшого количества нанопластин глины в мицеллярную сетку приводит к увеличению времени релаксации на порядки и соответствующему увеличению вязкости. Таким образом частицы играют роль физических сшивок в мицеллярной сетке. В нашей работе предлагается исследовать систему при относительно больших концентрациях частиц глины, при которых они могут образовывать структуру, называемую «карточным домиком».

В настоящей работе были разработаны и исследованы гелеподобные коллоидные суспензии частиц глины бентонита совместно с мицеллярными цепями анионного ПАВ олеата калия в присутствии соли хлорида калия. Были получены ряды суспензий одинаковой концентрации наночастиц и разным количеством ПАВ, которые были как стабильны, так и наблюдалось выпадение осадка. Суспензии глины без добавления ПАВ при концентрациях выше концентрации образования структуры «карточный домик» образуют вязкоупругую суспензию с пределом текучести. При добавлении ПАВ обнаружены условия перехода из состояния коллоидного геля к вязкоупругой жидкости. Было найдено количество адсорбированного ПАВ на поверхность и в межплоскостное пространство наночастиц. Изучены зависимости реологических свойства от концентрации ПАВ, а также влияние добавления соли, экранирующей отталкивание одноименно заряженных частиц и мицелл, но при этом способствующая образованию более длинных мицеллярных цепей. Также обнаружен эффект перехода от вязкоупругих жидкостей к гелям при увеличении температуры. Полученные гели обладают высокими модулями упругости за счет взаимодействия мицелл и глины, а также обратимо восстанавливаются после разрушения.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).*





**Процессы самосборки в супрамолекулярных гидрогелях на основе аминокислоты L-цистеин, нитрата серебра, сульфата меди и низкомолекулярного хитозана**

**Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*E-mail: [zenikov.german@mail.ru](mailto:zenikov.german@mail.ru)*

Супрамолекулярные гидрогели, получаемые за счёт молекулярной самосборки в результате нековалентных взаимодействий, таких как ван-дер Ваальсовы, электростатические, водородные связи, привлекают повышенное внимание исследователей. На их основе возможно получение материалов биомедицинского назначения. В качестве супрамолекулярной системы в данной работе используются низкоконцентрированные растворы на основе аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра, называемые цистеин-серебряным раствором (ЦСР). Гелеобразование в ЦСР инициируется добавлением электролита. Известно, что соли серебра обладают антимикробной активностью, L-Cys играет важную роль в регенерации кожи, хитозан (ХЗ) – природный полисахарид, биоразлагаемый, биосовместимый, нетоксичный, проявляющий мукоадгезивные и другие свойства. Добавление в гидрогели на основе ЦСР хитозана может расширить область применения материалов на их основе [1].

Образцы для исследования были получены двухстадийным методом. На первой стадии синтезируют ЦСР, на второй – в полученный раствор добавляют инициатор гелеобразования – электролит  $\text{CuSO}_4$  и низкомолекулярный, водорастворимый хитозан. В работе исследовали два типа образцов: ЦСР- $\text{CuSO}_4$  и ЦСР- $\text{CuSO}_4$ -ХЗ. Молярное соотношение L-Cys к  $\text{Ag}^+$  в образцах составляет 1:1.27, концентрация аминокислоты – 3.0 мМ, концентрацию  $\text{CuSO}_4$  варьировали в пределах от 0.2 до 1.0 мМ, ХЗ – от 0.01 до 0.05 об.%. В работе [2] в качестве инициатора гелеобразования использовали сульфат натрия. Согласно нашему предположению, двухзарядный катион  $\text{Cu}^{2+}$  обеспечит большее количество сшивок между фрагментами гель-сетки по сравнению с катионом натрия, что может усилить прочностные свойства гидрогелей.

Обнаружено, что в определённом диапазоне концентраций  $\text{CuSO}_4$  и ХЗ образуются (*in situ*) прозрачные, устойчивые во времени гидрогели, проявляющие тиксотропные свойства. С помощью физико-химических методов (вискозиметрии, УФ спектроскопии, ДСР, ПЭМ и СЭМ) исследованы прочностные и структурные характеристики гидрогелей различного композиционного состава. Установлено, что под воздействием ХЗ изменяется электронная конфигурация супрамолекулярных кластерных цепочек ЦСР, состоящих из цвиттер-ионов меркаптида серебра, и размер формирующихся в растворе наноагрегатов. Следует заметить, что введение ХЗ в ЦСР- $\text{CuSO}_4$  гидрогели не приводит к повышению прочности образцов, однако оказывает заметное влияние на морфологию пространственной гель-сетки, что подтверждено результатами СЭМ и ПЭМ.

*Работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.*

### Литература

1. М.М. Овчинников, В.М. Червинец, Ю.В. Червинец, Е.С. Михайлова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. Новые катионные антисептики на основе композиций L-цистеин-серебряного раствора и хитозана. Вестник Тверского Государственного Университета, серия «Химия» № 1, 2016, с. 140-151.
2. Г.Р. Зеников, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. Супрамолекулярные гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин, нитрата серебра и хитозана. Вестник Тверского Государственного Университета, серия «Химия» № 4(46), 2021, стр. 131-141.





**Синтез и модификация наночастиц магнетита кремниевой кислотой, аминогруппами и карбоксильными группами для ковалентной иммобилизации антител к фолиевой кислоте**

**Золотова М.О.<sup>1</sup>, Знойко С.Л.<sup>2</sup>, Синолиц А.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Московский инженерно-физический институт (МИФИ), Инженерно-физический институт биомедицины, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [zolotovamaria333@gmail.com](mailto:zolotovamaria333@gmail.com)*

Наночастицы магнетита могут быть использованы при разработке тест-систем [1], рассматриваются для терапии онкологических заболеваний [2]. Экспресс-определение фолиевой кислоты в малых концентрациях затруднено и может быть реализовано на основе тест-систем на основе наночастиц магнетита. Для ковалентного связывания наночастиц магнетита с биологически активными веществами поверхность наночастиц необходимо модифицировать. В связи с уходом с рынка компаний, поставляющих наночастицы магнетита, появилась задача импортозамещения магнитных наночастиц.

В данной работе синтезировали наночастицы магнетита посредством щелочного гидролиза  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в отсутствие сильных внешних магнитных полей. Синтез проводили в атмосфере инертного газа для предотвращения окисления магнетита. Водную суспензию наночастиц магнетита стабилизировали цитратом натрия. Наночастицы магнетита, функционализированные силанольными и аминогруппами, получали посредством гидролиза производных силана, соответственно, тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана. Аминированные наночастицы магнетита модифицировали карбоксильными группами посредством ацилирования аминогруппы янтарным ангидридом. Карбоксилированные наночастицы магнетита связывали с антителами к фолиевой кислоте с применением молекулы-линкера 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDC). Связывание наночастиц с антителами к фолиевой кислоте проверяли в методе иммунохроматографического анализа.

Полученные наночастицы являются наночастицами магнетита и обладают заметными парамагнитными свойствами, которые измеряли с помощью магнитометра. Водная суспензия немодифицированных наночастиц неустойчива и содержит преимущественно агрегаты наночастиц с широким распределением по размерам и нейтральным зарядом поверхности. Модификация наночастиц магнетита цитрат-ионами приводит к стабилизации суспензии и уменьшению гидродинамического размера агрегатов частиц, цитратстабилизированные комплексы при этом заряжены отрицательно. Функционализация цитратстабилизированных наночастиц магнетита силанольными группами приводит к уменьшению модуля  $\zeta$ -потенциала с сохранением знака и небольшому увеличению размера частиц, а функционализация аминогруппами приводит к смене заряда поверхности на положительный. Карбоксилирование аминированных наночастиц магнетита привело к перезарядке поверхности частиц до отрицательного заряда, что может указывать на наличие карбоксильных групп на поверхности наночастиц. Карбоксилированные наночастицы способны связываться с антителами к фолиевой кислоте. Подробности обсуждаются в докладе.

### **Литература**

1. Shipunova V.O., Nikitin M.P., Nikitin P.I., Deyev S.M. MPQ-cytometry: A magnetism-based method for quantification of nanoparticle-cell interactions // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 25. P. 12764–12772.
2. Seo Y., Ghazanfari L., Master A., Vishwasrao H.M., Wan X., Sokolsky-Papkov M., Kabanov A. V. Poly(2-oxazoline)-magnetite NanoFerrogels: Magnetic field responsive theranostic platform for cancer drug delivery and imaging // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 2022. Vol. 39. P. 102459.



**Бифункциональные мезопористые частицы-контейнеры.****Золь–гель синтез на гибридных темплатах и создание нанокомпозитов****Ивченко А.В.<sup>1,2</sup>, Шишмакова Е.М.<sup>2</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия**E-mail: [anastasia.ivchenko22@gmail.com](mailto:anastasia.ivchenko22@gmail.com)*

В настоящее время одной из наиболее важных задач современной медицины является изучение систем капсулирования и направленной доставки различных гидрофобных соединений. Решение этой задачи позволит значительно увеличить растворимость гидрофобных соединений в воде, а также снизить риск возникновения побочных эффектов и увеличить терапевтическую эффективность многих препаратов за счет их локального высвобождения. В качестве носителей лекарственных препаратов могут быть использованы мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема (МЧК), обладающие упорядоченной системой пор и высокой удельной поверхностью [1]. Классическим способом получения МЧК является золь–гель синтез на темплатах из мицелл инертных поверхностно-активных веществ. По окончании реакции темплат удаляют и загружают в частицы целевое вещество. Однако, из-за низкого сродства кремнеземной матрицы к загруженному веществу, оно очень быстро выходит в окружающую среду.

В докладе обсуждается новый подход, позволяющий совместить стадии синтеза и загрузки МЧК. Он основан на использовании самого загружаемого вещества в качестве темплатирующего агента [2]. Данный подход обеспечивает очень высокое содержание этого вещества в МЧК (до 1 г и более в расчете на 1 г SiO<sub>2</sub>) и позволяет контролировать скорость его выхода из частиц. Кроме того, появляется возможность создания бифункциональных МЧК путем капсулирования в них сразу двух биологически активных соединений. Мы демонстрируем такую возможность за счет использования при синтезе частиц гибридного темплата, состоящего из мицелл дифильного антисептика мирамистина с предварительно солюбилизированным биологически активным соединением кверцетинном.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

Определены термодинамические параметры солюбилизации гидрофобного соединения кверцетина в мицеллах мирамистина.

Выявлены зависимости структурно-морфологических характеристик и емкости полученных МЧК от условий синтеза, в частности, от pH реакционной среды и соотношения реагентов. Так, при синтезе в щелочной среде образуются стержни SiO<sub>2</sub> с цилиндрическими гексагонально-упорядоченными порами, в то время как в нейтральной среде формируются сферические частицы с неупорядоченной пористой структурой. При этом количество встроенного в МЧК кверцетина увеличивается с ростом pH.

Получены предварительные данные о кинетике перехода капсулированных соединений в дисперсионную среду с разным значением pH.

Продемонстрирована принципиальная возможность введения синтезированных МЧК в полиальгинатные пленки и создания таким образом нового типа нанокомпозитов с выраженным бактерицидным действием.

**Литература**

1. Naumova K.A., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Rudoy V.M. Mesoporous silica particles based on complex micelles of poorly water-soluble compounds. One simple step to multidrug carriers // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. Vol. 316. P. 110911.
2. Дементьева О.В. Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема: новые подходы и новые возможности // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 5. С. 523.





## Влияние состава дисперсий наноструктурированных липидных носителей с углеводородным маслом и парафином на температуру инверсии фаз

*Караськов А.С., Лебедева А.Н., Широких А.Д.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ,  
Москва, Россия*

*E-mail: [karaskov.andrei@yandex.ru](mailto:karaskov.andrei@yandex.ru)*

Наноструктурированные липидные носители (НЛН) представляют собой водную дисперсию наночастиц, состоящих из твердого и жидкого липидов, стабилизированную поверхностно-активными веществами (ПАВ). Наиболее часто такие системы получают высокоэнергетическими методами, такими как гомогенизация под давлением, ультразвуковое диспергирование и др. [2]. Однако они невыгодны из-за высоких энергозатрат. Поэтому особый интерес вызывают низкоэнергетические технологии, например, метод температурной инверсии фаз. В его основе лежит способность ПАВ изменять в зависимости от температуры средство к водной и масляной фазам. При низких температурах молекулы этоксилированных ПАВ гидрофильны из-за гидратации полярных групп и способствуют образованию прямой эмульсии. Повышение температуры приводит к дегидратации этиленоксидных групп, изменению кривизны слоя молекул ПАВ и формированию обратной эмульсии. Причем резкое изменение температуры способствует образованию более мелких капель и частиц, так как при определенной температуре система проходит через состояние с нулевой кривизной поверхности моно слоя ПАВ и сверхнизким межфазным натяжением [1].

Целью работы являлось изучение влияния состава дисперсии НЛН с углеводородным маслом (УВМ) и парафином на температуру инверсии фаз (ТИФ). В качестве дисперсионной среды использовали физиологический раствор (0.9 мас.% NaCl), в качестве дисперсной фазы – смесь УВМ и парафина, а для стабилизации частиц – смесь неионогенных ПАВ (Tween 80 и Span 80). Определение ТИФ осуществляли кондуктометрическим методом. Измерение электропроводности проводили при температурах 25–97.5 °С с шагом 2.5 °С. Влияние жидкого липида на точку инверсии фаз исследовали, варьируя концентрацию УВМ в липидной фазе от 0 до 80 мас.%.

При температурах 25–80 °С удельная электропроводность системы растет в связи с увеличением проводимости физиологического раствора с ростом температуры. Последующее нагревание смеси приводило к уменьшению проводимости вплоть до достижения ТИФ, выше которой она оставалась постоянной. При увеличении доли УВМ в липидной фазе с 0 до 80 мас.% наблюдалось снижение ТИФ с 97.5 до 92.5 °С.

Таким образом, показано, что повышение концентрации жидкого липида в составе НЛН с УВМ и парафином приводит к уменьшению ТИФ данной системы.

### Литература

1. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. 2012. Т. 81. №1. С. 21-43.
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano-and microcapsules as drug-delivery systems // Resour.-Effic. Technol. 2016. Vol. 2. №. 4. P. 233-239.



**Паттерны смачивания на основе фоторезиста с омнифобной поверхностью****Карцев Д.Д., Шарапенков Э.Г., Лукьянов И.М., Прилепский А.Ю.**

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО,

Международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [Kartsev@scamt-itmo.ru](mailto:Kartsev@scamt-itmo.ru)

Объединение областей с противоположной смачиваемостью на одной поверхности имеет множество применений. Массивы микрокапель, сформированные на поверхности с использованием схем смачивания, представляют собой современный метод повышения производительности и миниатюризации различных типов химических и биологических экспериментов. Омнифильно-омнифобные схемы смачиваемости позволяют проводить химические эксперименты в средах с различным поверхностным натяжением. Также было показано, что омнифобные поверхности обладают антиадгезионными свойствами, что предотвращает закрепление на их поверхности микроорганизмов. Это делает барьеры из материалов с омнифобной поверхностью идеальными для экспериментов с живыми клетками. Однако, объединение омнифобных и омнифильных свойств для создания паттернов с высоким разрешением является сложной задачей. Сообщалось лишь о нескольких примерах подобной модификации смачиваемости, отличающихся многостадийностью и низкой износостойкостью готовых схем смачивания.

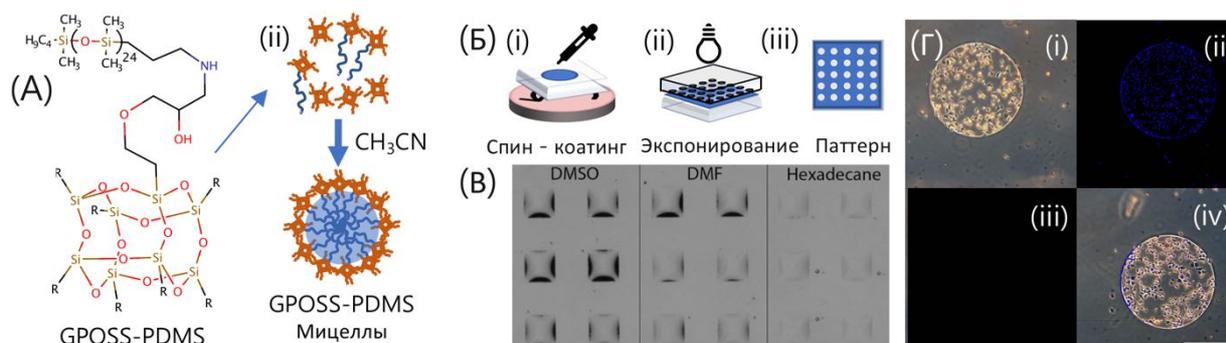


Рис. 1. **А** Мономеры образуют коллоидный раствор в ацетонитриле, метод NP-GLIDE; **Б** Схема процесса фотолитографии; **В** Массивы капель жидкостей на схемах смачивания; **Г** i. Селективная адсорбция клеток C2C12 на поверхности паттерна смачивания; ii. Клетки покрашены Hoechst 33342 (живые); iii. Клетки покрашены propidium iodide (мертвые); iv. Наложение изображений i-iii. Масштаб 0.5 мм

Решение, предлагаемое в данной работе, представляет собой одностадийную методику селективного нанесения омнифобного покрытия. В ходе работы мы модифицировали подход NP-GLIDE (Рис. 1А) [1] для фотолитографии (Рис. 1Б). Точность фотолитографии была изучена с помощью оптической, атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии. При использовании фотолитографа MJB-4 удалось создать схемы с разрешением 5 мкм. Была изучена тенденция к смачиваемости полученных омнифобных поверхностей водой, ДМСО, ДМФА, цетаном и этанолом. Во всех случаях показатели краевого угла смачивания и гистерезиса контактного угла омнифильных и омнифобных частей поверхности значительно различались, что позволило наносить перечисленные жидкости на схемы смачивания в виде массива капель (Рис. 1В). Также была показана селективная адгезия клеток C2C12 к омнифильным областям (Рис. 1Г).

Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0008 в рамках национального проекта «Наука и университеты»

**Литература**

1. Zhang K., Huang S., Wang J., Liu G. Transparent Omniphobic Coating with Glass-Like Wear Resistance and Polymer-Like Bendability // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, Vol. 58, Iss. 35, P. 12004-12009.

## Вязкость масляной суспензии кремневого песка

Касьянова Н.О.

Аспирант

Марийский государственный университет,  
Физико-математический факультет, Йошкар-Ола, Россия

E-mail: [nadezhdav997@gmail.com](mailto:nadezhdav997@gmail.com)

Высокоточных методов измерения вязкости является – капиллярный, основанный на измерение времени истечения жидкости. В этом методе значение динамической вязкости определяется по формуле [1]:

$$\eta = \frac{\pi \rho g h r^4 t}{8 l V} \quad (1)$$

Достоинствами являются простота реализации прибора и процедуры измерения.

Перед нами была поставлена задача исследование вязкости суспензии с твёрдыми частицами, дисперсной средой которой являлась высоковязкая жидкость. Для этих целей нами была сконструирована экспериментальная установка для измерения вязкости капиллярным методом при свободном течении жидкости (рис. 1). В силу того, что объём истекаемой жидкости  $V$  мал, а объём рабочего резервуара значительно больше  $V$ , то высоту жидкости  $h$  в этом резервуаре в процессе эксперимента можно считать практически постоянной. Серией экспериментов были определены оптимальные длина, диаметр капилляра и объём жидкости и верхнем резервуаре для исследуемых систем [2].



Рис. 1. Экспериментальная установка

В работе исследовалась суспензия синтетического масла «Stihl Timberplus», плотностью  $\rho = 862 \text{ кг/м}^3$  и фракционированный «кремневый песок  $\text{SiO}_2$ », с диаметром частиц во фракции  $d = 0.1\text{--}1 \text{ мкм}$ , плотность  $\rho_d = 2178 \text{ кг/м}^3$ . Во всех экспериментах фиксировали время истечения одинакового объёма суспензии. При постоянных величинах, входящих в формулу (1), относительная вязкость будет определяться отношением времен истечения:  $\eta/\eta_0 = t/t_0$ , где,  $\eta_0$ ,  $t_0$  – вязкость и время истечения жидкой дисперсной среды.

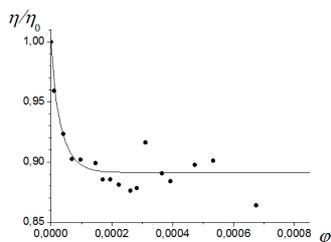


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от объёмной концентрации в масляной суспензии дисперсных частиц кремневого песка.

Концентрационная зависимость вязкости исследуемой суспензии представлено на рисунке 2, где по оси абсцисс отложена объёмная доля  $\phi$  дисперсной фазы. Полученный нами результат показывает, что с добавлением дисперсных частиц вязкость суспензии снижается, что не согласуется с известным уравнение Эйнштейна [3] для вязкости суспензии. По нашему мнению, это может быть связано с кинетической неустойчивостью дисперсной системы, поскольку плотность частиц больше плотности среды, что приводит к седиментации частиц, способствующей увеличению скорости потока.

Полученный результат требует дальнейшего осмысления и анализа.

Выражаю благодарность научному руководителю Каширину Н.В. Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-01252-22-03 от 26.10.2022.

### Литература

1. Формула Пуазейля. – URL: [http://rdt45m.narod.ru/rough\\_notes/mech\\_001.htm](http://rdt45m.narod.ru/rough_notes/mech_001.htm) – Режим доступа: Свободный. – Текст: Электронный.
2. Касьянова Н.О., Каширин Н.В., Конструктивные особенности капиллярного вискозиметра со свободным капилляром. // Междисциплинарные исследования науки и техники: сбор. стат. XVII междунар. науч.-практич. конф. – Саратов: НОП «Цифровая наука». 2022. – 688 с.
3. Фролов Ю.Г., Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 2004 – 464 с.



**Синтез и оптические свойства плазмонных наноструктур ядро/оболочка  
с хемосорбированными красителями**  
*Кравчинский Д.М.<sup>1,2</sup>, Карцева М.Е.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет  
естественных наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, лаборатория  
поверхностных явлений в полимерных системах, Москва, Россия*

*E-mail: [d.kravchinskiytron@gmail.com](mailto:d.kravchinskiytron@gmail.com)*

В настоящее время исследования плазмонных композитных наночастиц (КНЧ) на основе серебра или золота со структурой ядро-оболочка являются весьма актуальными. Варьирование геометрических параметров таких КНЧ позволяет тонко настраивать положение их поверхностного плазмонного резонанса. Это делает их привлекательными для решения практических задач фотоники, оптоэлектроники и даже медицины, например, в тераностике опухолей.

Традиционный способ формирования кремнеземной оболочки на основе тетраэтоксисилана усложняется необходимостью дополнительной модификации частиц-ядер. На наш взгляд, более перспективно использование функционализованного прекурсора  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС), способного хемосорбироваться на ядрах и позволяющего получить пористую структуру кремнезема благодаря наличию органического «хвоста». Дальнейшая функционализация КНЧ путем встраивания в поры органокремнеземной ( $o$ -SiO<sub>2</sub>) оболочки либо химической прививки молекул красителя расширяет границы их применения.

Цели данной работы заключались в следующем: 1) установить закономерности формирования оболочки из МПТМС на поверхности золотых наночастиц-ядер при варьировании параметров синтеза, 2) исследовать особенности хемосорбции малеимидных производных красителей на КНЧ, 3) получить информацию о спектральных свойствах КНЧ с привитыми красителями.

На первом этапе работы был синтезирован золь сферических частиц золота диаметром  $24.0 \pm 1.0$  нм путем многостадийного доращивания цитратным методом.

Далее были проведены исследования по синтезу  $o$ -SiO<sub>2</sub>-оболочек на поверхности золотых ядер с варьированием температуры и состава реакционной среды. Установлено, что формированию однородной органокремнеземной оболочки и практически полному подавлению образования «побочных» (безъядерных) частиц  $o$ -SiO<sub>2</sub> способствует увеличение температуры синтеза до 40 °С.

На следующей стадии были исследованы особенности химической иммобилизации на КНЧ малеимидных производных красителей за счет реакции тиол-малеимид. На примере бордипиррометенового красителя (БРМ) была установлена оптимальная рабочая концентрация раствора для всех использованных флуорофоров (БРМ, IRDye 800CW, Sulfo-Cyanine3).

В ходе экспериментов было оценено влияние предварительной обработки КНЧ дитиотреитолом с целью восстановления присутствующих в оболочке дисульфидных связей.

Исследованы спектральные характеристики функционализированных флуорофорами КНЧ. По спектрам поглощения надосадочных жидкостей, содержащих не захваченную частицами при хемосорбции часть молекул красителей, была определена степень прививки к КНЧ каждого из них.

Для образцов КНЧ с БРМ и IRDye 800CW наблюдалось тушение эмиссии, что можно объяснить агрегированием молекул красителя. В то же время для КНЧ с привитым Sulfo-Cyanine3 наблюдалось двукратное усиление эмиссии. Такой эффект может быть вызван взаимодействием плазмона наночастиц золота и молекулами флуорофора при высокой степени перекрытия их спектральных полос.





## Подбор условий солюбилизации фотопереключаемого местного анестетика этеркаина

Кузнецов Н.Д.<sup>1</sup>, Ноев А.Н.<sup>1,2</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>

Студент, 2 курса магистратуры

<sup>1</sup>РТУ МИЭРА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>МНИОИ им. П.А. Герцена - филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России,  
Москва, Россия

E-mail: [drtimmy85@yandex.ru](mailto:drtimmy85@yandex.ru)

Неселективность действия местных анестетиков может приводить к нежелательным побочным эффектам. Одним из самых перспективных подходов для решения данной проблемы является фотофармакология. Она представляет собой развивающуюся область, цель которой – контроль биологической активности молекул с помощью света. Недавно Schoenberger и соавторы успешно включили азобензольную группу в структуру известного местного анестетика фомокаина, в результате чего был получен фотокаин, блокирующий Na<sub>v</sub> каналы, с *транс-цис* фотоизомеризацией при  $\lambda_{\text{max}} \approx 330$  нм [1]. Позднее нами был синтезирован эфирный аналог фотокаина – этеркаин, обладающий улучшенной *транс-цис* фотоизомеризацией при длине волны  $\lambda_{\text{max}} \approx 350$  нм, местноанестетические свойства которого были продемонстрированы *in vivo* [2]. Одним из недостатков этеркаина является его плохая растворимость в воде, что приводит к необходимости использования мицеллярных растворов с максимально стабильной концентрацией 0.6 масс. %.

Целью данной работы было улучшение растворимости полученного в предыдущей работе этеркаина. Нами были рассмотрены различные системы для солюбилизации этеркаина (Табл. 1).

Таблица 1. Результаты подбора условий солюбилизации этеркаина

Соединение	Растворитель/солюбилизатор	Растворимость, мг/мл
Этеркаин (св.амин)	Вода	$\approx 0.14$
Этеркаин (св.амин)	4% Kolliphor ELP	$\approx 6$
Этеркаин ( $\cdot\text{HCl}$ )	Вода	$\approx 7$
Этеркаин ( $\cdot\text{HCl}$ )	4% Kolliphor ELP	$> 20$

В результате данной работы был получен гидрохлорид этеркаина, что значительно улучшило растворимость соединения в воде. С целью дальнейшего увеличения концентрации была подобрана система для солюбилизации – 4% Kolliphor ELP, что позволило довести растворимость соединения до значений, сравнимых с концентрацией анестетиков, применяемых в клинической практике (1–2%).

### Литература

- Schoenberger, M. *et al.* Development of a New Photochromic Ion Channel Blocker via Azologization of Fomocaine *ACS Chem. Neurosci.* 2014, 5, 7, 514–518
- Noev, A. *et al.* A Novel Photoswitchable Azobenzene-Containing Local Anesthetic Ethercaine with Light-Controlled Biological Activity *In Vivo* // *International Journal of Molecular Sciences.* – 2022. – Т. 23. – №. 10. – С. 5352



**Межфазное натяжение в системах «вода – гидротроп – ПАВ – гидрофоб»****Кучиерская А.А.**

Аспирант, 4 год обучения

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: [k.alexandra.a@ya.ru](mailto:k.alexandra.a@ya.ru)

Смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) и низкомолекулярных амфифилов находят широкое применение, поскольку добавки гидротропа позволяют снизить критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ и способствуют увеличению солубилизации неполярных соединений в водных растворах [1].

В данной работе было изучено совместное влияние *трет*-бутанола (ТВА) и классических ПАВ (PEG C12, Span 80) на динамическое межфазное натяжение в системах «вода – ТВА – ПАВ – гидрофоб». ТВА является «идеальным» амфифилом и обладает способностью повышать растворимость неполярных веществ в водных растворах [2]. PEG C12 представляет собой водорастворимое неионогенное ПАВ, монолаурат полиэтиленгликоля со средней степенью полимеризации 10, которое используется в качестве эмульгатора и антиадгезионного средства. Span 80 – маслорастворимое неионогенное ПАВ, моноолеат сорбитана; применяется для стабилизации эмульсий в фармацевтической и химической промышленности. В качестве гидрофобов были использованы циклогексан (СНХ), толуол (ТОЛ) и *n*-декан (ДЕС).

Межфазное натяжение  $\gamma$  для двухфазных образцов было измерено по методу вращающейся капли при постоянной для данного образца скорости вращения капилляра в течение не менее 30 минут для отслеживания динамики изменения  $\gamma$  по мере диффузии ПАВ и ТВА к границе раздела фаз. В случае систем со Span 80 в качестве водной фазы использовался раствор ТВА в воде, а в качестве масляной – раствор ПАВ в углеводороде. Для PEG C12  $\gamma$  измерялось между чистым гидрофобным компонентом и водным раствором, содержащим ПАВ и ТВА. Использовались концентрации ПАВ 0,01, 0,1 и 1 масс.% и концентрации ТВА 1 и 10 масс.%. Для анализа совместного влияния ПАВ и гидротропа также  $\gamma$  было измерено в системах, содержащих только ПАВ и только гидротроп. Для систем «вода – ТВА – углеводород» зависимости  $\gamma$  от времени измерения пологие, однако при концентрации ТВА 1 масс.% снижение  $\gamma$  составило не более 5 мН/м по сравнению с системами «вода – углеводород»; в случае 10%-го раствора гидротропа  $\gamma$  варьировалось в пределах 10–15 мН/м для разных углеводородов. Для систем с ПАВ были получены минимальные значения  $\gamma$  около 5 мН/м, при этом равновесное значение  $\gamma$  устанавливалось достаточно долго: в случае PEG C12 после 30 минут измерения оно продолжало снижаться. В системах с ПАВ и гидротропом были достигнуты значения  $\gamma$  около 1 мН/м в системах с СНХ и ДЕС при 1 масс.% ПАВ и 10 масс.% ТВА. При этом в присутствии ТВА сглаживается падение  $\gamma$  при малых временах жизни поверхности, что объясняется быстрой диффузией и адсорбцией гидротропа на поверхности раздела фаз. Данный эффект особенно выражен в случае систем с PEG C12. Таким образом, совместное применение гидротропа и ПАВ позволяет более эффективно снижать межфазное натяжение на границе раздела «жидкость-жидкость», что делает данное сочетание перспективным при разработке препаратов для стабилизации суспензий и эмульсий углеводородов.

Исследование выполнено за счет стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-4709.2022.1. Автор выражает благодарность научному руководителю доц. Новикову А.А. и доценту Семенову А.П.

**Литература**

1. Khan Z. A. Effect of various cationic hydrotropes on association behaviour of imipramine hydrochloride at different temperatures // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 281. P. 333-343.
2. Subramanian D. et al. Mesoscale inhomogeneities in aqueous solutions of small amphiphilic molecules // Faraday discussions. 2013. Vol. 167. P. 217-238.





**Устойчивость дисперсий наноструктурированных и твердых липидных наночастиц с углеводородным маслом, стеариновой кислотой и парафином**

*Лебедева А.Н., Караськов А.С., Широких А.Д.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
институт материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ,  
Москва, Россия*

*E-mail: [a.nik.lebedeva@gmail.com](mailto:a.nik.lebedeva@gmail.com)*

Наноструктурированные (НЛН) и твердые липидные наночастицы (ТЛН) являются перспективными носителями для лекарственных веществ, которые используют для лечения онкологических заболеваний, создания противовирусных средств и др. [1]. Липидные носители биосовместимы, химически стабильны, обладают низкой токсичностью, высокой нагрузочной способностью активного вещества [3]. Низкая агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсий ТЛН и НЛН ограничивает использование данных систем как носителей лекарственных веществ. Поэтому для стабилизации дисперсий используют неионогенные ПАВ [2].

Целью работы являлось изучение влияния состава липидной фазы на агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий ТЛН и НЛН. В качестве дисперсионной среды использовали физиологический раствор (0.9 мас.% NaCl), в качестве дисперсионной фазы – смеси липидов: углеводородное масло (УВМ) и парафин (массовое соотношение 3:2), стеариновая кислота и парафин (массовое соотношение 3:2). Для стабилизации систем применяли смесь неионогенных ПАВ: Tween 80 и Span 80. Дисперсии получали методом температурной инверсии фаз.

Установлено, что в дисперсии НЛН отслаивание водной фазы наблюдалось через 15 минут после получения. Замена углеводородного масла на стеариновую кислоту приводила к увеличению седиментационной устойчивости: дисперсии ТЛН оставались стабильными более 25 суток.

Размеры НЛН и их агрегатов с УВМ и парафином составляли  $20 \pm 5$  и  $190 \pm 20$  нм, соответственно. В процессе хранения наблюдалась интенсивная агрегация частиц, что приводило к увеличению их размеров до  $615 \pm 50$  нм через 4.5 часа после получения. Получение ТЛН с твердыми липидами (стеариновая кислота и парафин) приводило к увеличению размеров частиц и агрегатов до  $60 \pm 15$  и  $460 \pm 50$  нм, соответственно. При этом агрегативная устойчивость сохранялась на протяжении 16 суток. Далее наблюдалось укрупнение частиц до  $615 \pm 65$  нм.

Таким образом, использование исключительно твердых липидов (стеариновая кислота, парафин) в составе масляной фазы способствует повышению агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсий липидных наночастиц по сравнению с аналогичными системами с УВМ и парафином.

#### **Литература**

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. 2012. Т. 81. №. 1. С. 21-43.
2. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. Vol. 20. No. 15. P. 10369-10377.
3. Ghasemiyeh P., Mohammadi-Samani S. Solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers as novel drug delivery systems: Applications, advantages and disadvantages // Research in pharmaceutical sciences. 2018. Vol. 13. No. 4. P. 288.





**Стабилизация диоксида титана в слабополярном растворителе  
в качестве прекурсора для создания мембран**

**Логунов Д.И.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС*

*Факультет «ИНМИН», Москва, Россия*

*E-mail: [Megalit.Megabot@yandex.ru](mailto:Megalit.Megabot@yandex.ru)*

Дисперсия диоксида титана – перспективная добавка в полимерный электролит, повышающая его эффективность, однако суспензии на основе оксида титана имеют тенденцию к агрегированию и расслоению, что негативно сказывается на свойствах готовой полимерной мембраны электролита. Для стабилизации реологических свойств суспензий используют диспергирующие поверхностно-активные вещества (далее ПАВ). Адсорбируясь на поверхности частиц, ПАВ понижают их поверхностную энергию и увеличивают адгезию растворителя к поверхности частицы, что препятствует образованию агрегатов.

Для дефлокуляции в основном применяются органические ПАВ, однако точного научно обоснованного подхода в их выборе – нет. Потому, для получения стабильного, полимерного электролита необходимо исследовать влияние ПАВ на реологические свойства дисперсии диоксида титана. Немаловажно будет понять, как соотношение аминного и кислотного чисел, которые выражают количество функциональных групп у полимерной молекулы ПАВ влияет на характеристики суспензии. Конечной целью является интерпретация данных, полученных при стабилизации диоксида титана, и связывания их со структурой и свойствами готовых суспензий и полимерных мембран электролита.

В данной работе проведён синтез и исследование образцов диоксида титана в слабополярном растворителе N-метилпирролидоне с добавлением различных ПАВ с учётом рекомендаций указанных в технической спецификации ПАВ. Были получены и исследованы растворы и мембраны полимерного электролита с выбранными образцами дефлокулированных дисперсий диоксида титана.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании дисперсий титана с ПАВ, а также данные, связанные с готовыми полимерными растворами и мембранами. Полученные экспериментальные данные позволяют выбрать несколько конкретных ПАВ для стабилизации, так как они позволили в достаточной степени стабилизировать дисперсию титана и получить хорошее распределение титана в мембране.





**Закономерности удерживания спиртов на цеолите 13X  
в высокоэффективной жидкостной хроматографии**  
*Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Ланин С.Н., Нестеренко П.Н.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [viktorialuzanova.1998@gmail.com](mailto:viktorialuzanova.1998@gmail.com)*

В настоящее время активно проводятся исследования свойств нанопористых синтетических цеолитов, представляющих большой интерес для теории адсорбции и хроматографии в качестве высокоспецифических адсорбентов. Природа удерживания различных классов соединений на цеолитах хорошо изучена в газовой хроматографии (ГХ). В колоночной жидкостной хроматографии (ЖХ) известны единичные случаи использования сорбционных материалов на основе цеолитов, механизмы удерживания практически не изучены. В работах [1, 2] был исследован механизм удерживания ряда модельных соединений на широкопористом цеолите 13X в метаноле в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Найдено, что на цеолите 13X удерживаются соединения с размером меньшим, чем диаметр пор цеолита, способные к специфическим взаимодействиям, в особенности, к образованию водородных связей. В условиях эксперимента на цеолите 13X сильнее всего удерживались вода и спирты. В соответствии с близостью значений теплот адсорбции ( $\Delta H^\circ$ ) воды и метанола на цеолите 13X в ВЭЖХ [1, 2], а также на основании значений  $\Delta H^\circ$ , полученных ранее для этих соединений в ГХ [3, 4], представляет интерес изучить механизм удерживания гомологического ряда спиртов на цеолите 13X в условиях ВЭЖХ.

В работе использовали хроматографическую колонку из нержавеющей стали размером 50×4.6 мм, заполненную цеолитом 13X со средним размером частиц 5 мкм. данный сорбент имеет микропористую структуру, характерную для фожазита, с преобладанием пор с диаметром 0.73 нм и небольшим количеством пор с размерами 1.3, 1.6 и 1.9 нм, удельная поверхность составляет 618 м<sup>2</sup>/г [1].

Была получена зависимость удерживания гомологического ряда спиртов от количества атомов углерода и рассчитаны  $\Delta H^\circ$  спиртов на цеолите 13X. Найдено, что с увеличением длины углеводородного радикала ( $n_C$ ) удерживание спиртов в ацетонитриле уменьшается аналогично эксклюзионному механизму разделения адсорбатов по размеру. Значения  $\Delta H^\circ$  практически не растут от метанола к *n*-пропанолу и уменьшаются для *n*-бутанола, что противоречит литературным данным ГХ [4] и говорит об одинаковом вкладе специфических взаимодействий для каждого спирта в  $\Delta H^\circ$  и незначительном влиянии  $\Delta H^\circ$  на селективность разделения данного класса соединений в ВЭЖХ. Найдено, что повышение температуры хроматографической колонки приводит к повышению эффективности разделения в среднем на 1500 теор.тар./м. В оптимальных условиях были получены хроматограммы смеси метанола, этанола, *n*-пропанола и *n*-бутанола на цеолите 13X.

### Литература

1. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Volgin Y.V., Nesterenko P.N. The use of zeolite 13X as a stationary phase for direct determination of water in organic solvents by high-performance liquid chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 2023. Vol. 1239. 340697.
2. Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н. Применение ультрамикропористых сорбентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии // «Современные аспекты химии», сборник материалов IX молодежной конференции, Пермь, 2022.
3. Kiselev A.V., Lopatkin A.A. Energy of adsorption by zeolites of molecules of different geometrical and electronic structure // *Molecular sieves*. SCI. London. 1968. P. 252-266.
4. Avgul N.N., Bezus A.G., Dzhigit O.M. Heats of adsorption on X-Type zeolites containing different alkali metal cations // *Molecular sieve zeolites - II. Advances in chemistry series*. 102/ed. Gould R.F. USA: ACS, 1971.





## Сравнение термостабильности поверхностно-активных веществ как замедлителей в кислотных составах

*Мамедов А.А., Мерзляков К.К., Давлетшина Л.Ф.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия*

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

Замедляющий эффект ПАВ обусловлен образованием поверхностного слоя, препятствующего реакции кислоты с породой. Поверхностный слой образуется в результате процессов адсорбции ПАВ из объёма КС на поверхность породы и адгезии ПАВ к поверхности породы. Термостабильность данного слоя, а также термостабильность самого ПАВ в объёме раствора определяют эффективность ПАВ как замедлителя реакции. Исследование рассматривает изменение замедляющего эффекта, оказываемого ПАВ, от изменения типа ПАВ, изменения концентрации ПАВ в КС при повышенной температуре среды (60 °С).

Для исследования были выбраны следующие ПАВ: катионный ПАВ на основе имидазола: ГФД, катионный ПАВ на основе четвертичных аммониевых солей: ГФ-1, а также амфолитный ПАВ: Бетаин, который в условиях кислотного состава диссоциирует как катионный ПАВ.

В рамках исследования было проведено гравиметрическое определение степени растворения кислоты породой.

Результаты экспериментов приведены ниже.

Таблица 1. Степень растворения карбонатной породы кислотными составами при 60 °С

C(HCl), масс.%	C(Бетаин), масс.%				C(ГФД), масс.%				C(ГФ-1), масс.%			
	1	0.1	0.05	0.01	1	0.1	0.05	0.01	1	0.1	0.05	0.01
1	3.5	4.7	3.92	4.3	4.8	5.3	4.6	4.82	2.6	4	4	5
5	19.5	19.4	21.0	22.9	21.9	21.8	22.3	21.9	23.5	21.4	22.8	23.4
10	30.9	44.0	44.6	47.5	47.2	44.1	46.4	47.2	30.8	45.8	47.7	47.2
15	31.7	68.8	63.7	64.3	76.4	71.9	74.3	76.3	35.8	67.3	69.4	77.6

Как видно из приведённых данных, наиболее эффективны КПАВ ГФ-1 на основе ЧАС и амфолитный ПАВ Бетаин. Степень растворения с повышением концентрации кислоты растёт, а с повышением концентрации ПАВ снижается. Наиболее резкое снижение происходит при переходе от 0.1 к 1 масс.% ПАВ. Это объясняется процессами мицеллообразования и адсорбции ПАВ на поверхности породы.

*Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению №075-15-2022-300 от 18.04.2022 г. в рамках программы развития НЦМУ.*

### Литература

1. Силин М. А. и др. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов. – 2011.



## Исследование реологии парафинистых смолистых и высокосмолистых нефтяных дисперсных систем Мансур.Г.<sup>1</sup>, Миллер В.К.<sup>2</sup>

Сотрудник

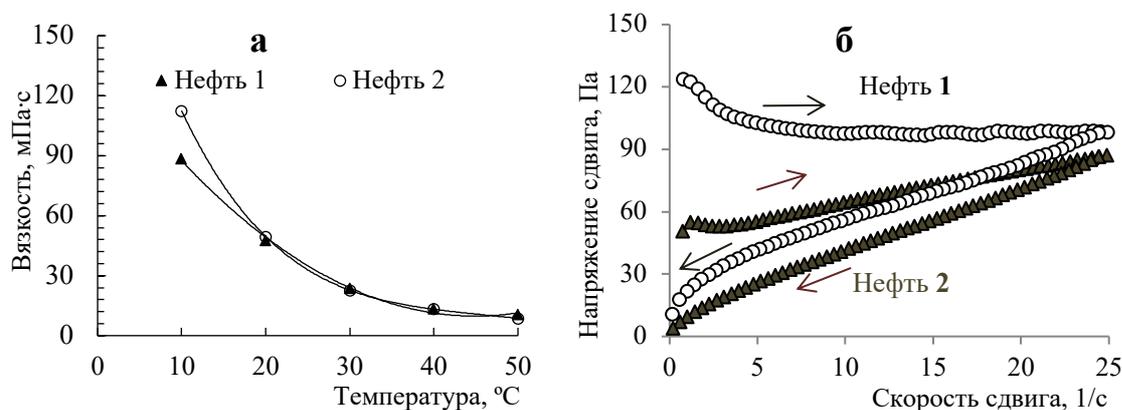
<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия

E-mail: [rebel\\_angel1900@hotmail.com](mailto:rebel_angel1900@hotmail.com)

Выбор условий транспортировки парафинистых смолистых и высокосмолистых нефтей представляет собой сложный процесс, обусловленный изменениями, происходящими в поведении нефтяной дисперсной системы (НДС) в зависимости от температуры.

Для исследования были выбраны парафинистая смолистая нефть **1** (содержание асфальтенов 3.7 %, смол 12.9 %, парафинов 5.1 %) и высокосмолистая нефть **2** (содержание асфальтенов 3.6 %, смол 16.5 %, парафинов 5.6 %). Реологическое поведение нефтей определяли с использованием Rheotest® RN4.1: вязкостно-температурные характеристики в диапазоне температур 10–50 °С при скорости сдвига 0–30 с<sup>-1</sup>, тиксотропные свойства при температуре –10 °С при скорости сдвига 0...25 с<sup>-1</sup> в течение 340 с.



**Рис.1.** Вязкостно-температурная зависимость (а) и изотермические кривые течения нефти прямого и обратного хода при температуре –10 °С (б)

Как видно из рис. 1 (а), вязкость обеих нефтей в диапазоне температур 20–50 °С практически одинакова, различия наблюдаются при температуры 10 °С и составляют 15.2 мПа·с. При температуре –10 °С тиксотропные свойства нефтей значительно отличаются (рис. 1 (б)), нефть **1** имеет большую площадь петли гистерезиса, значение энергии разрушения надмолекулярной структуры НДС составляет 317.7 кДж/м<sup>3</sup>, что в 3.3 раза выше, чем для нефти **2** (97.4 кДж/м<sup>3</sup>). Причина такого поведения может быть обусловлена высоким содержанием смол в нефти **2**, способствующим диспергированному состоянию асфальтенов [1], следовательно, более эффективному взаимодействию асфальтенов с парафинами, приводящему к разупрочнению структуры НДС.

### Литература

1. Миллер В.К., Иванова Л.В., Мансур Г.М., и др. Определение температуры начала кристаллизации парафинов в нефтях различного состава // Технологии нефти и газа. 2022. № 1(138). С. 49-54.

## Процессы самосборки в водных L-цистеин-серебряных растворах, инициированные бромид-анионом

**Механников И.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Тверской государственный университет, Химико-технологический факультет,  
Тверь, Россия

E-mail: [ilya\\_mekhannikov101@mail.ru](mailto:ilya_mekhannikov101@mail.ru)

Супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярных соединений, например, аминокислот, могут быть получены в результате самосборки этих молекул за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, силы Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие и др. Особое место среди стимулов, которые инициируют гелеобразование в таких системах, занимают электролиты, роль анионов которых особенно важна в различных биологических процессах. Гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра можно отнести к классу анион-чувствительных супрамолекулярных систем, гелеобразование в которых инициируется введением раствора электролита, например, хлоридов различных металлов [1]. Цель работы – изучение влияния ближайшего соседа хлорид-аниона – бромида на процесс самосборки в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР).

Для исследования была приготовлена серия образцов ЦСР с различным содержанием бромида калия (0.1–0.3 мМ). Оказалось, что в случае бромид-аниона мы имеем дело с быстро протекающими процессами, через 1 день в образцах наблюдается фазовое разделение.

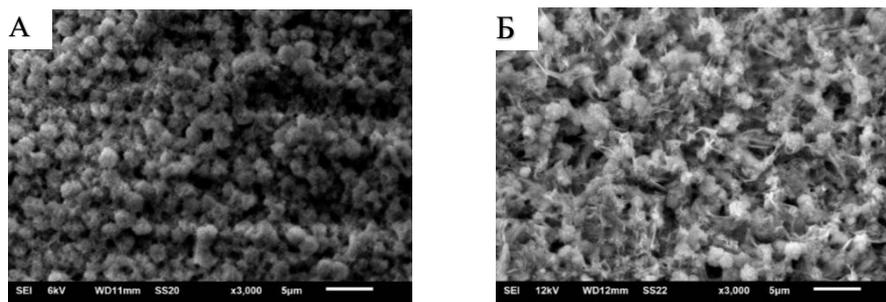


Рис.1. СЭМ изображения вымороженных в жидком азоте образцов ЦСР с KBr:

А – 0.1; Б – 0.3 мМ

Существенные изменения в электронном строении супрамолекулярных кластерных цепочек ЦСР, происходящие под влиянием бромид-аниона, исследованы с помощью УФ спектроскопии и подтверждаются данными СЭМ. Из рисунка видно, как меняется морфология агрегатов в ЦСР при увеличении концентрации бромид-аниона. При низком содержании KBr кластерные цепочки ЦСР формируют агрегаты почти сферической формы (Рис. А). Рис. Б демонстрирует частичное разрушение сферических агрегатов вследствие фрагментации супрамолекулярных цепочек. Увеличение концентрации бромид-аниона приводит к разрыву кластерных цепочек, состоящих из молекул меркаптида серебра  $[(-\text{---Ag-S(R)---})_n\text{Ag}]$ , где R – остаток цистеина, поскольку присутствующие в растворе избыточные ионы  $\text{Ag}^+$  могут координироваться как с атомом серы молекул меркаптида серебра, так и с бромид-анионом. Таким образом, изучение влияния бромид-аниона на процессы, протекающие в ЦСР – важный этап в понимании механизма самосборки и гелеобразования в системах на основе низкомолекулярных гелеобразователей (желаторов).

Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

### Литература

1. Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. О процессе самоорганизации в водных цистеин-серебряных растворах под воздействием хлоридов металлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2016. №2. С. 99-107.



## Резонансное усиление поглощения видимого света в ультратонких гибридных слоях органических хромофоров и наночастиц золота

Наумова А.Д.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>

Студентка, 3 курса бакалавриата

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [naumovaaaalena@gmail.com](mailto:naumovaaaalena@gmail.com)

Одним из подходов к повышению эффективности органических фотовольтаических элементов является усиление поглощения видимого света слоями хромофоров. В данной работе эта задача решена с помощью гибридных ультратонких слоев на основе органических хромофоров и ансамблей наночастиц золота (AuНЧ), поглощающих свет одинаковой частоты. Резонансное усиление поглощения (РУП) в таких гибридах может возникать за счет попадания молекул в сильное электромагнитное поле, генерируемое вокруг частиц за счет возбуждения поверхностного плазмонного резонанса.

Поскольку поле плазмона распределено вокруг частиц неравномерно, геометрия контакта между AuНЧ и органическим слоем должна влиять на вероятность появления РУП эффекта. Для проверки этого тезиса были получены ультратонкие гибриды на основе AuНЧ и производных перилена и диацетилена, в которых хромофоры либо связаны ковалентно, благодаря чему формируют кристаллические агрегаты, либо собраны в единую систему за счет нековалентных взаимодействий между карбоксильными группами молекул и оксида графена (ОГ), что дает шероховатые слои. Гибриды получали путем последовательного переноса органического слоя и плазмонного ансамбля AuНЧ (ПА) на твердые подложки. Для сборки ПА использовали метод субстрат-индуцированной конденсации катион-анионной смеси ПАВ на поверхности золя AuНЧ, позволяющий настраивать положение максимума поглощения ПА в диапазоне 530–650 нм с нанометровым разрешением. Эффект РУП оценивали с помощью сравнительного анализа спектров поглощения контрольных пленок отдельных компонентов и гибридной системы. В случае кристаллического органического слоя РУП эффект не наблюдается, что может быть связано с точечным контактом между AuНЧ и гладкой поверхностью кристалла. Если хромофоры связаны нековалентно, AuНЧ погружаются в шероховатый слой, что приводит к распространению плазмона в слое и возникновению РУП.

Следующим этапом стала разработка одностадийного метода получения гибридов с РУП на основе нековалентно связанных хромофоров. Для этого гибридные слои, образованные путем адсорбции компонентов смешанной водной субфазы ОГ/перилена/ $Zn(OAc)_2$ /AuНЧ на ультратонком слое диацетиленового ПАВ, сформированном на ее поверхности, вертикально переносили на твердые подложки. Данные СЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния подтвердили интеграцию хромофоров и AuНЧ в гибридный слой. Анализ спектров поглощения пленок, полученных с ацетатом цинка и без добавления соли, показал, что включение AuНЧ происходит только в присутствии цинка, что указывает на взаимодействие ионов  $Zn^{2+}$  с карбоксильными группами цитратной оболочки частиц и карбоксильными группами хромофоров и ОГ.

Таким образом, на данном этапе работы выявлена зависимость возникновения РУП от геометрии контакта между AuНЧ и слоем хромофоров и разработан одностадийный подход к получению гибридов, удовлетворяющих условиям возникновения РУП. Следующим шагом станет исследование электрофизических свойств электрических ячеек на основе полученных ультратонких гибридов и установление связи между возникновением РУП и эффективностью фотовольтаического элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-13-00279.



**Реология растворов полисульфона с хлоридом лития****Никонова Д.И.***Студент, 4 курс бакалавриата**Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Институт электротехники и электрификации, Москва, Россия**E-mail: [di\\_nik1003@mail.ru](mailto:di_nik1003@mail.ru)*

Ионнообменная мембрана используется как электролит для топливных элементов. Электролит – полимерная матрица, в которой растворена соль, где ионы соли должны обеспечивать ионную проводимость электролита топливного элемента. Требования к ионнообменным мембранам: высокая ионная проводимость, при этом низкая электронная проводимость, устойчивость к окислителям и восстановителям и др. В качестве матрицы был выбран полисульфон (ПСФ), из-за его прочности, устойчивости к высоким температурам и химической стойкости, полимер имеет функциональную сульфонильную группу. Следующий компонент соль – хлорид лития. Его добавляют для обеспечения ионной проводимости.

Одним из основных методов исследования структуры растворов полимеров является ротационная реометрия. Реология – метод контроля структуры жидкости и жидкоподобных систем, определяющий их физико-механические характеристики. При различных концентрациях полисульфона с хлоридом лития характер течения раствора может сильно меняться, а ротационная реометрия позволит отследить изменения в структуре растворов. Цель работы: изучение реологических свойств полисульфона с хлоридом лития. Данные изменения реологических свойств можно определить при помощи ротационного вискозиметра и реометра. В настоящей работе реологические свойства растворов изучены с помощью реометра Kinexus PRO.

Для стабилизации различных веществ используются диспергационные методы, а с раствором полисульфона с хлоридом лития применяется механическое диспергирование. Данный метод проводится в вакуумном смесителе.

Изучение реологических свойств, приготовленных растворов, осуществляется в трёх тестах. Первый тест выявляет зависимость вязкости от скорости сдвига, второй тест определяет зависимость модулей вязкости и упругости от амплитуды осцилляции, а третий – зависимость модулей вязкости и упругости от частоты. С помощью этих тестов определяется величина вязкости, участок линейной вязкоупругости и частотные зависимости от дисперсии.

Проведенное исследование показало, как изменяются значения вязкости от процесса диспергирования и соотношении концентраций полисульфона с хлоридом лития. Полученные результаты при развертке по амплитуде и частоте показывают, что длина области вязкоупругости и частотная зависимость зависит от стабилизации данных растворов.





**Самосборка наночастиц золота на границе жидкость-жидкость  
как платформа для метода гигантского комбинационного рассеяния**

**Павлова А.А., Смирнов Е.А.**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Университет ИТМО, факультет НОЦ ИнфоХимии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [arinapavlova29@mail.ru](mailto:arinapavlova29@mail.ru)*

Пленки и покрытия из наночастиц являются ключевыми компонентами многих новых технологий благодаря их электрическим и оптическим свойствам. Для создания упорядоченных пленок наночастиц используют мягкие интерфейсы, такие как границы раздела жидкость-жидкость. С момента открытия Йогевом и Эфримой металлических гибких пленок в их работе в 1988 г. [1] было предпринято множество попыток улучшить процедуру синтеза и исследовать свойства таких пленок [2–4].

В этой работе мы представляем простой подход к самосборке наночастиц (НЧ) золота без функционализации НЧ или использования ковалентных линкернов. Самосборка происходит за счет молекул тетрагидрофульвалена (ТТФ) в органической фазе (дихлорэтаноле) при контакте с цитратными НЧ, синтезированными по методу Френса [6], при сильном перемешивании в эмульсии, что приводит к образованию непрерывной блестящей пленки золота [5]. Полученные сборки НЧ золота могут самовосстанавливаться после процесса повторного диспергирования.

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что наночастицы имеют средний диаметр от 14 до 58 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал не превышал  $-25$ – $30$  мВ.

Далее такие пленки упорядоченных наночастиц предлагается использовать в рамановской спектроскопии для усиления слабого сигнала рассеяния. Перенос пленок осуществляли с помощью метода Drain-to-Deposit [7] и аквапринта. Далее морфология полученных подложек была исследована методом сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии, а усиливающие свойства оценены на примере красителя Родамин 6Ж в рамановской спектроскопии.

В итоге были синтезированы наночастицы золота среднего диаметра от 14 до 58 нм, плотноупакованные плёнки которых затем перенесли на твёрдые подложки (кремний, пластик) и т.д. Параметры усиливающих подложек в рамановской спектроскопии были определены в экспериментах с красителем Родамин 6Ж, распределение горячих точек по поверхности соответствовало морфологии и было равномерным. В ближайшем будущем планируется тестирование подложек с природными фенольными соединениями.

*Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№22-73-00206).*

### **Литература**

1. Yogev D., Efrima S. Raman scattering from silver metal liquidlike films //The Journal of Physical Chemistry. – 1988. – Т. 92. – №. 20. – С. 5761-5765.
2. Yogev D., Deutsch M., Efrima S. Structural studies of silver metal liquid-like films //The Journal of Physical Chemistry. – 1989. – Т. 93. – №. 10. – С. 4174-4179.
3. Kowalczyk B., Lagzi I., Grzybowski B. A. “Nanoarmoured” droplets of different shapes formed by interfacial self-assembly and crosslinking of metal nanoparticles //Nanoscale. – 2010. – Т. 2. – №. 11. – С. 2366-2369.
4. Wang D., Duan H., Möhwald H. The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles //Soft Matter. – 2005. – Т. 1. – №. 6. – С. 412-416.
5. Smirnov E. et al. Gold metal liquid-like droplets //ACS nano. – 2014. – Т. 8. – №. 9. – С. 9471-9481.
6. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions //Nature physical science. – 1973. – Т. 241. – №. 105. – С. 20-22.
7. Yang G., Hallinan D. T. Self-assembly of large-scale crack-free gold nanoparticle films using a ‘drain-to-deposit’ strategy //Nanotechnology. – 2016. – Т. 27. – №. 22. – С. 225604.





## Изучение самодетформации структуры алюмоциркониевых сорбентов в растворе адсорбата

Пищулина А.Е.<sup>1</sup>, Гордиенко А.М.<sup>1,2</sup>, Вахрушев Н.Е.<sup>3</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия  
E-mail: [pischulinaal@mail.ru](mailto:pischulinaal@mail.ru)

Повышение содержания токсичных веществ в сточных водах за счет выбросов различных промышленных предприятий является серьезной проблемой на сегодняшний день. Сорбенты на основе оксидов металлов могут стать решением данной проблемы. В частности, прекурсоры алюмоциркониевой (AZ) керамики – ксерогели, обладающие высокой степенью дисперсности и пористости [1].

При длительном контакте твердого адсорбента с раствором адсорбата структура сорбента может деформироваться под действием давления жидкости [2]. Сорбент набухает из-за взаимодействия адсорбированных молекул между собой и с твердым телом. При этом пористость и сорбционные свойства могут как увеличиваться, так и уменьшаться [3]. В связи с этим целью данной работы было определить взаимосвязь адсорбционных характеристик AZ ксерогелей с их структурой, а также оценить влияние длительности контакта ксерогелей с водой и раствором сорбата с применением методов малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), низкотемпературной адсорбции азота БЭТ/БДХ, а также методами ТГ/ДСК, ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Ксерогели состава 65% $[\text{ZrO}_2(3\%(\text{Yb}_2\text{O}_3))]$ –35% $\text{Al}_2\text{O}_3$  были получены гидролизным золь-гель методом в присутствии поливинилпирролидона при температурах синтеза 10, 25 и 60 °С с высушиванием в сушильном шкафу при  $T = 180^\circ\text{C}$ . Удельная поверхность снижается в ряду температур ЗГС 10 °С – 25 °С – 60 °С (БЭТ/БДХ). Изотермы адсорбции дихромат-иона для данных ксерогелей характеризуются линейной формой. При увеличении длительности контакта сорбентов с раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  константа Генри (КГ) увеличивается 20-кратно. Методом МУРР были исследованы ксерогели в сухом виде, после выдерживания в воде и в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Полученные кривые рассеяния для сухого образца и выдержанного в растворе соли сильно различаются, что указывает на наличие саморазвития поверхности ксерогелей в растворе адсорбата. Из объемного распределения по размерам неоднородностей обнаружено увеличение радиуса пор основной фракции с 3.5 до 5 нм после выдерживания в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### Литература

1. Patel S.B., Panda A.P., Swain S.K., Patnaik T., Muller F et al. Development of aluminum and zirconium based xerogel for defluoridation of drinking water: Study of material properties, solution kinetics and thermodynamics // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018.
2. Gor G.Y., Huber P., Bernstein N. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials— A review // *Appl. Phys. Rev.* - 2017.
3. Perrier L., Pijaudier-Cabot G., Grégoire D. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media: Modeling and experimental validation on activated carbon // *Int. J. Solids Struct.* - 2018.





## Получение дисперсных систем на основе нематических жидких кристаллов в микрофлюидных каналах

Потанов О.А., Безруков А.Н., Галяметдинов Ю.Г.

Студент, 1 курс магистратуры

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия

E-mail: [olegpotanov00@gmail.com](mailto:olegpotanov00@gmail.com)

В последние годы значительный фундаментальный и практический интерес исследователей привлекают процессы с участием жидкокристаллических систем в микрофлюидных устройствах [1]. Подобные системы, в частности, привлекают внимание как потенциальные биосенсоры и системы люминесцентной термометрии в устройствах типа «лаборатория-на-чипе» [2].

В настоящей работе проанализированы условия формирования двухфазных систем нематический жидкий кристалл (ЖК-1282) – вода в микрофлюидном канале (Рис. 1). Установлено, что в неподвижных образцах дисперсной фазы ЖК при средней скорости потока до 50 мкм/с, характерна ориентация молекул мезофазы перпендикулярно стенкам микроканала. При средней скорости потока более 100 мкм/с в каплях происходит переход к хаотичной динамике доменов мезофазы, обусловленный конвекционными потоками в капле. Если ЖК-фаза формирует дисперсионную среду, при дальнейшем увеличении скорости потока наблюдается постепенный переход к ориентации молекул мезофазы вдоль оси микроканала.

Установлено соответствие между характером двухфазной системы ЖК-вода, скоростью потока в микроканале и соотношением расходов компонентов  $\phi$ . При  $\phi < 0.1$  формируется дисперсная система с каплями ЖК фазы, которая трансформируется в два параллельных потока ЖК и водной фазы при скорости потока более 500 мкм/с. С ростом значений  $\phi$  данный переход смещается в область более низких скоростей потока.

Выявленные закономерности позволяют осуществлять направленное регулирование свойств ЖК-систем в двухфазных потоках микрофлюидных устройств типа «лаборатория-на-чипе».

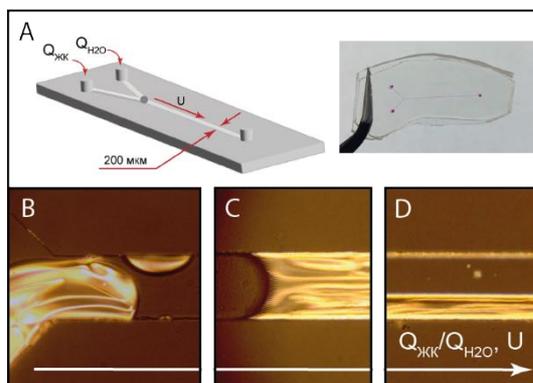


Рис. 1. А Схема и фото микрофлюидного чипа; В-С Дисперсные системы ЖК-вода; Д Параллельные потоки водной и ЖК фаз

### Литература

1. Zhang L., Chen Q., Ma Y., Sun J. Microfluidic Methods for Fabrication and Engineering of Nanoparticle Drug Delivery Systems // ACS Applied Bio Materials. 2020. Vol. 3, No. 1. P. 107-120.
2. Kim J. W., Oh Y., Lee S., Kim S. H. Thermochromic Microcapsules Containing Chiral Mesogens Enclosed by Hydrogel Shell for Colorimetric Temperature Reporters // Advanced Functional Materials. 2022. Vol. 32, No. 9. P. 2107275.





**Электрофизические свойства ультратонких гибридных покрытий  
на основе оксида графена и производных полидиацетиленов**  
*Радыгин К.О.<sup>1,2</sup>, Гусарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Александров А.Е.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 2 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [maktwisp20034920@gmail.com](mailto:maktwisp20034920@gmail.com)*

На сегодняшний день большое внимание уделяется исследованиям в области органической электроники, направленных на снижение стоимости электронных устройств, увеличение их стабильности, а также минимизацию воздействия на окружающую среду при сохранении высокой эффективности. В этой связи возрос интерес к поиску новых подходов к получению ультратонких гибких покрытий, открывающих возможности создания гибких тонкопленочных устройств нового поколения.

Особое значение имеют ультратонкие гибридные материалы на основе оксида графена (ОГ) и органических хромофоров. В таких системах оксид графена обеспечивает механическую прочность и гибкость материалов, а также задает структурный мотив ансамбля органических молекул. В свою очередь, свойства органического компонента определяют полезные функции материала, поскольку позволяют настраивать фотоактивные, электропроводящие, механические и поверхностные характеристики гибрида.

Для получения ультратонких покрытий ОГ/органический хромофор, необходимо иметь в распоряжении методы, позволяющие получать ультратонкие плёнки с контролируемой на молекулярном уровне структурой. В данной работе был предложен простой одностадийный метод получения ультратонких гибридных материалов на основе ОГ и 10,12-пентакозадиеновой кислоты (ПДК). Для этого на лавсановую подложку с оксидом индия-олова (ИТО) вертикально переносили адсорбционные слои ОГ/ПДК с использованием автоматического диппера [1]. Присутствие обоих компонентов в плёнке было подтверждено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. По данным атомно-силовой микроскопии толщина таких покрытий составляет 5–10 нм. Для оценки электрофизических свойств гибриды были интегрированы в электронные ячейки с архитектурой лавсан+ИТО/ОГ/ПДК/С<sub>60</sub>/VSP/Al.

Анализ вольтамперных характеристик показал, что такие системы демонстрируют ярко выраженное нелинейное поведение, сопровождающееся появлением петли гистерезиса при положительной и отрицательной развёртках потенциала. Эффект может быть усилен за счет образования фототока при поглощении фотонов органическим полимером. Было продемонстрировано, что покрытие остается стабильным при многократном циклировании и не теряет функциональные свойства спустя 4 месяца эксплуатации. Для сравнения были сделаны контрольные системы со строением стекло+ИТО/С<sub>60</sub>/VSP/Al, лавсан+ИТО/С<sub>60</sub>/VSP/Al, лавсан+ИТО/ПДК/С<sub>60</sub>/VSP/Al, лавсан+ИТО/ОГ/С<sub>60</sub>/VSP/Al, в которых данный эффект не наблюдался.

Гистерезис вольтамперных кривых может быть связан с большой концентрацией ловушек при контакте поверхностей металл/полупроводник в слоистой электронной ячейке. Полученные данные открывают перспективу применения ультратонких гибридных покрытий ОГ/ПДК в качестве устройств хранения информации (мемристоров).

### Литература

1. Gusarova, E. A. *et al.* Interfacial self-assembly of ultrathin polydiacetylene/graphene oxide nanocomposites: A new method for synergetic enhancement of surface charge transfer without doping. *Colloids Interface Sci. Commun.* **46**, 100575 (2022).



**Фазовые диаграммы тройных систем «вода – алканол – гидрофоб»****Сеглюк В.С., Кучиерская А.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Губкинский университет, факультет химической технологии и экологии,  
Москва, РоссияE-mail: [vika2001v@icloud.com](mailto:vika2001v@icloud.com)

В настоящее время экстракция липидных компонентов из природного сырья проводится в основном на основе методик с использованием тройных систем «вода – метанол – галогеналкан», одной из наиболее известных из них является методика Бляя–Дайера [1]. Существующие схемы экстракции основаны на эмпирических данных, в то время как фазовые равновесия в системах остаются недостаточно исследованными. Кроме того, интерес представляет подбор новых экстракционных систем, включающих менее токсичные компоненты.

В рамках данной работы было изучено фазовое поведение тройных систем «вода – метанол – хлороформ», «вода – метанол – дихлорметан», «вода – этанол – этилацетат» и «вода – этанол – циклогексан» при 4 °С. Положение границ расслоения и критических точек в системах было определено методом волюметрического титрования.

Сравнение полученных диаграмм для систем «вода – метанол – хлороформ» и «вода – метанол – дихлорметан» показывает, что в случае дихлорметана двухфазная область на фазовой диаграмме меньше, что согласуется с данными по растворимости галогеналканов в воде [2]. Для обеих систем при увеличении общего содержания гидротропа его концентрация в водной фазе растёт быстрее, чем в масляной, что отражается в наклоне хорд равновесия. В системе с дихлорметаном критическая точка расположена ближе к вершине гидрофоба; в системе с хлороформом – вблизи максимума кривой расслоения. Для данных систем было проведено сравнение диаграмм при 4 °С и 20 °С. Снижение температуры ведет к увеличению растворимости галогеналканов в воде, что приводит к уменьшению двухфазных областей вблизи вершины воды. Напротив, растворимость воды в галогеналканах снижается при понижении температуры, и двухфазные области со стороны вершины галогеналкана увеличиваются [2]. Смещение критической точки на фазовых диаграммах при изменении температуры незначительно.

В настоящее время наблюдается тенденция к переходу на более экологически безопасные растворители, в первую очередь это касается отказа от использования галогеналканов в качестве гидрофобных компонентов, и в литературе довольно активно изучается возможность использования системы с этанолом и этилацетатом для экстракции липидов [3]. Однако ее использование может быть в значительной степени ограничено высокой взаимной растворимостью воды и гидрофобного компонента. Это приводит как к сложностям в построении траектории процесса, так и к сравнительно низкой эффективности и селективности экстракции. Для системы «вода – этанол – циклогексан» взаимная растворимость воды и гидрофоба, напротив, достаточно мала, что делает ее перспективной для использования в процессах экстракции.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10388). Авторы выражают благодарность научному руководителю доц. Новикову А.А. и доценту Семенову А.П.*

**Литература**

1. Bligh E. G., Dyer W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Can. J. Physiol. Pharmacol. 1959. Vol. 37(8). P. 911-917.
2. Horvath A. L., Getzen F. W., Maczynska Z. SOLUBILITY DATA SERIES, HALOGENATED METHANES WITH WATER // Solubility Data Series. 1995. Vol. 60.
3. Breil C., Abert Vian M., Zemb T., Kunz W., Chemat F. “Bligh and Dyer” and Folch methods for solid–liquid–liquid extraction of lipids from microorganisms. Comprehension of solvation mechanisms and towards substitution with alternative solvents // Int. J. Mol. Sci. 2017. Vol. 18(4). P. 708.



## Влияние строения ССЕ на реологические свойства нефти

Тарасов В.Е.<sup>1</sup>, Кривцова К.Б.<sup>2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup> Университет информационных технологий, механики и оптики, МФ КТuУ,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Томский Политехнический университет, ИШПР, Томск, Россия

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

Нефтяная дисперсная система (НДС), представляет собой смесь большого количества веществ углеводородного и неуглеводородного строения, существующих в молекулярной форме, а также в виде надмолекулярных структур – сложных структурных единиц (ССЕ), размер и агрегативная устойчивость которых во многом определяют свойства нефти. Ранее, в работе [1] было показано, что при внесении в нефть небольших количеств природных нефтяных смол, происходит перераспределение вещества между ССЕ и дисперсионной средой, что приводит к изменению строения ССЕ НДС.

Целью данной работы является изучение влияния изменения строения ССЕ на реологические свойства нефти. В качестве объектов исследования выбраны легкая нефть м/р «Верхнесалатское» и средняя нефть м/р «Снежное».

В ходе исследования в образцы нефти было добавлено небольшое количество природных нефтяных смол, после чего смесь была выдержана в закрытом сосуде в течение 24 часов, затем была измерена вязкость.

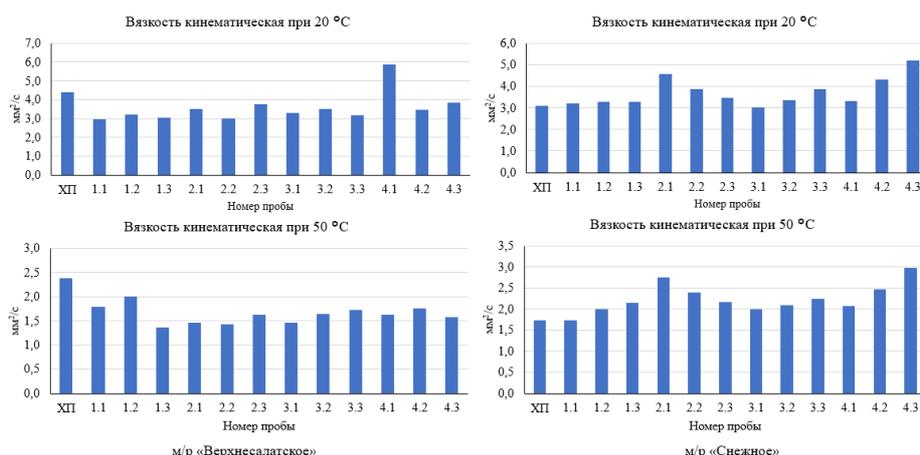


Рис. 1. Кинематическая вязкость исходных нефтей и в смеси с ингибиторами

В образцах нефти м/р «Верхнесалатское» наблюдается снижение вязкости на 19%, что обусловлено миграцией вещества из сольватных оболочек в объем нефти, препятствующей 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, т.е. «захватом» части низкомолекулярного вещества.

Таким образом, строение ССЕ оказывает непосредственное влияние на реологические свойства НДС. Причем, с увеличением количества веществ, способных образовывать ядро ССЕ, в том числе ВМС нефти, данный эффект будет наблюдаться более выражено. В следствие этого, данный вопрос является более значимым для тяжелого нефтяного сырья. Также стоит отметить, что, как показано ранее, данный параметр НДС является управляемым, а значит может быть изменен в ходе различных технологических процессов.

### Литература

1. Тарасов, В. Е. Исследование ингибирующего влияния природных нефтяных смол на процесс коагуляции асфальтенов // Химия нефти и газа : Материалы XII Международной конференции.– Томск: ФГБУН ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН, 2022. – С. 156-157.



**Получение тонких наночастиц сульфида молибдена  
и их функционализация порфиринами цинка  
Тумбинский К.А.<sup>1,2</sup>, Соколов М.Р.<sup>1,3</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии РАН, лаборатория биоэлектрохимии,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [tumbinskiyk@gmail.com](mailto:tumbinskiyk@gmail.com)*

Функционализация двумерных материалов органическими молекулами является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химии материалов. Изготовление гибридных материалов из двумерных полупроводников, таких как дихалькогениды переходных металлов, особенно важно для приложений, использующих донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами для инициирования переноса заряда/энергии. Эти материалы могут быть широко полезны для катализа, фотокатализа, селективного химического зондирования и органической электроники.

Нанодисперсные дихалькогениды проявляют ряд полезных свойств, таких как оптическая прозрачность и сильная люминесценция. Комбинируя эти неорганические полупроводниковые матрицы с мощными органическими хромофорами, потенциально можно имитировать синергию свойств компонентов путем передачи энергии между ними под воздействием света. Порфирины являются особенно интересными органическими компонентами для этой цели, поскольку их фотохимические и рецепторные свойства обеспечивают им как сенсорную, так и фотокаталитическую активность. Однако интеграция двумерных дихалькогенидов с такими громоздкими молекулами в организованные архитектуры, организующие их функционирование, остается сложной задачей.

В данной работе был использован новый метод жидкофазного расщепления в насыщенном растворе 2-метилимидазола для получения химически чистых ультратонких наноллистов MoS<sub>2</sub> [1]. Эти частицы были функционализированы молекулами порфирина через координационную связь с металлическими кластерами ацетата цинка методом самосборки. Интеграция была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа и флуоресцентной спектроскопии. Кроме того, были исследованы каталитические свойства полученного гибридного материала в условиях отсутствия и наличия ультрафиолетового облучения.

### Литература

1. Sokolov M. R. et al. A new 2-methylimidazole-assisted liquid-exfoliation method for a rapid scalable fabrication of chemically pure MoS<sub>2</sub> nanosheets // Colloid and Interface Science Communications. – 2022. – Т. 47. – С. 100604.



**Гидрогели на основе биосовместимых амфифильных блок-сополимеров****P(D,L)LA-*b*-PEG-*b*-P(D,L)LA****Фомина Ю.С., Загоскин Ю.Д.***Аспирант, 1 год обучения**ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,**Москва, Россия**E-mail: [ledy\\_uylia-98@mail.ru](mailto:ledy_uylia-98@mail.ru)*

Гидрогели – это дисперсные системы, состоящие из трехмерной сетки высокомолекулярных соединений и воды в качестве дисперсионной среды. Научно-практический интерес в области биомедицины к данному классу материалов обусловлен в первую очередь высоким содержанием воды (свыше 80 масс.% [1]), что делает такие материалы «прозрачными» для метаболитов и улучшает их биосовместимость. Использование биоразлагаемых биосовместимых полимеров в качестве основы гидрогелей открывает возможности применения материалов в области тканевой инженерии и адресной доставки лекарств. Одними из перспективных соединений данной области являются амфифильные блок-сополимеры лактида и полиэтиленгликоля (PLA-*b*-PEG-*b*-PLA). За счет различной природы блоков гидрогелевые материалы могут быть нагружены как гидрофильными, так и гидрофобными лекарственными препаратами, а за счет изменения полимерного состава возможно регулировать физико-механические характеристики гидрогелей. Однако в большинстве известных научных трудов значения модуля упругости сравнительно невысокие (1–10 кПа), что существенно сужает круг возможных применений гидрогелевых материалов [2]. В настоящей работе были получены гидрогелевые материалы со значениями модуля упругости свыше 40 кПа.

Синтезированы блок-сополимеры P(D,L)LA-*b*-PEG-*b*-P(D,L)LA с аморфным блоком полилактида. Соотношения гидрофильного и гидрофобного блоков составили: 1:0,5; 1:1; 1:1,5. Синтез проводили в расплаве в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 160 °С в присутствии катализатора 2-этилгексаноата олова. На основе данной серии были получены гидрогелевые материалы методом замены растворителя. Блок-сополимеры растворяли в «хорошем» для обоих блоков растворителе 1,4-диоксане с концентрацией 20 масс.%, а затем ухудшали качество растворителя заменой органической среды на водную. Вследствие агрегации блоков полилактида образуются проходные цепи полиэтиленгликоля и формируется физическая сетка гидрогеля. Полученные материалы были исследованы методом малоуглового рентгеновского рассеяния. На основании полученных зависимостей были рассчитаны наиболее вероятные расстояния между рассеивающими центрами полимерной матрицы. Установлено, что с увеличением длины гидрофобного блока возрастает межплоскостное расстояние, что связано с увеличением размера формируемых агрегатов сетки гидрогеля. Также полученные материалы были исследованы методом механического анализа. В испытаниях на одноосное сжатие были получены кривые напряжения при сжатии (кПа) от деформации (%). По углу наклона касательной к начальному участку кривой были рассчитаны модули упругости гидрогелевых материалов, значения которых достигают 40 кПа, о чем ранее не сообщалось в научной литературе для подобных систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-1357.*

**Литература**

1. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. / ed. Kudela. V. FL: Wiley, 1987.
2. Bhatia S. R. et al. Impact of stereochemistry on rheology and nanostructure of PLA-PEO-PLA triblocks: stiff gels at intermediate L/D-lactide ratios // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 7255-7263.





**pH-чувствительные системы червеобразных мицелл  
поверхностно-активного вещества с внедренными нанотрубками галлуазита  
Шишханова К.Б.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [kamillashishkhanova@gmail.com](mailto:kamillashishkhanova@gmail.com)*

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) при определенных условиях могут образовывать длинные червеобразные мицеллы, которые, переплетаясь, формируют трёхмерную сетку в растворе, придавая ему вязкоупругие свойства. Они характеризуются такими параметрами, как модулем упругости, вязкостью при нулевой скорости сдвига, временем релаксации и другими [1]. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, pH среды, температуры. Поэтому червеобразные мицеллы широко используют как загустители с управляемыми свойствами в нефтедобыче, косметике, бытовой химии. Существуют способы увеличения вязкоупругих свойств мицеллярных сеток для расширения их областей применения, в том числе путем внедрения в систему наночастиц [2].

В данной работе были созданы мягкие вязкоупругие нанокомпозиты на основе переплетенных линейных червеобразных мицелл катионного ПАВ эруцил бис(гидроксиэтил)метиламмонийхлорида (ЭГАХ) и алюмосиликатных нанотрубок глины галлуазита, заряд поверхности которых зависит от pH. Полученные системы исследовались методами реометрии, измерения  $\xi$ -потенциала, термогравиметрического анализа и крио-ПЭМ.

Было показано, что нанотрубки индуцируют увеличение вязкости, что можно объяснить их включением в сеть переплетенных червеобразных мицелл ПАВ посредством прикрепления концов мицелл к двойному слою молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности нанотрубок. Соединения между мицеллами и нанотрубками были визуализированы с помощью крио-ПЭМ.

Системы демонстрируют своеобразные кривые текучести с двумя наклонами и плато между ними. Первый наклон связан с ориентацией нанотрубок (при более низких скоростях сдвига), а второй – самих мицеллярных цепей (при более высоких скоростях сдвига) вдоль направления потока. Промежуточное плато вязкости может представлять собой стабильный поток, когда все нанотрубки ориентированы, в то время как мицеллярные цепи - нет.

Было показано, что данная нанокомпозитная система чувствительна к pH. Её вязкость увеличивается в 30 раз с увеличением pH с 4 до 9, что было объяснено увеличением поверхностного заряда нанотрубок, благоприятствующего взаимодействию с противоположно заряженными мицеллами. Такие мягкие материалы с легко изменяемыми реологическими свойствами очень перспективны для различных применений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).*

### **Литература**

1. Chu Z., Dreiss C.A., Feng Y., Smart Wormlike Micelles // Chem. Soc. Rev. 2013. 42. 7174–7203.
2. Philippova O.E., Molchanov V.S. Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2019. 43. 52–62.





## Особенности самосборки липидных наночастиц с помощью микрофлюидного картриджа

**Шмыков Б.Д., Заборова О.В.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

Липидные наночастицы (ЛНЧ) на сегодняшний день являются ведущими средствами доставки лекарственных препаратов на основе нуклеиновых кислот (РНК). В их состав входят четыре ключевых компонента, обеспечивающие образование устойчивой дисперсии частиц: катионный липид, фосфолипид, липид, конъюгированный с полиэтиленгликолем, и холестерин. Классическим методом получения частиц является смешение раствора липидов в этаноле с водным раствором РНК в цитратном буфере в специальном микрофлюидном картридже [1, 2].

В недавней работе [3] был предложен так называемый однофазный метод получения ЛНЧ, где изначально формируются «пустые», то есть не содержащие РНК, частицы, а уже затем происходит инкапсуляция РНК в них. В перспективе этот метод может позволить расширить применение ЛНЧ в клинической практике как функциональных средств, а также значительно снизит их стоимость. Однако на данный момент остаются неясными особенности механизма загрузки РНК в ЛНЧ в данном методе.

Целью данной работы было установить особенности самосборки РНК–содержащих липидных наночастиц в микрофлюидном картридже. Пустые частицы получали смешением раствора липидов в этаноле с цитратным буфером, часть из которых диализовали против фосфатного буфера (PBS). Полученные пустые частицы далее смешивались либо с растворами РНК в цитратном или фосфатном буферных растворах, либо с теми же буферными растворами без РНК. Полученные частицы характеризовали с методами динамического рассеяния света (размер частиц) и микроэлектрофореза (поверхностный заряд частиц). Эффективность загрузки РНК определяли стандартным методом с использованием флуоресцентного красителя RiboGreen™.

В ходе работы было показано, что увеличение размеров частиц во время диализа вызвано удалением этанола. Также продемонстрировано, что на поверхности частиц содержится катионный липидоид, определяющий заряд поверхности в зависимости от pH среды, и что для инкапсуляции РНК в ЛНЧ необходима кислая среда с pH ниже, чем  $pK_a$  ионизируемого липида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии президента Российской Федерации (СП-2803.2021.4)*

### Литература

1. Kulkarni J. A. et al. Lipid nanoparticle technology for clinical translation of siRNA therapeutics //Accounts of chemical research. – 2019. – Т. 52. – №. 9. – С. 2435-2444.
2. Evers M. J. W. et al. State-of-the-art design and rapid-mixing production techniques of lipid nanoparticles for nucleic acid delivery //Small Methods. – 2018. – Т. 2. – №. 9. – С. 1700375.
3. Kulkarni J. A. et al. Spontaneous, solvent-free entrapment of siRNA within lipid nanoparticles //Nanoscale. – 2020. – Т. 12. – №. 47. – С. 23959-23966.



**Создание комбинированных люминесцирующих нанодисперсий с карбазолсодержащими дикарбонильными комплексами европия для применения в иммунофлуоресцентном медико-биологическом анализе**

**Шубина А.Г.**

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный областной педагогический университет,  
факультет естественных наук, Мытищи, Россия

E-mail: [shubina.anna98@yandex.ru](mailto:shubina.anna98@yandex.ru)

Современная диагностика возбудителей инфекционных болезней, а также маркеров соматических заболеваний определяет повышенные требования к чувствительности и экспрессности методов иммунофлуоресцентного анализа. Одним из основных направлений является использование меток на основе комплексов лантаноидов, в частности, методы биочипирования, основанные на использовании люминесцирующих наночастиц. В качестве комплексонов лантаноидов используются фторированные  $\beta$ -дикетоны, в ряду которых в последнее время осуществляется поиск наиболее эффективных сенсibilizаторов [1, 2].

В настоящей работе осуществлено комплексное исследование методов получения люминесцирующих нанодисперсий комбинированного типа с использованием тетракетона на основе карбазола **A**. Комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  с лигандом **A** формируют в воде агрегативно устойчивые дисперсии, которые имеют максимумы полос поглощения  $\approx 370$ – $380$  нм и длительное время жизни возбужденного состояния ( $> 500$  мкс), а также интенсивно люминесцируют в характеристической для европия области (615 нм). На основе полученных наночастиц были получены двухслойные комбинированные наночастицы с силикатным покрытием **B**.

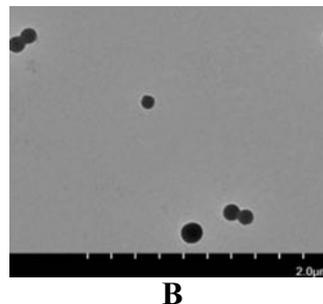
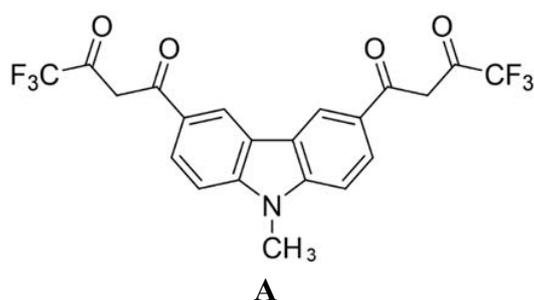


Рис. 1. **A** Структура используемого карбазолсодержащего лиганда;  
**B** Электронная микрофотография наночастиц

Комбинированные нанодисперсии имеют повышенную агрегативную устойчивость и устойчивость люминесценции, визуализируются при концентрациях  $C_{\text{Eu}} = 5.5 \cdot 10^{-16}$  М в условиях твердофазной индикации, что позволяет считать их перспективными для дальнейшей разработки в качестве реагентов для иммунофлуоресцентного анализа.

Работа выполнена при грантовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа «УМНИК»). Автор выражает благодарность руководителю проф. Васильеву Н.В., а также проф. РАН Вацадзе С.З., к.х.н. Пугачеву Д.Е., Парамонову Д.В., Пенцаку Е.О. за помощь при выполнении отдельных этапов работы.

#### Литература

1. Pugachov D.E., Vasil'ev N.V., Kostryukova T.S., Zatonsky G.V., Vatsadze S.Z. Fluorinated tetraketone derivatives of n-substituted carbazoles and their Eu(III) complexes for fluorescence immunoassay//Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2018. Т. 54. № 5. С. 528-534.
2. Пугачев Д.Е., Кострюкова Т.С., Ивановская Н.П., Лямин А.И., Романов Д.В., Моисеев С.В., Затонский Г.В., Осин Н.С., Васильев Н.В. Фторированные бис- $\beta$ -дикетоны конденсированного ряда и люминесцентно-спектральные свойства их комплексов с европием//Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 5. С. 779-785.



## Экспериментальное и теоретическое исследование межфазных процессов в ПАВ-хелатных составах

Юнусов Т.И., Давлетшина Л.Ф.

Аспирант, 3 год обучения

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва, Россия

E-mail: [timyun96@gmail.com](mailto:timyun96@gmail.com)

Хелаты находят свое применение в области нефтегазодобычи в качестве реагентов для удаления солеотложений и их ингибирования, как добавка к кислотным составам и жидкостям гидроразрыва пласта, а в последнее время – как агенты для стимуляции скважин и увеличения нефтеотдачи.

Конечный успех данных операций во многом определяется межфазным натяжением (МФН) на границе хелатная композиция – углеводород. Тем не менее, МФН хелатных реагентов в чистом виде довольно велико (порядка  $10^0$ – $10^1$  мН/м) и нуждается в уменьшении. Одним из путей уменьшения МФН является добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ). Тем не менее, взаимовлияние ПАВ и хелатных реагентов на процессы на межфазной границе изучено не до конца.

В данной работе предлагается экспериментальная и теоретическая методология изучения взаимовлияния ПАВ и хелатных реагентов. Использовались катионный и анионный ПАВ с одинаковой длиной цепи – додецилсульфат натрия (СДС) и додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ). В качестве хелатного реагента использовался 0.4 М раствор ЭДТА (рН = 6.74) с добавлением 0.05 М лимонной кислоты. В экспериментальной части определялось межфазное натяжение растворов ПАВ в воде в отсутствие хелатного реагента и при его наличии на границе с *n*-октаном. Определялся общий вид кривых МФН и их смещение при введении хелатного реагента, а также изменение критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В теоретической части проводилась молекулярно-динамическое моделирование. Определялись профили плотности вдоль *Z*-координаты, радиальные функции распределения и параметры образования водородных связей.

Экспериментально было установлено, что МФН и ККМ обоих ПАВ снижается при введении хелатного реагента по сравнению с раствором ПАВ в дистиллированной воде (рисунок 1).

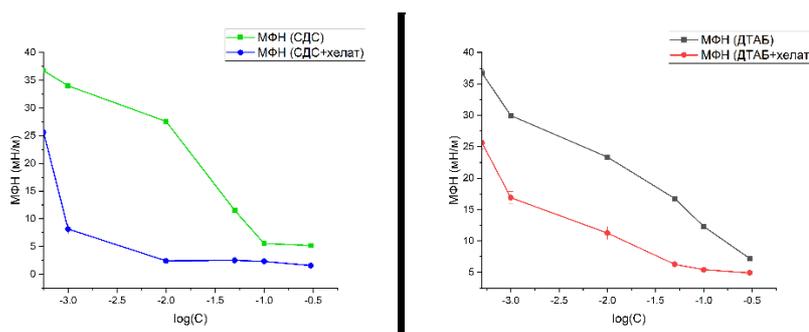


Рис. 1. МФН растворов СДС (слева) и ДТАБ (справа).

С помощью моделирования установлено, что введение хелатного реагента приводит к увеличению толщины межфазного слоя в ПАВ-содержащих системах. Введение хелатного реагента приводит к снижению количества водородных связей между молекулами воды и молекулами воды и ПАВ и увеличению плотности упаковки ПАВ в межфазном слое. Это указывает на высаливающий характер хелатного реагента. Кроме того, наблюдается электростатическое притяжение между ЭДТА и СДС, что также может способствовать снижению МФН.

Результаты данной работы и ее методология могут быть применены в процессе подбора ПАВ для технологических жидкостей, основанных на хелатных реагентах, в частности, для максимально возможного снижения их МФН.



## Исследование влияния добавок цитрата натрия на устойчивость наночастиц серебра, полученных электро-искровым методом Юренков Д.И.<sup>1</sup>, Фадейкина И.Н.<sup>1,2</sup>, Андреев Е.В.<sup>2</sup>

Студент 1 курс, магистратура

<sup>1</sup>Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: [danil\\_yurrenkov@mail.ru](mailto:danil_yurrenkov@mail.ru)

Одной из наиболее востребованных областей современной химии является получение новых наноструктурированных объектов. Перспективным применением наночастиц благородных металлов, в том числе серебра, является их использование для создания биологических сенсоров, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Спектроскопия ГКР применяется для обнаружения биологических объектов (белков, бактерий, вирусов) за счет явления плазмонного резонанса, при котором происходит усиление сигнала комбинационного рассеяния, что и обеспечивается наночастицами металла. В работе рассматривается способ стабилизации наночастиц серебра (НЧС), полученных электро-искровым методом [1] из деионизованной воды с добавлением цитрата натрия.

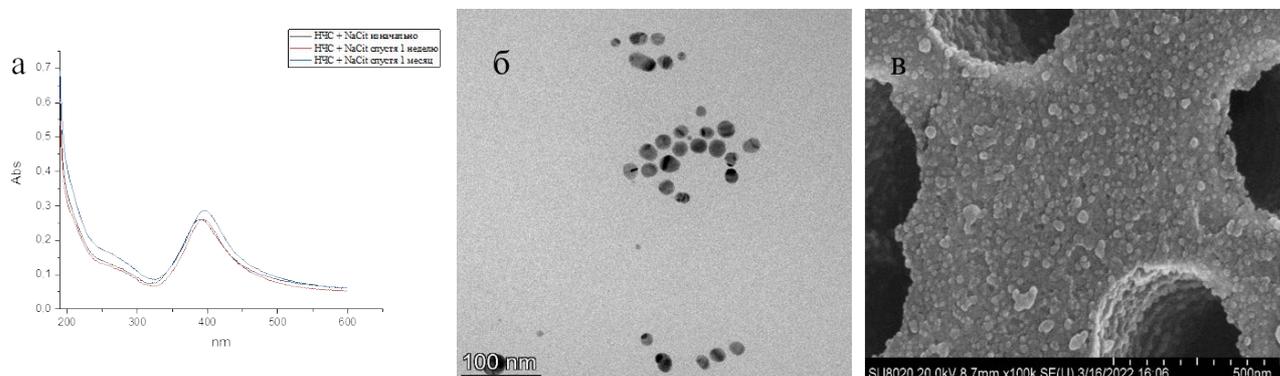


Рис. 1. А) Изменение спектров оптического поглощения в УФ и видимой области полученных коллоидных растворов НЧС, синтезированных в деионизованной воде с добавкой  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , Б) Микрофотография НЧС, полученная методом ПЭМ, В) Микрофотография НЧС, полученная методом СЭМ

Полученные в работе НЧС устойчивы во времени. По спектрам оптического поглощения видно, что пик плазмонного резонанса, наблюдаемый в районе 400 нм в течение месяца оставался практически неизменным. Средний диаметр полученных наночастиц, определенный методом ПЭМ, составил  $23 \pm 2$  нм, что говорит о монодисперсности. НЧС были использованы для осаждения на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталата. Слой НЧС сформировался плотным и равномерным, что видно на микрофотографии. Наличие карбонатной оболочки способствует более эффективной иммобилизации наночастиц, что позволит в дальнейшем рассчитывать на получение эффекта ГКР света на таких материалах, а также на их использование в качестве биологических сенсоров.

### Литература

1. Криставчук О.В., Никифоров И. В., Кукушкин В. И., Нечаев А. Н., Апель П. Ю. Иммобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран//Коллоидный журнал. - 2019. - том 79. - № 5. - с. 596–605.



## ПОДСЕКЦИЯ

---

# ИСТОРИЯ ХИМИИ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- история химии в целом и развитие отдельных направлений химической науки и химического образования,
- научно-биографические исследования,
- гендерные и социальные аспекты в истории химии,
- история химических учреждений и предприятий,
- развитие химического инструментария.

### Жюри:

Богатова Татьяна Витальевна, *к.х.н., доц. (председатель)*

Нудель Алла Игоревна, *главный хранитель Политехнического музея, куратор коллекции «Химическая лаборатория»*

Рыбакова Елена Вениаминовна, *научный сотрудник Института физической химии и электрохимии РАН*



**В. И. Лисев – создатель первой промышленной пластмассы в СССР****Лопатин Д.А., Жуков А.П.***Студент, 1 курс магистратуры**Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [mailto:lopatin@gmail.com](mailto:mailto:lopatin@gmail.com)*

Василий Иванович Лисев — химик, инженер, «главный организатор карболитового дела в СССР» [1-5]. Родился Василий Иванович в семье купца в городе Чухлома в январе 1881 года. Около 1903 года окончил Костромское химико-технологическое училище, затем работал преподавателем химии в Промышленном училище. Позже работал заведующим лабораторией, в должности инженера-химика по крашению шелка на фабрике купца М.Н. Брашнина в г. Зуеве Московской губернии (ныне Орехово-Зуево). М.Н. Брашнин также владел небольшим заводом по производству формалина в Москве, который в то время не находил применения [3]. Поэтому М.Н. Брашнин разрешил работать с формалином В.И. Лисеву совместно с К.И. Тарасовым на шёлкоткацкой фабрике. В 1910 году начались работы над получением искусственной смолы вместо природных смол. Первой смолой, которую они получили совместной конденсацией фенола и формальдегида, был «таралит». Но он оказался недостаточно прочным и вместо пластмассы из форм выливался чёрный студень. После получения «таралита» изобретатели обратились за помощью к известному химику-технологу Г.С. Петрову, для «обхода» патента Бакеланда [6]. Нужно сказать, что Лео Бакеланд первым в мире получил фенолформальдегидную смолу «бакелит» в присутствии щелочного катализатора, ее аналог и пытались получить В. И. Лисев с К. И. Тарасовым, но с использованием кислотного катализатора.

Г.С. Петров взял в свою лабораторию образец «таралита», с которым проводил опыты. Для ускорения процесса при варке пластмассы, он решил добавить в смесь «контакт Петрова», после чего масса быстро затвердела. В 1912 году совместная работа химиков на заводе в Дубровке привела к получению первой пластмассы в России – «карболита». Метод получения карболита заключался в двухфазной конденсации, на первой стадии к двум молям фенола добавляли один моль формальдегида и значительное количество «контакта Петрова» (катализатора), получаемая новолачная смола обезвоживалась и на холоде в присутствии «контакта Петрова» обрабатывалась дополнительным количеством формальдегида, необходимого для образования термореактивной смолы.

В 1916 году в Орехово-Зуево был открыт новый завод «Карболит» для производства диэлектрического материала. Во время гражданской войны В.И. Лисев организовал производство изоляторов и других материалов для МОГЭС, под его техническим руководством на заводе «Карболит» было освоено производство радиодеталей, деталей для тракторов и автомобилей, а также изоляционных деталей для автоблокировки.

**Литература**

1. Богородск-Ногинск [Электронный ресурс]. Код доступа: <https://www.bogorodsk-noginsk.ru/>.
2. Волков Г., Гуров С. Первый пластмассовый. М., 1964.
3. Орехово-Зуево [Электронный ресурс]. Код доступа: <http://orehovo-zuevo90.narod.ru/>.
4. Коновалов А.Д. Завод «Карболит» // Годовые кольца истории: история заводов и фабрик города Орехово-Зуево и Орехово-Зуевского района. Орехово-Зуево, 1999.
5. Коновалов А.Д. Карболит. Время и люди. М.: Московский рабочий, 1992.
6. Журнал-юный-техник.рф.





## Эволюция формата одного из заданий письменной части ЕГЭ по химии: типология цепочек превращений органических веществ

*Лысенко А.Н.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [lysenkoan@my.msu.ru](mailto:lysenkoan@my.msu.ru)*

Эксперимент по внедрению ЕГЭ стартовал в России в 2001 г., а с 2009 г. ЕГЭ стал обязательным. ЕГЭ по химии — один из экзаменов по выбору, не пользующийся особой популярностью: его сдают абитуриенты ВУЗов химического, биологического и медицинского профилей; ежегодно количество сдающих — порядка 90 тыс. человек.

Стандартный элемент экзаменационных материалов по химии за курс одиннадцати классов — цепочки взаимопревращений классов органических соединений. В рамках ЕГЭ по химии в демоверсии 2023 г. в письменной части КИМ таким заданием является тип 32, оцениваемый наибольшим числом баллов (5 первичных) среди заданий части 2. Наблюдается усиленная подготовка выпускников к этому заданию (табл.1). Для помощи школьникам и учителям в подготовке к ЕГЭ было выполнено исследование заданий Открытого банка заданий (ОБЗ) ФИПИ (<https://ege.fipi.ru/os11/xmodules/qprint/index.php>), где был обнаружен 91 пример цепочек органических превращений.

Таблица 1. Баллы за выполнение задания о взаимосвязи органических веществ за 2020-2022 гг. среди участников основного периода сдачи ЕГЭ [1]

Балл за органическую цепочку	Доля участников экзамена, получивших соответствующий балл, % от сдающих				
	1	2	3	4	5
2020	9.6	9.2	9.5	9.3	16.4
2021	9.1	10.9	9.8	8.7	15.8
2022	7.0	8.9	7.9	11.1	21.2

Все представленные в ОБЗ цепочки по форме относятся к линейным, а по направленности процессов — к однонаправленным, что не соответствует демоверсии ЕГЭ по химии 2023 г., где представлена разветвленная и разнонаправленная цепь. И текущая версия задания, и все примеры из ОБЗ по форме представления относятся к схемам — связи между веществами визуализированы [2]. Были выявлены наиболее часто встречающиеся реакции, проверяемые в рамках данного задания:

- элиминирование галогеноводородов спиртовым раствором щелочи – 42 раза (46.2%),
- реакции нуклеофильного замещения – 35 раз (38.5 %),
- реакции радикального замещения у  $sp^3$ -гибридизованного атома С – 32 раза (35.2 %).

Также часто встречалось окисление перманганатом, дихроматом в различных средах, реакция «серебряного зеркала» и другие типичные реакции окисления органических соединений — суммарно 62 цепочки содержали такие элементы (68.1%).

Исследование развития предлагаемых задач показало, что с ходом времени сложность заданий постоянно возрастает; авторами была предложена шкала оценки сложности и построена зависимость относительного балла сложности цепочки от порядка встречаемости в ОБЗ. Результаты настоящего исследования важны для преподавателей, занимающихся подготовкой школьников к ЕГЭ, а также для составителей заданий заместительного экзамена «вместо ЕГЭ» для абитуриентов-иностранцев, проводимого в МГУ с 2009 г. в рамках ежегодной приемной кампании.

*Работа выполняется при участии научного руководителя доцента Рыжовой О.Н.*

### Литература

1. Добротин Д.Ю., Снастина М.Г. Методические рекомендации для учителей, подготовленные на основе анализа типичных ошибок участников ЕГЭ 2020, 2021, 2022 года по химии.
2. Дерябина Н.Е. Способы классификации цепочек превращений // Химия в школе. 2009. №1. С.33-39.



**Алексей Евграфович Фаворский — создатель школы «ацетиленовой» химии****СПбГУ. Ученый, педагог, наставник  
Огурцова А.Д., Калинин Е.О., Балова И.А.***Студент, 4 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [anya-ogurtsova87@mail.ru](mailto:anya-ogurtsova87@mail.ru)*

А.Е. Фаворский является основателем «ацетиленового направления» органической химии в России, влияние его наследия на развитие органической химии в нашей стране и за рубежом велико [1]. Тройная связь является удобным предшественником для синтеза различных гетероциклических соединений, а также для получения полимеров, что делает химию ацетилена одним из ключевых направлений органического синтеза и по сей день. Среди многих процессов, изученных Алексеем Евграфовичем, можно выделить наиболее известные, им открыты: реакция Фаворского, ретро-реакция Фаворского, перегруппировка Фаворского, ацетилен-алленовая изомеризация, реакция винилирования. Его деятельность не ограничивалась работой в лаборатории, он также был талантливым педагогом, повлиявшим на систему химического образования.

Первая педагогическая практика Фаворского началась еще в 1882 году, когда директор Первого реального училища В.Ф. Эвальд предложил ему занять место лаборанта, в данной должности Алексей Евграфович зарекомендовал себя прекрасным преподавателем. В 1899 году он возглавил кафедру органической химии в Технологическом институте и стал читать большой курс лекций по этой дисциплине, до его прихода студенты не принимали участия в исследованиях, но с приходом Алексея Евграфовича на кафедру студентам по его инициативе была предоставлена возможность заниматься наукой. А в 1900 г. Фаворский начал преподавать на ВЖК в Ленинграде, что сыграло значительную роль в развитии женского химического образования, создании научных кадров женщин-химиков, ведь с его приходом изменилась система преподавания, на курсах появилась лаборатория для практических занятий, а также возможность заниматься научно-исследовательской работой [2].

В качестве наставника Алексей Евграфович зарекомендовал себя с 1885 года, когда получил место лаборанта, по-нынешнему — ассистента, в С.-Петербургском университете на кафедре аналитической и технической химии, где начал руководить выпускными работами студентов. У него сразу появились ученики — К.И. Дебу, К.А. Красуский и многие другие. Среди учеников Фаворского можно также перечислить известных химиков: С.В. Лебедев, И.Н. Назаров, Г.А. Разуваев, С.Н. Данилов, М.Ф. Шостаковский, которые продолжили его дело и начали развивать «ацетиленовую» химию в различных городах и в других университетах России. Отдельно среди последователей и научных сотрудников Алексея Евграфовича следует выделить В.Н. Ипатьева, чьи научные достижения изменили промышленность, в 1904 году он сконструировал прибор «бомба Ипатьева», в 1913 году впервые синтезировал полиэтилен, а в 1936 году открыл каталитический крекинг. В ЛГУ исследования в области «ацетиленовой химии» продолжили дочери Фаворского – Татьяна Алексеевна и Ирина Алексеевна Фаворские.

В докладе будет обсуждаться научное наследие Алексея Евграфовича Фаворского: научные открытия, основные ученики и последователи, научная школа Фаворского.

**Литература**

1. Данилкина Н.А., Васильева А.А., Балова И.А. // Успехи химии. 2020, 89 (1), 125 -171.
2. Фаворская Т.А. Алексей Евграфович Фаворский (1860-1945). Л.: Наука, 1980.



**Наталья Яковлевна Турова. Свежий взгляд на неорганическую химию****Петрушина Т.А., Бузоверов М.Е.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [pettusya2004@gmail.com](mailto:pettusya2004@gmail.com)*

Наталья Яковлевна Турова — выпускница и сотрудница химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, кандидат химических наук (1962), заслуженный научный сотрудник Московского университета (1999), пионер в области отечественных исследований алколюлятов металлов.

Однако несмотря на ее значимость для мировой науки в целом и науки на Химическом факультете МГУ в частности, до последнего времени практически никаких данных в сети Интернет о личности Н.Я. Туровой и ее вкладе в науку не было.

В ходе данной работы был произведен сбор информации о биографии и научной карьере ученой, проведены интервью с учениками Н.Я. Туровой и ее коллегами по кафедре, а также беседы с родственниками. Кроме этого, часть информации была получена из личного дела Н.Я. Туровой на Химическом факультете МГУ.

На основании собранных данных была написана и опубликована статья в электронной энциклопедии «Википедия» на русском языке.

Одаренная способностями и тягой к самообразованию, аккуратный и строгий экспериментатор, прекрасный организатор и руководитель, Наталья Яковлевна, начав работать в университете, быстро стала руководителем собственной научной группы. Под ее руководством велась работа по изучению различных алколюлятов металлов. Научные исследования в группе были всесторонними: разрабатывались методы определения составов [1], велись рентгеноструктурные исследования (с коллегами из ИНЭОСа), изучались вопросы реакционной способности и физико-химических свойств новых соединений.

Немаловажным был и прикладной аспект проводимых работ. В сотрудничестве с крупными научно-технологическими центрами (НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ВНИПИМ) проводилось изучение возможностей промышленного получения высокочистых оксидных материалов для электроники золь-гель методом, использование новых алколюлятных комплексов металлов в качестве катализаторов для полимеризации и поликонденсации [2].

Труды Н.Я. Туровой и ее учеников высоко ценились за рубежом. Научная группа активно сотрудничала с иностранными коллегами из Франции, США, Индии в области золь-гель процесса, представляла доклады на международных конференциях.

Н.Я. Турова известна также и своей педагогической деятельностью. Объясняя студентам неорганическую химию, она немало времени посвятила систематизации накопленных данных. Венцом этого труда стало пособие «Справочные таблицы по неорганической химии», представляющее в оригинальном и удобном виде химию элементов. Труд переводился на немецкий и японский языки, многократно переиздавался в СССР и России. Благодаря своей рациональной организации, эта учебная книга получила заслуженное признание в среде студентов и школьников, стала настольным справочным пособием многих химиков-неоргаников.

**Литература**

1. Турова Н. Я. О возможности определения состава комплекса в растворе по диаграмме состояния гетерогенной системы типа АХ-ВХ-растворитель (L) // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 9. С. 1165-1172.
2. Козунов В.А., Турова Н.Я., Новоселова А.В. Способ получения сольватов хлористого алюминия или треххлористого титана с изопропиловым спиртом. Авторское свидетельство № 2392970/04, от 1976.07.20.





## ПОДСЕКЦИЯ

---

# КАТАЛИЗ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- гетерогенный катализ,
- гомогенный катализ,
- кинетика и катализ,
- ферментативный катализ.

Основной акцент в работах должен быть в области механизмов каталитического действия, изучения природы активных центров катализаторов, а также методов их физико-химического анализа.

### Жюри:

Ростовщикова Татьяна Николаевна, *д.х.н., в.н.с. (председатель)*

Касьянов Иван Алексеевич, *к.х.н., доц. (секретарь)*

Атякшева Лариса Федоровна, *к.х.н., с.н.с.*

Голубина Елена Владимировна, *к.х.н., доц.*

Каплин Игорь Юрьевич, *к.х.н., м.н.с.*

Кустов Александр Леонидович, *к.х.н., с.н.с.*

Локтева Екатерина Сергеевна, *д.х.н., проф.*

Пономарёва Ольга Александровна, *к.х.н., в.н.с.*

Тарханова Ирина Геннадьевна, *д.х.н., в.н.с.*





**Гетерогенные катализаторы с Бренстедовскими кислотными центрами  
на основе пористого ароматического каркаса в реакциях окисления  
азотсодержащих субстратов**

**Арзяева Н.В., Акоюн А.В.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [nina.arzyaeva@yandex.ru](mailto:nina.arzyaeva@yandex.ru)*

На сегодняшний день ко всем видам моторных топлив предъявляются достаточно жесткие требования по содержанию общей серы из-за негативного воздействия серосодержащих соединений и продуктов их сгорания на окружающую среду, здоровье человека и технологическое оборудование. В то же время азотсодержащие соединения также отрицательно влияют на характеристики моторных топлив и катализаторов нефтепереработки, так как являются каталитическими ядами. В ряде случаев при высоком содержании азотсодержащих соединений, возникает необходимость в проведении предварительной очистки от азота.

На данный момент требования к содержанию азота в моторных топливах и нефтепродуктах отсутствуют, однако его присутствие косвенно регулируется такими характеристиками топлива, как содержание смол, термостойкость и стабильность при хранении. Сегодня азотсодержащие соединения удаляются из нефтепродуктов в процессе гидроочистки, предназначенном в первую очередь для снижения содержания серы. Следует отметить, что азотсодержащие соединения конкурируют с сероорганическими субстратами за активные центры катализаторов гидроочистки. Это, в свою очередь, приводит к снижению эффективности обессеривания и к необходимости ужесточения условий процесса с целью получения продуктов, соответствующих современным экологическим стандартам по содержанию остаточной серы.

На данный момент актуальной является разработка гетерогенных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов (органические аналоги молекулярных сит). Применение таких каркасов как материалов-носителей является относительно новым направлением исследований. Их гидрофобная природа способствует упрощенному переносу органических субстратов в поры, а упорядоченная структура может влиять на селективность процесса. Недавно было показано, что использование катализаторов, содержащих иммобилизованные кислоты Бренстеда в виде сульфо-групп [1], позволяет окислять серосодержащие субстраты пероксидом водорода с высокой эффективностью. Учитывая, что азотсодержащие соединения также являются типичными основаниями Льюиса, использование катализаторов с кислотным компонентом позволит проводить процесс окисления с высокой эффективностью.

В этой работе был впервые использован катализатор, содержащий  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы, в реакциях окисления различных азотсодержащих субстратов, в том числе и в реакциях окисления смесей с серосодержащими соединениями. Использование катализаторов, содержащих кислотные каталитически активные центры, иммобилизованные на носителе, открывает широкие возможности для развития процесса окисления азотсодержащих соединений, в том числе в сочетании с обессериванием.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044,  
<https://rscf.ru/project/22-79-10044/>*

### **Литература**

1. Akopyan A.V. et al. Metal-Free Oxidative Desulfurization Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2021. Vol. 60. № 25. P. 9049–9058.





## Влияние метода синтеза на каталитические свойства цеолита структурного типа MEL в процессе депарафинизации

**Артамонова В.А.**

*Младший научный сотрудник*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vorob\_lera@mail.ru*

Получение дизельных топлив и масел с низкой температурой замерзания является одной из важных задач российской нефтепереработки. Низкотемпературные характеристики можно улучшить путём депарафинизации – процесса удаления из дизельных фракций парафинов нормального строения или изменения их состава.

Среднепористые высококремнистые цеолиты являются эффективными катализаторами целого ряда процессов, в том числе и депарафинизации. На сегодняшний день крайне актуальной задачей является разработка методов синтеза цеолита типа MEL, который может выступать альтернативой широко используемому в промышленности цеолиту со структурой MFI. Цеолит MEL относится, как и цеолит MFI, к структурному семейству пентасилов. Близкие молекулярно-ситовые свойства этих цеолитов связаны с идентичными размерами пор (около 5.5 Å), однако структуры различаются пространственной организацией каналов: прямые у цеолита MEL, прямые и синусоидальные у MFI, а также объёмами пересечения каналов (соотношение объёмов MFI/MEL = 3 : 5) [1]. Для получения цеолита MEL в качестве темплата используют гидроксид или галогениды тетрабутиламмония, которые возможно производить в Российской Федерации, что делает цеолит MEL более доступным по сравнению с цеолитом MFI.

Имеющиеся в литературе данные, посвященные кристаллизации цеолитов со структурой MEL, не позволяют определить оптимальные условия синтеза цеолита. Кроме того, в литературе практически отсутствуют данные о парофазной кристаллизации цеолита MEL [2]. Настоящая работа посвящена разработке новых методов синтеза фазово-чистых цеолитов MEL, обеспечивающих направленное регулирование их физико-химических и каталитических свойств. Для этого методами гидротермальной и парофазной кристаллизации были получены цеолиты MEL с различными размерами кристаллов и близким отношением Si/Al. Физико-химические свойства полученных цеолитов MEL исследовали с использованием методов РФА, ИК-спектроскопии молекул зондов, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и ТПД аммиака. На полученные цеолиты методом пропитки по влагеёмкости наносили из раствора  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  (1 масс.% Pt): каталитические свойства полученных катализаторов изучали в процессе депарафинизации, с использованием в модельного сырья *n*-гексадекана. Показано, что размер кристаллов является параметром, определяющим активность катализатора, что связано с диффузионными ограничениями в крупных цеолитных кристаллах. Установлено, что изомеризирующую способность в процессе депарафинизации катализаторов на основе цеолитов типа MEL определяет концентрация брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности. Также установлено, что цеолит со структурой MEL, полученный парофазной кристаллизацией, обеспечивает более высокую конверсию, чем цеолит, полученный гидротермальным способом. Сравнение цеолитов MEL и MFI с близкими физико-химическими характеристиками в процессе депарафинизации показало, что активность и распределение по продуктам реакции не зависят от особенностей топологии каналов этих структурных аналогов.

### Литература

1. O'Connor C.T. Handbook of heterogeneous Catalysis. // G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.). 2008. V. 1. P. 2854.
2. Vorobkalo V.A., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. MEL Zeolites: Synthesis, Properties, and Catalytic Applications // Petroleum Chemistry. 2021. Vol. 61. P. 299-324.





## Исследование катализаторов на основе сложных оксидов Gd-Fe-Co в процессах получения нефтехимических продуктов с вовлечением парниковых газов

Ахмина П.В., Бородина Е.М.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [poli.akhmina@yandex.ru](mailto:poli.akhmina@yandex.ru)

Одним из решений проблемы поиска альтернативных видов топлив вследствие ограниченных ресурсов нефти может стать эффективное применение двух основных парниковых газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) для получения синтез – газа и его дальнейшее использование в процессе Фишера – Тропша, что является ценным способом сохранения возобновляемой энергии и достижения нулевого уровня выбросов углекислого газа [1, 2].

Данная работа посвящена изучению физико-химических и каталитических свойств систем на основе сложных оксидов со структурой перовскита  $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$ ) в процессах углекислотной конверсии метана (УКМ) и гидрирования СО. Синтез образцов был осуществлен по золь-гель технологии с применением цитрат-нитратной методики при атмосферном давлении. Серия катализаторов была охарактеризована с помощью ряда современных физико-химических методов: РФА, БЭТ, ДСК, ТГА, СЭМ/ЭДС, РФЭС. Все образцы имеют орторомбическую решетку, обладают схожей морфологией поверхности и пористой структурой. По результатам РФЭС удалось установить, что металлы в сложных оксидах находятся в гетеровалентном состоянии  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , которое компенсируется кислородными вакансиями.

При изучении каталитических свойств полученных сложнооксидных систем удалось достоверно установить корреляцию между количеством и состоянием металлов в В-положении оксидов, долей поверхностного и решёточного кислорода и активностью перовскита в процессах УКМ и гидрирования СО. Частичное замещение Fe на Co в структуре перовскита приводило к увеличению каталитической активности феррита в условиях УКМ, для всех исследуемых оксидов наблюдались высокие конверсии метана и диоксида углерода (~ 96–100 %), а соотношение синтез-газа было близким к стехиометрическому. В процессе взаимодействия СО и  $\text{H}_2$  рост доли кобальта также увеличивал конверсию СО, а наиболее селективным по этилену оказался образец с долей кобальта  $x = 0.2$ , для которого отношение  $\text{Co}^{2+}/\sum \text{Co}^{n+}$  максимально, а  $\text{Fe}^{2+}/\sum \text{Fe}^{n+}$  – минимально. Показано, что именно  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в составе Gd-O-Me являются активными центрами, а присутствие  $\text{Co}^{2+}$  несколько затрудняет протекание процесса гидрирования и смещает его в сторону образования олефинов. Установлено, что варьирование состава сложных оксидов  $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  приводит к изменению энергии связи кислород-металл в Gd-O-Me, соотношения металлов в различных степенях окисления, количества поверхностного и решеточного кислорода, что отражается на адсорбционных и каталитических характеристиках сложных оксидов.

Публикация выполнена в рамках проекта № 021521-2-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1). Физико-химические методы исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФХИ РУДН.

### Литература

1. Zhang C., Jun K.W., Ha K.S., Lee Y.J., Kang S.C. Efficient utilization of greenhouse gases in a gas-to-liquids process combined with  $\text{CO}_2$ /steam-mixed reforming and Fe-based Fischer-Tropsch synthesis // Environ. Sci. Technol. 2014. Vol. 48. № 14. P. 8251-8257.
2. Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. An overview of Fischer-Tropsch synthesis: XtL processes, catalysts and reactors // Appl Catal A, General. 2020. Vol. 608. P. 1177404.



**Синтез и исследование катализаторов состава Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>:  
физико-химические характеристики и активность в реакции раскрытия  
циклических углеводородов на примере циклогексана**

**Байер Е.В., Машкин М.Ю.**

*Студент, 1 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [zhenya56555@gmail.com](mailto:zhenya56555@gmail.com)*

Проблема поиска дополнительных источников энергии стала особенно актуальной в последние десятилетия. Важной ее частью является задача улучшения качества топлив и поиска их альтернативных источников. Возможным способом частичного решения данной проблемы является смешение дизеля и легкого газойля после предварительной обработки последнего для повышения цетановых чисел до уровня регламентных норм, которое возможно осуществить за счет раскрытия циклических углеводородов. В качестве модельной реакции для этого процесса можно рассматривать раскрытие циклогексана до *n*-гексана. В этой реакции высокой активностью обладают преимущественно системы на основе благородных металлов, среди них родий является одним из перспективных. Также интересно было бы использовать носитель состава CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, широко используемый в других каталитических реакциях.

В данной работе темплатным методом синтезировали серию носителей состава Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где *x* = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1. В качестве прекурсоров использовали нитрат церия(IV) и нитрат циркония, а также традиционный темплат СТМABr. Родий наносили пропиткой из избытка раствора гексахлорородата(III) аммония из расчета на получение катализаторов, содержащих 1 масс.% Rh, после чего образцы отжигали в токе воздуха при 600 °С. Перед каталитическими испытаниями проводили восстановление полученных образцов в токе водорода непосредственно в реакторе при 400 °С (*p*H<sub>2</sub> = 40 атм, 50 мл/мин).

Образцы катализаторов исследовали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>, РФА, СЭМ, РСМА, термического анализа, ИК спектроскопии диффузного отражения, а также изучали их активность в реакции раскрытия циклогексана в *n*-гексан. Показано положительное влияние оксида циркония в составе носителя на селективность по *n*-гексану: на образце 1Rh/ZrO<sub>2</sub> достигнуто наибольшее значение селективности по *n*-гексану (77 %) при конверсии 15 % при 275 °С (рис. 1).

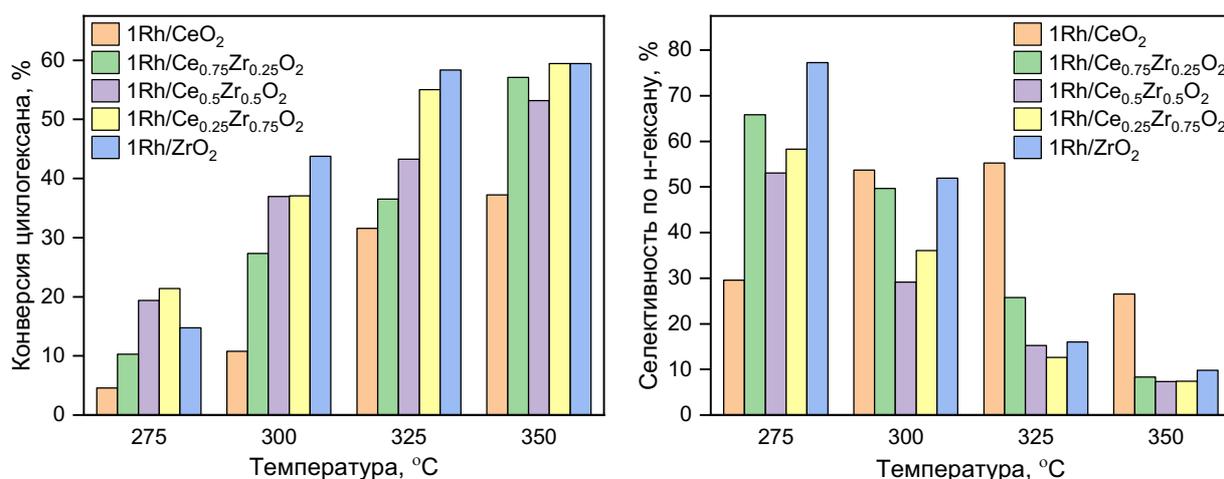


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия циклогексана

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грант № 075-15-2021-591).*



## Гидрирование диоксида углерода с получением углеводородов на мезопористых иерархических Fe-содержащих каталитических системах, полученных методом соосаждения с темплатом (СТМА-Br и P123) и добавками Si, Al, Zr и Ce

**Береснев К.А.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [beresnev.kirill@mail.ru](mailto:beresnev.kirill@mail.ru)*

Гидрирование – перспективный и эффективный способ утилизации углекислого газа, позволяющий не только бороться с глобальным потеплением, но и обеспечить химическую промышленность новым источником углеводородов. Железо является дешёвым и эффективным катализатором гидрирования  $\text{CO}_2$ , однако представляет интерес его модифицирование и увеличение поверхности [1, 2]. Целью исследования является синтез железосодержащих каталитических систем методом соосаждения активного компонента с темплатом для реакции гидрирования диоксида углерода.

В работе были синтезированы две серии образцов функциональных материалов на основе железа с использованием темплатов бромид цетилтриметиламмония (СТМА-Br) и Pluronic 123 (P123). В качестве второго компонента использовались алюминий, церий, цирконий и кремний, кроме того были синтезированы и индивидуальные железосодержащие образцы.

Синтезированные образцы были исследованы методами ТГ-ДТГ-ДТА, СЭМ-РСМА, УФ-ВИД, РФА и БЭТ. Метод РФА показал наличие в образцах кристаллитов железа в диапазоне размеров от 7 до 23.4 нм, а метод БЭТ выявил наличие мезопор объёмом от 0.090 см<sup>3</sup>/г до 0.532 см<sup>3</sup>/г при объёме микропор менее 0.015 см<sup>3</sup>/г, а также высокую удельную поверхность образцов, достигающую 527 м<sup>2</sup>/г.

Реакцию гидрирования диоксида углерода проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в интервале температур от 260 до 340 °С при давлении в 20 атмосфер. Соотношение  $\text{H}_2$  :  $\text{CO}_2$  составляло 2 : 1 при общем потоке реакционной смеси, равном 18 мл/мин.

Наибольшее значение конверсии углекислого газа (11.5 %) было достигнуто на образце Fe/Al P123 при температуре 340 °С. Доля олефинов при этом по сравнению с аналогичным образцом с темплатом СТМА-Br выросла в три раза.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-73-10106*

### Литература

1. Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Kalmykov K.B., Kustov A.L. Zn Doping Effect on the Performance of Fe-Based Catalysts for the Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to Light Hydrocarbons // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 1065. DOI:10.3390/molecules27031065.
2. Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O., Mishin I.V., Nissenbaum V.D., Kapustin G.I., Aymaletdinov T.R., Kustov L.M. Ce-Zr materials with a high surface area as catalyst supports for hydrogenation of  $\text{CO}_2$  // *Funct. Matter. Lett.* 2020. Vol. 13. № 04. DOI: 10.1142/S1793604720400044





## Сложные оксиды Gd-Co-O как новый тип эффективных катализаторов углекислотной конверсии метана

*Бобкова Д.А., Вахнина Л.С., Аллабергенова Р.К., Бородина Е.М.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Российский университет дружбы народов,*

*факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: [darievskayaa@gmail.com](mailto:darievskayaa@gmail.com)*

Процессы риформинга углеводородного сырья в водород и синтез-газ относятся к стратегически важным промышленным производствам основных энергоносителей во всех развитых странах мира. Жесткие условия процесса риформинга выдвигают ряд требований к свойствам катализаторов: активности, селективности, термической и химической стабильности. Всё это делает актуальной проблему разработки высокоэффективных каталитических систем на основе новых термостабильных материалов – сложных оксидов со структурой перовскита [1].

В настоящей работе рассмотрена каталитическая активность сложных оксидов со структурой перовскита  $GdCoO_3$  в реакции получения синтез-газа углекислотной конверсией метана. Сложные оксиды получены методом соосаждения и с помощью золь-гель технологии, характеристика образцов была выполнена с использованием РФА, ИК-спектроскопии, БЭТ, рентгенфлуоресцентного анализа, термогравиметрии с оценкой на их структуру, состав, термическую стабильность и текстурные характеристики. Установлено, что независимо от способа получения оксиды  $GdCoO_3$  кристаллизуются в фазу перовскита (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) со схожей морфологией поверхности.

Каталитические свойства образцов были изучены в реакции углекислотной конверсии метана в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 773 – 1223 К, объемной скорости реакционной смеси 0.9 – 1.0 л/ч и соотношении реагентов  $CO_2 : CH_4 = 1 : 1$ .

Показано, что золь-гель метод позволяет получать образцы с более высокими каталитическими характеристиками по сравнению с оксидами, синтезированными методом совместного осаждения: в случае «золь-гель» образцов наблюдалось смещение процесса в область более низких температур ( $\Delta T \approx 100$  К) и меньшее закоксуывание поверхности. Также установлено, что метод получения сложных оксидов отразился на соотношении получаемого синтез-газа. Для образцов, полученных золь-гель методом, соотношение  $H_2:CO$  было близким к единице, в то время как на образцах, полученных методом совместного соосаждения – выше единицы, что может быть связано с более интенсивным протеканием побочной реакции разложения метана.

Таким образом, результаты работы показывают возможность использования сложных оксидов Gd-Co-O в качестве высокоэффективных и активных каталитических систем для процесса углекислотного риформинга метана.

*Публикация выполнена в рамках проекта № 021521-2-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1). Физико-химические методы исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФХИ РУДН.*

### Литература

1. Nair M.M., Kaliaguine S. Structured Catalysts for Dry Reforming of Methane // New J. Chem. 2016. Vol. 40. P. 4049.





## Гидродеоксигенация компонентов лигнинной бионефти на бифункциональных платиновых катализаторах

Больных Ю.С., Баженова М.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

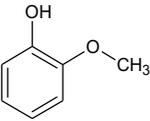
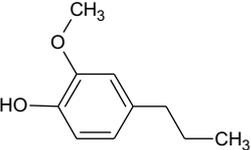
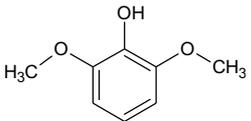
E-mail: [julie.pepe.13@gmail.com](mailto:julie.pepe.13@gmail.com)

Вовлечение в топливную энергетику возобновляемого органического сырья является ключевой задачей в рамках концепции устойчивого развития. Примером такого сырьевого ресурса может служить природный полимер лигнин, пиролиз которого даёт жидкий продукт, называемый лигнинной бионефтью. Её компонентный состав схож с составом бензол-толуол-ксилольной фракции, однако большое количество кислородсодержащих соединений ограничивает непосредственное применение бионефти на нефтеперерабатывающих комплексах. В связи с этим возникает необходимость стадии облагораживания, например, с помощью процесса гидродеоксигенации.

В данной работе исследовалась активность платиновых катализаторов на основе модифицированных пористых ароматических каркасов в реакциях гидрирования-деоксигенации компонентов лигнинной бионефти – гваякола, пропилгваякола, диметоксифенола.

Были синтезированы углеродные носители PAF-30-SO<sub>3</sub>H(167) и PAF-30-SO<sub>3</sub>H(250), отличающиеся друг от друга содержанием серы. В поры данных материалов были нанесены наночастицы платины. Модификация полимерного каркаса кислотными группами способствовала увеличению активности катализаторов в реакции гидродеоксигенации, а также в процессах С- и О-алкилирования ароматического кольца субстрата. Были изучены закономерности гидропревращения модельных соединений, установлено влияние концентрации сульфо-групп в носителе на активность и селективность полученных катализаторов. Результаты экспериментов представлены в Таблица 1.

Таблица 1. Каталитическое превращение гваякола, пропилгваякола и диметоксифенола на катализаторах Pt-PAF-30-SO<sub>3</sub>H(250) и Pt-PAF-30-SO<sub>3</sub>H(167)

Субстрат	Катализатор	Выход продуктов, %		
		Гидрирование	Деоксигенация	Алкилирование
	Pt-PAF-30-SO <sub>3</sub> H(250)	25	48	4
	Pt-PAF-30-SO <sub>3</sub> H(167)	60	1	-
	Pt-PAF-30-SO <sub>3</sub> H(250)	10	27	12
	Pt-PAF-30-SO <sub>3</sub> H(167)	22	-	5
	Pt-PAF-30-SO <sub>3</sub> H(250)	22	4	6
	Pt-PAF-30-SO <sub>3</sub> H(167)	26	-	-

Условия реакции: катализатор (5 мг); 0.38 ммоль субстрата; *i*-PrOH, 500 мкл; 30 атм H<sub>2</sub>, 250°C, 2 ч.

**Исследование каталитических систем Rh/N-лиганд  
в гомогенном гидрировании альдегидов в атмосфере синтез-газа  
Боровой И.А., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: borovoy.vanya@mail.ru*

Гидроформилирование (оксо-синтез) – один из наиболее крупнотоннажных промышленных процессов, основанных на гомогенном катализе, с суммарным объемом производства 14 млн. тонн в год. Получаемые гидроформилированием олефинов альдегиды являются субстратами для синтеза многочисленных вторичных продуктов, в числе которых спирты, ацетали, амины и карбоновые кислоты. Реакция тандемного гидроформилирования-гидрирования является перспективным способом промышленного получения первичных спиртов, т.к. позволяет за один технологический прием получать такие спирты из олефинов [1, 2]. Для осуществления последовательных превращений из олефина в альдегид, а затем альдегида в спирт, необходимо использование каталитической системы, проявляющей активность в обеих стадиях тандемной реакции (рис. 1).

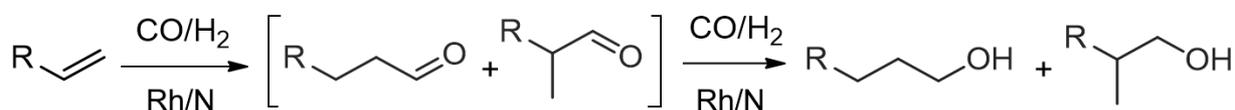


Рис. 1. Схема тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования

В данной работе проведено исследование серии родиевых каталитических систем с азотсодержащими лигандами различного строения. Выявлено влияние структуры лиганда на начальную скорость гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов до спиртов. Установлено, что лиганд N-метилпирролидин (NMP) имеет наиболее оптимальное сочетание электрон-донорных и основных свойств, а также стерической структуры для модификации родиевого прекурсора, что позволяет достичь высоких скоростей как гидроформилирования, так и гидрирования. Так, гидрирование модельного субстрата гептанола при  $p(\text{CO}/\text{H}_2) = 30$  атм и  $T = 90$  °С с применением системы Rh/NMP проведено с TOF, равным  $383 \text{ ч}^{-1}$ . В реакции гидроформилирования-гидрирования модельного субстрата гексена-1 при  $p(\text{CO}/\text{H}_2) = 45$  атм и  $T = 90$  °С был достигнут TOF, равный  $365 \text{ ч}^{-1}$ . Кроме того, гидрирующая активность Rh/N-лиганд систем может быть использована для разработки других тандемных процессов на основе гидроформилирования, включающих стадии восстановления (гидроаминотетилирование, гидроформилирование – альдольная конденсация – гидрирование и др.)

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).*

### Литература

1. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols *via* hydroformylation // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5. P. 34-54.
2. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Naranov E.R., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Maximov A.L., Tilloy S., Monflier E., Karakhanov E.A. Phosphorus-free nitrogen-containing catalytic systems for hydroformylation and tandem hydroformylation-based reactions // *Applied Catalysis A: General.* 2022. Vol. 647. P. 118891.



**Изучение влияния природы носителя на ГДС/ГИД селективность Ni-Zn систем в реакционно-адсорбционном обессеривании бензина каталитического крекинга**  
**Ботин А.А.<sup>1,2</sup>, Можяев А.В.<sup>2</sup>, Болдушевский Р.Э.<sup>2</sup>, Никульшин П.А.<sup>1,2</sup>**

*Аспирант, 3 год обучения*

<sup>1</sup>*Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия*

*E-mail: [botinaa@vniinp.ru](mailto:botinaa@vniinp.ru)*

Удаление сернистых соединений из дистиллятных фракций вторичного происхождения является важной задачей современной нефтепереработки с точки зрения экологических характеристик получаемых топлив. Однако для ряда продуктов, например, бензина каталитического крекинга (БКК), гидроочистка сопровождается нежелательным процессом гидрирования олефиновых углеводородов, что приводит к снижению октанового числа получаемого продукта. С этой точки зрения процесс реактивной адсорбции сернистых соединений представляет интерес для селективного обессеривания БКК. Однако никель, который является основным активным компонентом сорбентов, также способен гидрировать олефины, поэтому изучение способов управления селективностью реакций обессеривания по отношению к реакциям гидрирования (ГДС/ГИД селективностью) является актуальной задачей.

В настоящей работе рассматривалось влияние взаимодействия между носителем и активной фазой на ГДС/ГИД селективность Ni/(ZnO)-SiO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) адсорбционно-каталитических систем. Был синтезирован ряд сорбентов, нанесенных на различные носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-SiO<sub>2</sub>) с различным содержанием Ni. Сорбенты были исследованы методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ), рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии. Обессеривающая активность и ГДС/ГИД селективный фактор определены на лабораторной проточной установке при обессеривании модельного сырья (1000 ppm S, 20 масс.% олефинов) при температуре 400 °С и давлении 0.5 МПа. В таблице 1 приведены результаты исследования образцов с поверхностной концентрацией никеля 6 ат/нм<sup>2</sup>.

Таблица 1. Результаты исследований образцов сорбентов

Образец	Температура пика ТПВ, °С	Дисперсность активной фазы, %	ГДС, %	Селективный фактор
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	614	16.3	96.7	1.49
Ni/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	544	19.8	94.2	1.05
Ni/SiO <sub>2</sub>	407	9.2	90.4	1.66
Ni/ZnO-SiO <sub>2</sub>	596	14.7	93.5	3.46

Как видно, наибольшую ГДС/ГИД селективный фактор проявляли SiO<sub>2</sub>-системы. При этом увеличение ГДС/ГИД в присутствии оксида цинка для ZnO-SiO<sub>2</sub> систем не объясняется изменением дисперсности частиц активной фазы по сравнению с образцами на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С помощью ТПВ и РФЭС установлено присутствие сильного взаимодействия между оксидом цинка и оксидом никеля (для ZnO-SiO<sub>2</sub> систем). Для ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> данный эффект не наблюдается, видимо за счет связывания оксида цинка с оксидом алюминия с образованием смешанных шпинелей. Исходя из этого, влияние взаимодействия между активной фазой и носителем является одним из основных факторов, определяющих ГДС-ГИД селективность сорбентов процесса реактивной адсорбции сернистых соединений.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.*



## Синтез и исследование гетерогенных катализаторов гидроформилирования на основе пористых органических каркасов

Ван Ханлинь, Горбунов Д.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: [whl767984401@gmail.com](mailto:whl767984401@gmail.com)

В вопросе гидроформилирования алкенов одной из основных научных проблем является разработка гетерогенных катализаторов и получение фундаментальных знаний о принципах их функционирования. До сих пор в промышленных установках используются только гомогенные или двухфазные каталитические системы [1]. В то же время создание твердых катализаторов могло бы существенно упростить процедуру отделения катализатора для многократного использования. Гетерогенные катализаторы гидроформилирования должны обладать высокой стабильностью и хорошо удерживать активный металл: в случае гидроформилирования эта проблема стоит особенно остро, т.к. наиболее эффективными катализаторами реакции являются соединения родия – одного из самых дорогостоящих элементов платинового ряда.

Цель данной работы – синтез и испытание ряда гетерогенных катализаторов гидроформилирования на основе пористых ароматических каркасов (PAF) с привитыми азотсодержащими группами. На схеме 1 представлены пути модификации PAF и закрепления родия.

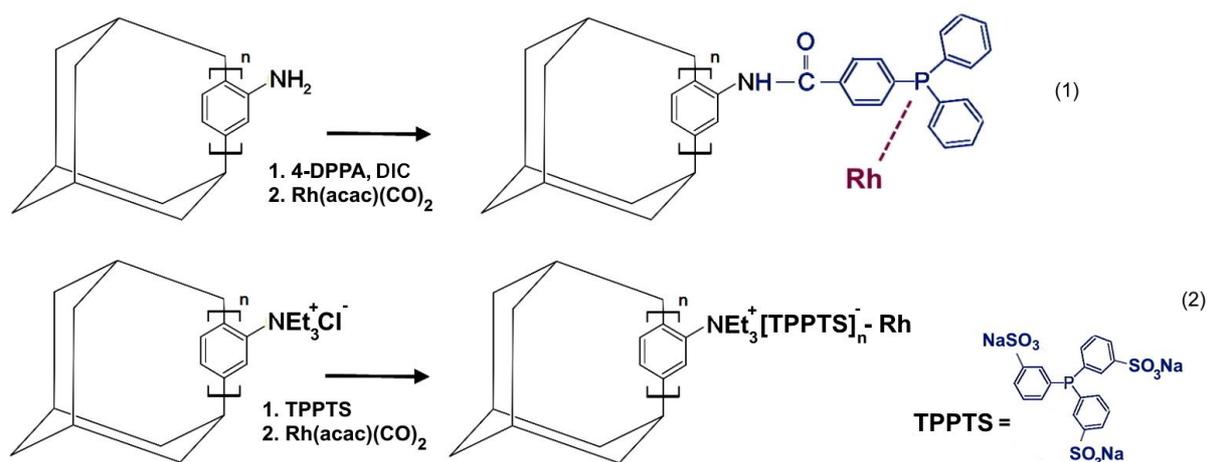


Схема 1. Синтез гетерогенизированных катализаторов PAF-NH<sub>2</sub>-A-Rh (1) и PAF-TPPTS-Rh (2)

В результате были наработаны образцы катализаторов PAF-NH<sub>2</sub>-A-Rh (1) и PAF-TPPTS-Rh (2), с массовым содержанием родия 1.5 и 1.6 %, соответственно. Образцы охарактеризованы рядом доступных методов физико-химического анализа. Разработана методика оценки активности катализаторов при многократном использовании с отделением от продуктов реакции центрифугированием. В работе проведен поиск способов стабилизации катализаторов путем добавления лигандов, подбора растворителей и условий реакции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10044).

### Литература

1. Franke R., Selent D., Börner A. Applied Hydroformylation // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. № 11. P. 5675–5732



**Окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия  
в присутствии амфифильных молибденсодержащих катализаторов**

**Геворгян К.П., Поликарпова П.Д.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [knargevorgyan@yandex.ru](mailto:knargevorgyan@yandex.ru)*

Присутствие серосодержащих соединений в моторных топливах крайне нежелательно, так как сера при сгорании окисляется до оксидов состава  $SO_x$ , которые являются токсичными, могут приводить к кислотным дождям, а также служат одной из причин коррозии двигателей внутреннего сгорания. Для решения данных проблем в развитых странах мира внедряются все более строгие стандарты по содержанию общей серы, в частности в России действует стандарт, ограничивающий содержание серы в бензиновых и дизельных топливах не более 10 ppm.

Помимо внедренного в промышленность широко распространённого метода гидроочистки в настоящее время активно развиваются безводородные методы обессеривания, которые могут быть внедрены на небольшие нефтеперерабатывающие заводы, на которых отсутствует водород, а также могут быть использованы в качестве методов пред- и доочистки в сочетании с гидрообессериванием.

Одним из наиболее перспективных методов безводородной сероочистки является окислительное обессеривание, сочетающее в себе окисление сернистых соединений до полярных сульфоксидов и сульфонов и извлечение продуктов окисления методами адсорбции или экстракции. Важная задача первого этапа окислительного обессеривания – подбор окислительно-каталитической системы, которая будет, во-первых, позволять проводить окисление в достаточно мягких условиях, и, во-вторых, в присутствии которой минимизировано образование побочных продуктов.

Среди окислителей сегодня особое внимание исследователей уделяется гипохлориту натрия, поскольку данный окислитель является дешевым, позволяет проводить окисление сернистых соединений за короткое время при комнатной температуре и, что наиболее важно, его можно регенерировать путем электролиза в реакционной смеси. В качестве эффективного катализатора процесса могут выступать системы, включающие в свой состав межфазный переносчик, поскольку гипохлорит натрия и органический субстрат находятся в разных фазах, и активный компонент, ускоряющий реакцию.

В данной работе исследовали окисление модельных смесей сераорганических соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных катализаторов, содержащих в катионе соли четвертичного аммония (тетра-*n*-бутиламмоний бромид и додецилтриметиламмоний бромид), и в анионе – гептамолибдат-ион. Среди синтезированных катализаторов наибольшую активность показал катализатор состава  $[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$  (ТБА-ГМ), позволяющий достичь 100%-ой конверсии окисления дибензотиофена в следующих условиях: количество катализатора в реакционной смеси – 1 масс.%, мольное соотношение окислитель : сера – 4 : 1, объём ацетонитрила 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин, 5 мин окисления. Показано, что данный катализатор сохраняет свою активность как минимум 4 цикла окисления без дополнительной его регенерации.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00063, <https://rscf.ru/project/22-79-00063>.*





**Влияние состава иммобилизованных имидазольных ионных жидкостей на их активность в окислении гетероатомных соединений пероксидом водорода**

**Горбунов В.С., Бирюзов А.А.**

*Аспирант, 3 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [vladisl4v.g@yandex.ru](mailto:vladisl4v.g@yandex.ru)*

Ужесточение требований к содержанию серо- и азотсодержащих соединений в нефтепродуктах диктует необходимость разработки новых относительно безопасных и недорогих методов их удаления, в частности, окислительных. Катализаторами этих процессов являются сильные минеральные кислоты и/или производные переходных металлов, например, гетерополикислоты. Особый интерес представляют гетерогенные системы, в которых на поверхность носителя – адсорбента, нанесен слой экстрагента – ионной жидкости (ИЖ), которая содержит каталитически активные центры [1, 2]. Каталитические свойства таких систем зависят от природы носителя, а также катионов и анионов, входящих в состав ИЖ.

Для детального изучения влияния указанных факторов на окислительный процесс в работе получена серия катализаторов с имидазольными катионами разного состава (1,2-диметил-3-этил-, 1-этил-3-гексилимидазолий и 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат) и анионами органических и неорганических, в частности, фосфомолибденовой кислот (ФМК). Состав и структуру поверхности катализаторов анализировали с помощью адсорбционных методов, ХМС, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФЭС. В качестве субстратов использовали тиофен, метилфенилсульфид, дибензотиофен и пиридин, окислителя –  $H_2O_2$ .

Методом ИК адсорбированного пиридина показано, что выбор катиона и аниона определяет концентрацию брэнстедовских центров, влияющих на катализ: их наибольшая концентрация наблюдается у катализатора с 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом и серной кислотой или ФМК. Сравнительный анализ каталитических свойств полученных композиций показал, что такие факторы, как брэнстедовская кислотность, строение имидазольного катиона и содержание ФМК – по-разному проявляются при окислении разных субстратов. Так, в случае серосодержащих производных, в особенности тиофена и дибензотиофена, наибольшее влияние на активность оказывает строение имидазольного катиона: наличие объемного заместителя и брэнстедовской кислотной группы. В случае окисления пиридина важную роль играет анион: наиболее активен катализатор с высокой концентрацией гетерополикислоты. При сравнении поведения катализаторов с ФМК в реакционных растворах, содержащих смесь субстратов, установлено, что в зависимости от строения катиона имидазолия может наблюдаться ускорение или, напротив, торможение окисления серо- или азотсодержащих производных. Так, в случае 1,2-диметил-3-этилимидазолиевого производного наблюдается ускорение обоих процесса, а в случае этилимидазолийбутансульфоната, обладающего высокой брэнстедовской кислотностью – замедление десульфуризации в присутствии азотсодержащего субстрата.

Указанный эффект влияния субстратов на активность катализаторов при одновременном окислении гетероатомных соединений необходимо учитывать при формировании композиций, соответствующих конкретной задаче при очистке нефтяного сырья.

### **Литература**

1. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with  $H_3PMo_{12}O_{40}$  or  $H_3PW_{12}O_{40}$  in the oxidative desulfurization of fuels // *App. Cat.* B. 2019. Vol. 257. P. 117938.
2. Горбунов В.С., Брыжин А.А., Попов А.Г., Тарханова И.Г. Иммобилизованные кислотные катализаторы в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 6. С. 858.



## $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана: влияние добавки $\text{CeO}_2$ и мольного соотношения $(\text{Ce}+\text{Zr})\text{:Si}$ на каталитические свойства

Городнова А.В., Каплин И.Ю.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [agorodnova6@gmail.com](mailto:agorodnova6@gmail.com)

Каталитическое дегидрирование пропана (ДГП) – важный метод синтеза пропилена, который является незаменимым сырьем для производства полимеров. Промышленные катализаторы, содержащие частицы Pt или  $\text{CrO}_x$ , нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладают рядом недостатков. Перспективными системами в процессе ДГП являются материалы на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , содержащие небольшие количества  $\text{CrO}_x$  в качестве активного компонента [1]. Предполагается, что в присутствии  $\text{CeO}_2$  можно значительно улучшить стабильность катализаторов ДГП [2].

В настоящей работе исследованы каталитические свойства в ДГП смешанных оксидных систем  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  ( $y\text{CrZrSi}$ , где  $y$  – массовое содержание хрома:  $y = 4, 7, 9$  масс.%; соотношение активных металлов  $(\text{Cr}+\text{Zr})$  и  $\text{Si} = 0.8$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  ( $\text{Cr/CeZrSi}_x$ , где  $x$  – соотношение  $(\text{Ce}+\text{Zr})\text{:Si}$ ;  $x = 1, 2, 4$ ), полученных с использованием темплата СТАВ. Номинальное содержание Cr в образцах  $\text{CrCeZrSi}$  составляло 9 масс.%. Соотношение  $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:3$ . Каталитические свойства образцов в реакции ДГП исследовали на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), работающей в проточном режиме, при температурах 500 – 600 °С. Состав реакционной смеси: 40 об.%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 60 об.%  $\text{N}_2$ ; скорость потока – 30 мл/мин. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии (Кристалл-5000.2, Хроматэк, Россия).

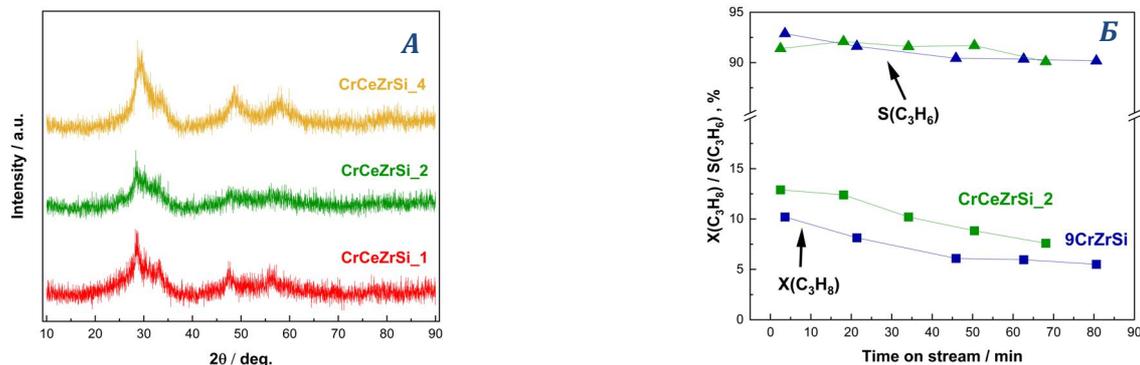


Рис. 1. А Диффрактограммы образцов  $\text{CrCeZrSi}_x$ ;  
Б Сравнение каталитических свойств  $9\text{CrZrSi}$  и  $\text{CrCeZrSi}_x$  при 550 °С

Согласно данным РФА, модифицированные  $\text{CeO}_2$  системы имеют более высокую степень кристалличности, по сравнению с  $y\text{CrZrSi}$ . При этом хромсодержащие образцы более аморфные, чем  $\text{CeZrSi}_x$  (рис. 1А). Активность образцов  $\text{CrCeZrSi}_x$  оказалась выше, чем активность систем  $\text{CeZrSi}_x$ , для всех значений  $x$ . Наибольшая конверсия пропана достигалась в присутствии  $\text{CrCeZrSi}_2$ . При 550 °С её значение оказалась выше, чем для немодифицированного  $\text{CeO}_2$  образца  $9\text{CrZrSi}$  при сравнительно равных величинах селективности по пропилену (рис. 1Б).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00445 и при поддержке Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Литература

- Golubina E.V., Kaplin I.Yu. Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Ya., Maslakov K.I. Non-Oxidative Propane Dehydrogenation on  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Catalysts Prepared by One-Pot Template-Assisted Method // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 6095-6112.
- Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of  $\text{CeO}_2$ -based materials // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 5987-6041.

**Гидрирование CO<sub>2</sub> в низшие олефины на тандемных катализаторах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-34****Грачев А.Л., Маерле А.А.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [artgrachleo@gmail.com](mailto:artgrachleo@gmail.com)

Средняя концентрация CO<sub>2</sub> в атмосфере Земли достигла наибольших значений в 421 ppm вследствие антропогенных выбросов за прошедшие 150 лет [1]. Это обстоятельство способно привести к необратимым климатическим изменениям, поэтому важно разрабатывать эффективные методы улавливания и утилизации CO<sub>2</sub> для уменьшения его концентрации в атмосфере и предотвращения дальнейшего загрязнения удалением его из выбросов производств. Превращение CO<sub>2</sub> в ценные продукты, такие как низшие олефины, способно не только выполнить поставленную задачу, но и сделать этот процесс экономически выгодным. Олефины – важное и востребованное сырьё для многих промышленных процессов, в том числе они являются необходимыми мономерами и сополимерами для получения ряда полимеров, алкилирующими агентами и др.

Основные затруднения, связанные с промышленным использованием гидрирования CO<sub>2</sub> в низшие олефины – низкая конверсия CO<sub>2</sub>, высокая селективность по побочному продукту СО и гидрирование образующихся олефинов до парафинов.

Целью работы является разработка эффективных тандемных катализаторов на основе In, обладающих высокой активностью, уменьшение селективности по СО и повышение конверсии по CO<sub>2</sub> по сравнению с катализаторами, представленными в литературе.

В качестве гидрирующего компонента катализатора были выбраны смеси на основе оксидов металлов ИБ и ША групп (In, Zn и др.). В качестве кислотного компонента катализатора был выбран силикоалюмофосфат SAPO-34. Физико-химические характеристики катализаторов и их компонентов анализировали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, ТПД аммиака, ТПВ водородом, РФА, ИК-спектроскопии. Каталитические свойства серии образцов изучали в проточном реакторе в диапазоне температур 300–400 °С, давлении 30 атм, массовой скорости подачи сырья 5 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 3 : 1 и различным расположением гидрирующего и кислотного компонентов в реакторе.

Для отдельных катализаторов достигнута конверсия CO<sub>2</sub> – 16 %, селективность по СО – 65 %, селективность по низшим олефинам (не включая СО) – 80 %, что сопоставимо с данными представленными в литературе. В ходе работы были изучены новые катализаторы на основе двойного оксида In и Cd.

Изучено влияние температуры на конверсию CO<sub>2</sub>, определена селективность по СО и низшим олефинам для различных катализаторов. Установлено, что понижение температуры приводит к уменьшению селективности по СО.

*Исследование фазового состава образцов выполнено при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты». Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 21-43-04406, <https://rscf.ru/project/21-43-04406>.*

**Литература**

1. Petit J.R. et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica // Nature. 1999. Vol. 399. №. 6735. P. 429-436.





## Биметаллические гетерогенные катализаторы окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода

Гуль О.О.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: [lesi00gul@gmail.com](mailto:lesi00gul@gmail.com)

В современном мире нефть при растущей потребности общества в топливе остаётся одним из основных источников энергии, что неизбежно приводит к возникновению комплекса технологических и экологических проблем. Процессы, связанные с добычей, транспортировкой и переработкой углеводородного сырья, увеличивают концентрацию ядовитых газов в атмосфере: оксидов серы, азота, углерода [1]. При сгорании топлива в окружающую среду выделяются оксиды серы ( $\text{SO}_x$ ), которые становятся причиной кислотных дождей, экологических проблем, респираторных заболеваний человека, коррозии технологического оборудования и т.д. [2]. Таким образом, в настоящее время становится актуальной проблема поиска эффективных катализаторов процесса обессеривания топлива.

В докладе представлены результаты исследования активности новых биметаллических гетерогенных катализаторов на основе SBA-15, содержащих в своём составе оксиды молибдена и железа. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, рентгенофазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Изучено влияние количества железа в составе биметаллического катализатора на конверсию дибензотиофена (ДБТ). На основе результатов анализа рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сделан вывод, что увеличение железа в составе катализатора приводит к образованию фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , которая оказывается малоактивной в процессе окислительного обессеривания. Показано, что небольшая добавка железа позволяет более эффективно использовать в качестве окислителя пероксид водорода. Соответственно, снижение количества пероксида водорода делает процесс привлекательным для промышленности за счёт большей безопасности и дешевизны. Высокая активность катализатора, достигнутая в том числе за счёт высокой площади поверхности носителя, подтверждена методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Было оценено влияние основных параметров окисления (время реакции, температура, состав и количество катализатора, количество окислителя) на конверсию ДБТ как компонента модельной смеси. Подобраны оптимальные условия окисления, позволяющие достичь исчерпывающего превращения субстрата: полное превращение ДБТ в сульфон при 60 °С было достигнуто в присутствии биметаллического катализатора FeMo/SBA-15, содержащего 0.05 мас.% железа в течение 30 мин, при мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$ . Синтезированный катализатор может быть применен в реакции окисления модельной смеси на основе ДБТ не менее 5 раз без значительной потери активности.

### Литература

1. Lim X., Ong W. A current overview of the oxidative desulfurization of fuels utilizing heat and solar light: from materials design to catalysis for clean energy // *Nanoscale Horizons*. 2021. Vol. 6. № 8. P. 588–633.
2. Song Y., Fang W., Liu C., Sun Z., Li F., Xu L. Effect of mixed Mo/W polyoxometalate modification on photoelectrocatalytic activity of CdS nanocrystals for arsenic(III) oxidation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 141. P. 109395
3. Tugrul Albayrak A., Tavman A. Sono-oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous and homogeneous catalysts: A comprehensive review // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2022. Vol. 83. P. 105845.



## Влияние количества встроенных в структуру атомов Ti на каталитические свойства титансиликалата

Давлетшин А.А., Енбаев З.С., Родионова Л.И.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: [alikDavletshin@gmail.com](mailto:alikDavletshin@gmail.com)

Парциальное окисление олефинов с участием титансиликалатов протекает в мягких условиях с водным раствором  $H_2O_2$  в качестве окислителя при высокой селективности целевых продуктов. Превращение происходит на структурных Ti-центрах, однако до сих пор достоверно не установлен тип активных центров, участвующих в каталитическом превращении. Сотрудниками лаборатории адсорбции и катализа с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного дейтерированного ацетонитрила ( $CD_3CN$ ) было обнаружено, что в структуре титансиликалата присутствуют два типа одиночных титановых центров: «открытые» —  $(SiO)_3Ti-OH$ , и «закрытые» —  $(SiO)_4Ti$  (Рис. 1), которые предположительно могут проявлять активность в каталитическом окислении олефинов. В связи с этим, установление характера зависимости каталитических свойств титансиликалатов от количества встроенных в структуру атомов Ti позволит разработать методики создания высокоактивных катализаторов.

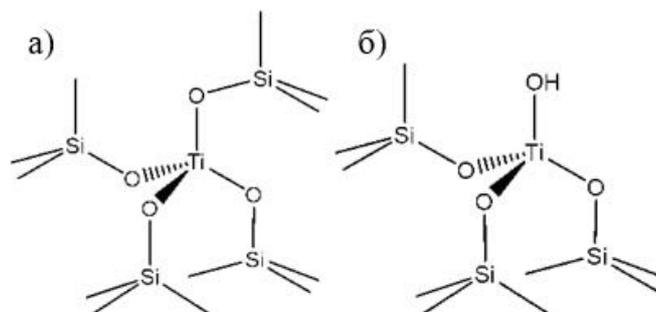


Рис. 1. Модель «закрытого» (а) и «открытого» (б) Ti-центра

Для выявления зависимости каталитических свойств от количества встраиваемых атомов Ti была синтезирована серия образцов по методике, описанной в литературе [1] с отношением  $Si/Ti = 20-200$ . Для анализа морфологии, текстуры и структуры всех полученных катализаторов были использованы СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, и порошковая рентгеновская дифракция, соответственно. Качественный и количественный анализ встроенных в структуру атомов Ti проводили с помощью комплекса физико-химических методов: из данных рентгенофлуорисцентного спектрального анализа получали общее содержание титана в образце, из данных КР-спектроскопии определяли качественно отсутствие невстроенных в структуру силикалата атомов титана, а с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного  $CD_3CN$  определяли интегральную интенсивность обоих типов центров, связанных с молекулярным зондом. Для анализа каталитических свойств проводили реакцию парциального окисления лёгких олефинов с использованием реактора постоянного объёма. Полученные в ходе работы зависимости активности катализатора от количества встроенных центров Ti имеют нелинейный характер, что свидетельствует о более сложном механизме окисления, не позволяющем разделять центры только как «закрытого» и «открытого» типа. Наличие только лишь одноатомных титановых центров любого типа не коррелирует с каталитической активностью в процессе парциального окисления лёгких олефинов.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 21-43-04406, <https://rscf.ru/project/21-43-04406>.

### Литература

1. Peregot G. et al. Titanium-Silicalite: a Novel Derivative in the Pentasil Family // Studies in Surface Science and Catalysis. 1986. Vol. 28. P. 129–136.



**Исследование кинетики процесса гидрооблагораживания 1,4-дихлорбензола в составе двухкомпонентных модельных смесей на катализаторе Ni-W(S), синтезированном *in situ***

**Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н., Максимов А.Л.**

*Аспирант, 1 года обучения*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [dzhabarov@ips.ac.ru](mailto:dzhabarov@ips.ac.ru)*

Жидкие продукты переработки (пиролиза, гидротермальной переработки, гидроконверсии) поливинилхлорида отличаются высоким содержанием хлора (1-20 масс.%) и характеризуются крайне сложным составом. Каталитическое гидродехлорирование является эффективным методом удаления токсичных хлорорганических соединений из жидкого продукта переработки поливинилхлорида [1, 2]. Сульфидные катализаторы (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2], NiMoW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], NiMo/C [2]) более устойчивы к дезактивации по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов. Однако, быстрое разрушение носителя задаёт тренд на исследование ненанесённых катализаторов. Вовлечение в переработку нескольких видов полимерных отходов (поливинилхлорид, полиэтилен, полистирол) ведёт к ещё большему усложнению состава получаемых продуктов.

Целью работы являлось изучение кинетики протекания процессов гидрооблагораживания двухкомпонентных модельных смесей с высоким содержанием хлора в присутствии сульфидов никеля и вольфрама синтез *in situ*.

1. Установлено, что использование маслорастворимых прекурсоров катализатора – карбонила вольфрама и 2-этилгексаноата никеля способствует образованию дисперсных частиц сульфидов вольфрама и никеля в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола и 2-хлортолуола. Образующиеся сульфиды проявляют активность в дехлорировании хлорсодержащих субстратов с образованием бензола, толуола, циклогексана и метилциклогексана;
2. Конверсия 1,4-дихлорбензола достигает 95 % за 6 ч. Получены кинетические зависимости совместного гидродехлорирования хлорсодержащих соединений: 1,4-дихлорбензола и 2-хлортолуола. Гидрирование метилбензола до метилциклогексана протекает с большей эффективностью в отличие от гидрирования бензола до циклогексана;
3. При совместном гидродехлорировании 1,4-дихлорбензола и гидрировании нафталина процесс протекает медленнее, чем при гидрировании чистого нафталина. При этом в процессе совместной гидропереработки декалина образуется больше, чем при гидрировании чистого нафталина;
4. Проведены кинетические исследования процессы гидрооблагораживания 1,4-дихлорбензола и кислородсодержащих/азотсодержащих соединений, ненасыщенных углеводородов.

#### Литература

1. Zakharyan E.M., Petrukhina N.N., Maksimov A.L. Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. P. 1271-1313. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>
2. Murena F., Gioia F. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl // Appl. Catal. B: Environm. 2002. Vol. 38. P. 39-50. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00025-5).
3. Puello-Polo E., Diaz Y., Brito J.L. Effect of the structural modification by carbiding of alumina supported Anderson-type (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[NiMo<sub>6-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]·5H<sub>2</sub>O on hydrodesulfurization, hydrodechlorination and selective oxidation // Catal. Commun. 2017. Vol. 99. P. 89-93. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.05.025>





**Разработка микро-мезопористых композитных носителей в качестве основы высокоэффективных катализаторов гидродепарафинизации дизельного топлива**

*Елизарова В.И.<sup>1</sup>, Пимерзин А.А.<sup>1,2</sup>, Виноградов Н.А.<sup>1,2</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

*<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

*E-mail: [nicka.elizarova@yandex.ru](mailto:nicka.elizarova@yandex.ru)*

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности предъявляются все более высокие требования к качеству товарных нефтепродуктов в связи с ужесточением экологических показателей. Одновременно с этим остро стоит вопрос об обеспечении промышленности высококачественными низкодзастывающими нефтепродуктами. Процесс гидродепарафинизации позволяет селективно удалять из перерабатываемого сырья парафиновые углеводороды и серосодержащие соединения, что способствует улучшению низкотемпературных и экологических характеристик топлив. Традиционный состав каталитических систем гидродепарафинизации основан на универсальной композиции –  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В процессе гидродепарафинизации на металл-цеолитных катализаторах протекают реакции селективного гидрокрекинга и гидроизомеризации парафинов, при этом молекулы парафинов каталитически разрываются и изомеризуются до изопарафинов, в это же время происходит глубокая гидроочистка с удалением серы и азота. Селективность катализаторов обусловлена наличием молекулярно-ситового эффекта: размер пор цеолитов существенно ограничивает доступ к активным центрам катализатора для разветвленных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов [1]. Однако, микропористая природа цеолита приводит к диффузионным ограничениям в реакциях гидродесульфуризации, что не позволяет в полной мере раскрыть потенциал использования цеолитных добавок. Одним из возможных способов снятия диффузионных ограничений является использование мезопористых цеолитов [2].

Цель работы заключалась в исследовании влияния мезопористых цеолитных добавок на активность каталитических систем в процессе гидродепарафинизации дизельного топлива. Были приготовлены носители с варьированием содержания обычной и мезопористой цеолитсодержащей добавки, на основе которых были получены  $\text{CoMo}$ -катализаторы. Полученные образцы были проанализированы широким спектром физико-химических методов, катализаторы были исследованы в процессе гидродепарафинизации дизельного топлива.

Выявлено, что добавление мезопористого цеолита в носитель  $\text{CoMo}$ -катализатора значительно увеличивает активность катализатора в реакциях гидродепарафинизации и гидродесульфуризации. Это обусловлено повышенной активностью цеолитов в реакциях изомеризации и трансалкилирования, что позволяет перерабатывать молекулы с экранированными гетероатомами.

### Литература

1. Болдушевский Р.Э., Капустин В.М., Чернышева Е.А. Исследование эффективности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа // Катализ в промышленности. 2015. № 4. С. 79-85.
2. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.I.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // Catalysis Today. 2021. Vol. 377. P. 82-91.





## Синтез Ni- и Cu-содержащих катализаторов для селективного гидрирования непредельных соединений

*Журавлева В.С.<sup>1,2</sup>, Шестеркина А.А.<sup>2,3</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [vickey.vi202@gmail.com](mailto:vickey.vi202@gmail.com)*

В современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе гидрирование непредельных соединений является одним из важнейших процессов [1]. Традиционно для селективного гидрирования непредельных соединений используется ряд катализаторов на основе благородных металлов, таких как Pd, Pt, Ru и Rh. Однако из-за высокой стоимости, постепенного истощения благородных металлов в земной коре, а также их быстрой дезактивации побочными продуктами реакции стоит острая задача разработки более доступных и эффективных катализаторов гидрирования [2]. В настоящее время, несмотря на разнообразие катализаторов для селективного гидрирования, разработка новых эффективных катализаторов на базе неблагородных металлов является актуальной темой гетерогенного катализа.

В нашей работе для селективного гидрирования непредельных соединений были разработаны Ni- и Cu-содержащие катализаторы методом осаждения и методом пропитки носителя по влагоемкости. В качестве носителя использовали инертный SiO<sub>2</sub> (S<sub>уд</sub> = 250 м<sup>2</sup>/г). Катализаторы на основе филлосиликата никеля и меди, фазы которых были подтверждены методом РФА, были получены методом осаждения термическим гидролизом мочевины путем перемешивания суспензии, содержащей водный раствор нитрата никеля (II) (нитрата меди (II)), носитель и мочевины, в течение 6 ч при 93 °С при последующей сушке в роторном испарителе и прокаливании при 300 °С в атмосфере воздуха. Также были подготовлены монометаллические катализаторы методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), содержащие фазу оксида никеля (II) (оксида меди (II)). Образцы были высушены при 90 °С и прокалены также при 300 °С в атмосфере воздуха.

Реакцию селективного гидрирования фенилацетилена (ФА), выбранную в качестве модельной реакции, проводили в автоклаве при температурах 100-140 °С и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании, мольное отношение n(ФА):n(Ni) = 35 (C(ФА) = 0.2 М в 30 мл этанола, m(катализатора) = 0.615 г). Среди всех приготовленных катализаторов, катализаторы на базе филлосиликата никеля показали лучшие каталитические свойства: за час проведения реакции при конверсии ФА 89.6 % селективность образования стирола составила более 90 % при температуре 120 °С и 1.5 МПа H<sub>2</sub>.

Также образец, проявивший наилучшие каталитические свойства, был дополнительно исследован в реакции селективного гидрирования дифенилацетилена (ДФА) до стильбена при тех же условиях. Было обнаружено, что за 1 ч проведения реакции при полной конверсии ДФА селективность образования стильбена составила 91 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грант №075-15-2021-591).*

### Литература

1. Sudipta D., Zhang J., Luque R. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications // Environ. Sci. 2016. Vol. 9. P. 3314-3347.
2. Huang H., Wang B., Wang Y., Zhao Y.J., Wang S. Particle hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst modified by sodium silicate // Catal. Today. 2020. Vol. 358. P. 68-73.



**Полное окисление диэтиламина на нанесенном  $\text{LaCoO}_3$  в условиях СВЧ-нагрева****Землянский П.В.***Аспирант, 1 год обучения**Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия**E-mail: [petrzemlianskii@gmail.com](mailto:petrzemlianskii@gmail.com)*

Азотсодержащие летучие органические соединения (АЛОС) представляют широкий класс веществ, используемых в различных отраслях химической промышленности [1]. Однако АЛОС способны легко попадать в организм человека через кожу и дыхательные пути, вызывая различные заболевания. Таким образом, проблема утилизации АЛОС является актуальной задачей.

Перспективный способ ликвидации выбросов АЛОС в атмосферу – это полное окисление. Существующие катализаторы данного процесса на основе меди и благородных металлов обладают некоторыми недостатками: спекание частиц металла при высоких температурах, а также дезактивация активных центров соединениями азота [2]. Исходя из этого, важно разрабатывать новые подходы как к синтезу катализаторов полного окисления АЛОС, так и к технологии проведения дожигания АЛОС.

В настоящей работе модельным АЛОС для проведения процесса окисления был диэтиламин (0.5 % в воздухе). В качестве катализатора дожигания диэтиламина использован  $\text{LaCoO}_3$  в концентрации 20 масс.% на коммерческом носителе из оксида циркония, легированного лантаном. Материал синтезировали пропиткой  $\text{ZrO}_2$  по влагоемкости с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °С в течение 5 ч. Для пропитки использовали водный раствор глицинового комплекса лантана и кобальта. Образцы катализаторов исследовались с помощью методов РФА, СЭМ-РСМА, адсорбции азота и ряда других. Было показано образование перовскитной фазы на поверхности носителя.

Процесс полного окисления диэтиламина впервые проведен в условиях СВЧ-нагрева слоя катализатора. Данный подход является энергосберегающим, поскольку позволяет концентрировать мощность СВЧ поля в малом объеме реактора при небольшой генерируемой мощности. Реакцию проводили в диапазоне рабочих частот 2.56 – 4.0 ГГц при мощности до 50 Вт. Пробы газа на выходе анализировали с помощью газового хроматографа.

Благодаря использованию СВЧ-нагрева слоя катализатора удалось добиться 100 %-ой конверсии диэтиламина при 200 °С. При проведении процесса окисления с традиционным печным обогревом 100 %-ая конверсия сырья наблюдалась только при 257 °С. Полученные результаты подтверждают эффективность использования микроволнового излучения для проведения каталитического дожигания диэтиламина на  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-La}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грант № 075-15-2021-591).*

**Литература**

1. Shi Z., Huang Q., Yang P., Zhou R. The catalytic performance of Ti-PILC supported  $\text{CrO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts for n-butylamine oxidation // J. Porous Mater. 2015. Vol. 22. P. 739–747.
2. Ma M., Xu S., Liu Q., Xu J., Li Y., Sun Y., Yu Y., Chen C., Chen Z., Li L., Zheng C., He C. Rationally engineering a  $\text{CuO}/\text{Pd}/\text{SiO}_2$  core-shell catalyst with isolated bifunctional Pd and Cu active sites for n-butylamine controllable decomposition // ACS Catal. 2022. Vol. 56. P. 16189–16199.





## Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на оксидных катализаторах Ni/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, приготовленных с использованием различных темплатов

Зорина А.А., Каплин И.Ю.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [annazaria47@mail.ru](mailto:annazaria47@mail.ru)

Среди существующих способов переработки метана особый интерес представляет процесс углекислотной конверсии (УКМ), в котором одновременно задействованы два наиболее распространенных парниковых газа – CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, а преимущественным продуктом является синтез-газ – ценный источник углеводородного сырья. Процесс эффективно протекает в присутствии бинарных оксидных катализаторов, содержащих металлический никель в качестве активного компонента. Такие системы недороги и просты в приготовлении, однако подвержены значительной дезактивации углеродом [1].

Целью настоящей работы являлся синтез смешанных оксидных катализаторов состава Ni/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> (мол.отн. Ce : Sn = 9 : 1) в присутствии различных темплатов и изучение активности и стабильности систем в реакции УКМ.

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии различных темплатов – органических (P123 и СТАВ) и биологического (сосновые опилки, SD). Оксидную матрицу прокаливали при 800 °С, никель (3 масс.%) вводили методом влажной пропитки. Восстановление катализаторов (0.01 г) проводили в токе 10 об.% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> в течение 1 ч. при 750 °С перед каталитическими испытаниями. Эксперименты проводили при 800 °С с использованием реакционной смеси: CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 1 : 2 (F<sub>0</sub> = 35 мл/мин). Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа.

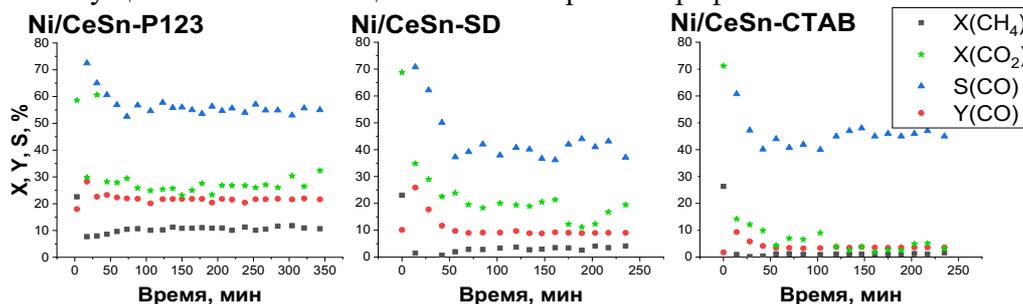


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний в УКМ.

X – конверсия CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Y – выход CO, S - селективность по CO

В первые минуты эксперимента все системы показывали близкие значения конверсии (25 %), а впоследствии частично дезактивировались, причем степень дезактивации уменьшалась в ряду Ni/CeSn-CTAB (3.6 масс.% Ni согласно результатам ААС) > Ni/CeSn-SD (4.2 масс.% Ni) > Ni/CeSn-P123 (3,2 масс.% Ni). По данным РФА степень кристалличности структуры оксидного носителя падает в ряду Ni/CeSn-P123 > Ni/CeSn-CTAB > Ni/CeSn-SD. Согласно ТПВ-профилям поглощение в низкотемпературной области, соответствующее восстановлению оксида никеля, уменьшается в ряду Ni/CeSn-CTAB > Ni/CeSn-SD > Ni/CeSn-P123.

Подробные исследования методами РФЭС, ПЭМ, КР и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота позволили выявить влияние химического состояния элементов на поверхности, а также текстурных и морфологических характеристик полученных систем на их активность и стабильность в реакции УКМ.

Работа выполнена в рамках госзадания “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4. Авторы благодарят Программу развития Московского университета.

### Литература

1. Usman M. et al. Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 45. P. 710–744.





## Цеолиты, модифицированные медью и церием, в селективном окислении СО в присутствии водорода: влияние структурного типа и силикатного модуля Иванин И.А.

*Младший научный сотрудник*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ivanin.post@gmail.com](mailto:ivanin.post@gmail.com)*

Системы CuO-CeO<sub>2</sub> широко используются в реакции селективного окисления СО в присутствии H<sub>2</sub> (СО-PROX) с целью получения водорода высокой степени очистки. Для каталитических систем Co/Ce/ZSM-5 показано [1], что цеолитная матрица способствует формированию активных центров определенной природы и таким образом влияет на каталитические характеристики в СО-PROX. Целью настоящей работы является установление влияния структурного типа цеолита и отношения Si/Al на формирование активных центров и каталитические характеристики цеолитов, модифицированных медью и церием, в реакции СО-PROX.

Методом последовательной пропитки по влагоемкости с использованием цеолитов BEA (Si/Al = 19) и ZSM-5 (Si/Al = 15, 28, 40) синтезированы серии катализаторов с содержанием Cu 2.6 масс.% и Ce 3 и 10 масс.%, а также катализатор с 4.3 масс.% Cu и 4 масс.% Ce. По данным РФЭС, ТПВ, электронной спектроскопии диффузного отражения (ДО) и ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО, в полученных композитах могут присутствовать несколько типов активных центров: катионы и оксокатионы меди и церия в каналах цеолита, частицы оксидов CuO и CeO<sub>2</sub> на внешней поверхности, а также ионы Cu<sup>+</sup>, связанные с поверхностью частиц CeO<sub>2</sub>. Соотношение этих центров зависит от структурного типа и силикатного модуля цеолита и определяет каталитические характеристики в селективном окислении СО. Катализаторы 2.6Cu/10Ce/ZSM-5 заметно более активны (T<sub>50</sub> = 105 – 115 °С) и позволяют достичь более высоких конверсий СО (до 100 %) по сравнению с 2.6Cu/10Ce/BEA (T<sub>50</sub> = 150 °С, максимальная конверсия СО – 70 %).

К высокой активности в окислении СО приводит присутствие ионов Cu<sup>+</sup>, связанных с церием, которые могут быть обнаружены по появлению низкочастотной полосы поглощения (около 2120 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектре адсорбированного СО. Количество данных центров растёт одновременно с увеличением содержания церия в катализаторах. В ИК-спектрах образцов на основе цеолита BEA данная полоса не проявляется. Более широкие каналы цеолита типа BEA, по-видимому, препятствуют взаимодействию металлов с образованием активных центров, что является возможной причиной более низкой активности катализаторов Cu/Ce/BEA.

Образование на поверхности катализаторов оксида CuO, легко восстанавливающегося в условиях СО-PROX, приводит к протеканию побочных реакций и снижению максимально достижимой конверсии СО, что наблюдается в случае катализаторов на основе цеолита ZSM-5 с Si/Al = 40 (максимальная конверсия СО – 84 %) или при увеличении содержания меди. Цеолит с более низким силикатным модулем содержит больше ионообменных позиций, что способствует стабилизации и взаимодействию катионов металлов в каналах цеолита, и предотвращает образование CuO на поверхности. Катализатор, содержащий 2.6 масс.% Cu и 10 масс.% Ce на ZSM-5 с Si/Al = 15, позволяет достичь конверсии СО >99 % в диапазоне 150 – 190 °С.

*Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ. Автор выражает благодарность Каплину И.Ю. за проведение исследований методом ТПВ.*

### Литература

1. Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 757-772.



**Каталитическая система Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> для селективного восстановления оксимов****Иванова И.И.<sup>1,2</sup>, Редина Е.А.<sup>1</sup>**

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия<sup>2</sup>Высший химический колледж Российской академии наук,  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
E-mail: [inigiv022@gmail.com](mailto:inigiv022@gmail.com)

Гидрирование оксимов – это простой способ селективного получения первичных аминов. Эта реакция широко используется для введения аминогруппы в структуру различных соединений, поскольку оксимы – легкодоступные полупродукты, получаемые взаимодействием карбонильных соединений с гидроксиламином.

Гетерогенное гидрирование оксимов проводится на платиновых и палладиевых катализаторах, однако для достижения высокой конверсии требуется повышение температуры и давления [1].

Ранее было показано, что каталитическая система Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> позволяет проводить гидрирование карбонильных и нитросоединений при комнатной температуре и атмосферном давлении [2]. В данной работе была изучена активность Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакциях восстановления оксимов.

В рамках исследования синтезирован ряд катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с низким содержанием платины (1 %) методом осаждения наночастиц из раствора на носитель CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce/Zr = 0.8/0.2), полученный термолизом солей металлов и мочевины. Текстуальные характеристики и фазовый состав полученных образцов определены методами низкотемпературной адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> и рентгенофазового анализа. Катализаторы Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> были испытаны в реакциях жидкофазного гидрирования оксимов в системе ТГФ-Н<sub>2</sub>O (1:1) с добавлением раствора HCl. Продукты реакций далее исследовали методами газо-жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

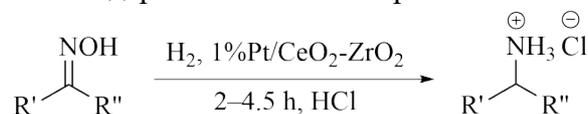
R' = BzCl, Ph, *i*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>R'' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Рис. 1. Схема восстановления оксимов водородом на катализаторе 1%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

В результате серии экспериментов определены оптимальные условия селективного гидрирования оксимов (рис. 1). Так, восстановление оксимов циклогексанона, ундекан-6-она, 4-хлорбензальдегида, 3-метилбутанала и ацетофенона на катализаторе Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении с высокой конверсией (>95 %). Единственный продукт реакции – первичный амин, существующий в реакционной смеси в форме соответствующего гидрохлорида.

Таким образом, каталитическая система Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, полученная нанесением наночастиц платины на мезопористый твердый раствор Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, позволяет получать первичные амины из оксимов в мягких условиях и в отсутствие побочных продуктов.

**Литература**

1. Redina E.A., Ivanova I.I., Arkhipova N.Y., Kustov L.M. Heterogeneous Catalysis as an Efficient Tool for Selective Hydrogenation of Oximes to Amines and Hydroxylamines // Catalysts 2022. Vol. 12. P. 1614.
2. Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M. Selective Room-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Compounds under Atmospheric Pressure over Platinum Nanoparticles Supported on Ceria-Zirconia Mixed Oxide // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 4159-4170.





**Гидропревращение ароматических и сероорганических соединений при их совместном присутствии в составе модельных смесей с использованием Ni-Mo-сульфидных катализаторов в среде монооксида углерода и воды**

**Изергина Е.А., Байгильдин И.Г., Вутолкина А.В.**

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [rosmari21@mail.ru](mailto:rosmari21@mail.ru)

Одновременное ужесточение экологических требований к товарным топливам и рост доли тяжелой высокосернистой нефти, поступающей на переработку, требует усовершенствования процессов очистки и повышения качества нефтепродуктов. Прежде всего, речь идет о гидрогенизационных процессах, в частности, о гидроочистке, основным назначением которой является снижение содержания ароматических и сернистых соединений с получением компонентов товарных топлив, удовлетворяющих по своим характеристикам экологическим нормам. Ввиду физико-химических характеристик сырья, содержащего большое количество поликонденсированных ароматических и высококипящих стерически затрудненных гетероатомных соединений, активно развивается подход к гидроочистке с использованием ненанесенных сульфидных катализаторов на основе переходных металлов: Ni, Co, Mo, W как альтернативы традиционным системам на основе оксида алюминия и цеолитов [1]. В отличие от нанесенных систем, дисперсные катализаторы обладают большей удельной поверхностью (до 300 м<sup>2</sup>/г) и активными наноразмерными частицами. Кроме того, ненанесенные системы характеризуются высоким содержанием активной фазы и устойчивостью к действию каталитических ядов. Такие катализаторы могут быть получены разложением водо-/нефтерасворимых предшественников *in situ*. Интересным свойством сульфидных катализаторов на основе молибдена является то, что помимо гидрирующей способности они также активны в реакции водяного газа (взаимодействие монооксида углерода с водой с образованием углекислого газа и водорода) [2]. Вследствие этого, для процессов гидрогенизационной переработки обводненного сырья в атмосфере монооксида углерода вода может рассматриваться как источник *in situ* водорода, причем как в реакции водяного газа, так и в гидрировании задействованы активные центры одного типа.

В работе проведено исследование активности дисперсных Ni-Mo сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* в ходе разложения-сульфидирования нефтерасворимых прекурсоров с использованием элементной серы в качестве предшественника сульфидирующего агента, в гидрировании модельного сырья, содержащего трудноудаляемые ароматические (производные нафталина) и сероорганические (бензо- и дибензотиофены) соединения, в условиях реакции водяного газа в интервале температур 340–400 °С и массовой доле воды 10 %. Установлены закономерности превращения индивидуальных соединений, маршруты превращения сероорганических соединений в зависимости от компонентного состава модельного сырья и температуры, давления, времени.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/>

#### Литература

1. Wagenhofer M.F., Shi H., Gutierrez O.Y., Jentys A., Lercher J.A. Enhancing hydrogenation activity of Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts // Sci. Advances. 2020. Vol. 6. eaax5331
2. Vutolкина A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., et al. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via *in situ* produced H<sub>2</sub> under Water gas shift conditions // Applied Catalysis B: Env. 2021. Vol. 282. P. 119616.



**Гидрирование диоксида углерода на катализаторах Fe/C, промотированных K и Cr****Ким О.А.<sup>1,2</sup>, Коклин А.Е.<sup>1</sup>, Богдан Т.В.<sup>1,2</sup>, Чернавский П.А.<sup>1,2</sup>, Богдан В.И.<sup>1,2</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия**E-mail: [ssana0102@gmail.com](mailto:ssana0102@gmail.com)*

Гидрирование диоксида углерода представляет значительный научный и практический интерес. Его рассматривают как способ уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу, так и источник для получения ценных веществ и компонентов топлива. С целью получения углеводородов используются железные катализаторы, как и в синтезе Фишера-Тропша [1-2]. Целью данной работы было изучение влияния промотирующих добавок K и Cr к железосодержащему катализатору и условий проведения процесса.

Полученные каталитические данные представлены в таблице 1. В зависимости от используемого катализатора меняется состав образующихся продуктов. Катализаторы были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии, РФА и магнитометрическим анализом. На поверхности Fe-катализатора, непротированного или промотированного калием, найдены фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и карбида Хэгга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. Последняя является активной фазой синтеза углеводородов. На поверхности FeCr-катализатора присутствует магнетит и хромит железа FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Наличие оксидных фаз на поверхности катализаторов объясняет образование монооксида углерода. Присутствие карбидов железа определяли магнитным методом.

Таблица 1. Гидрирование диоксида углерода на нанесенных железных катализаторах

Катализатор*	Конверсия CO <sub>2</sub> , %	Селективность, %		Распределение продуктов, масс.%			ASF $\alpha^{**}$
		CO	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> +	
5Fe/C	12	72	28	40	43	17	0.51
5Fe0.25K/C	19	73	27	31	41	28	0.53
20Fe1K/C	21	50	50	32	38	30	0.54
5Fe0.25Cr/C	20	89	11	57	37	6	0.40

Условия экспериментов: температура 400 °С, давление 85 атм, соотношение CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:1, объемная скорость подачи смеси 4800 ч<sup>-1</sup> (н.у.).

\* C – синтетический углеродный носитель Сибунит; \*\* – фактор роста цепи.

**Литература**

- Ma Zh., Qian W., Zhang H., Ma H., Sun Q., Ying W. High-temperature Fischer–Tropsch synthesis over the Li-promoted FeMnMgOx catalysts // Fuel. 2022. Vol. 319. P. 123613.
- Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V., Bogdan V.I. CO<sub>2</sub> hydrogenation on Fe-based catalysts doped with potassium in gas phase and under supercritical conditions // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. № 4. P. 382-384.





## Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы на основе галлуазита для гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти

Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Готов А.П.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: [yovan.klimovsky@gmail.com](mailto:yovan.klimovsky@gmail.com)

Эффективным способом проведения гидрооблагораживания бионефти представляется жидкофазная гидродеоксигенация (ГДО) с использованием катализаторов на основе металлов платиновой группы, в частности Ru, нанесенного на мезопористые структурированные носители (алюмосиликатные нанотрубки галлуазита, ГНТ).

В целях оптимизации текстурных и кислотных характеристик носителя (ГНТ) целесообразно провести минеральное травление галлуазита раствором минеральной кислоты. В данной работе были синтезированы Ru-содержащие катализаторы на основе немодифицированного галлуазита (Ru/ГНТ) и предварительно обработанного 2 М раствором серной кислоты (Ru/ГНТ-М). Активность синтезированных катализаторов исследовали в реакции гидродеоксигенации модельного соединения термодеструкции лигноцеллюлозной биомассы – гваякола.

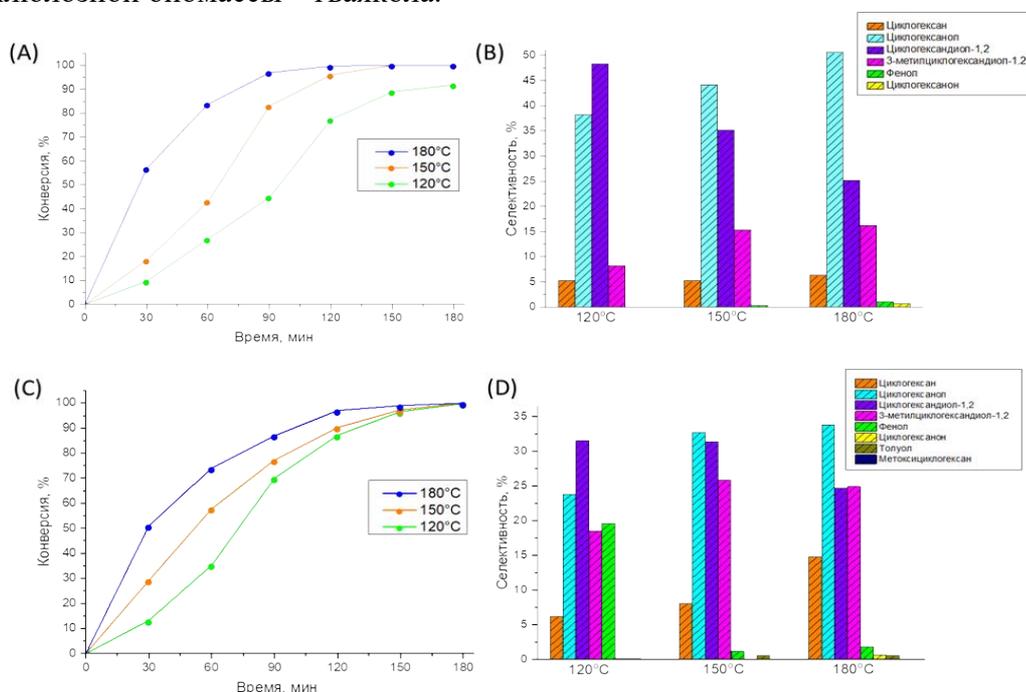


Рис. 1. Кинетика/распределение продуктов ГДО гваякола на катализаторах Ru/ГНТ (А, В) и Ru/ГНТ-М (С, D). Условия: 2.4 ммоль гваякола, 61 мг катализатора, 2.7 мл воды.

Для катализатора Ru/ГНТ процесс протекал по маршруту прямого гидрирования ароматического кольца с сохранением полярной гидроксигруппы. Основными продуктами реакции были циклогексано́л и циклогександио́л-1,2. При повышении температуры до 180 °С гваякол превращался в циклогексанол с 50 %-ной селективностью. Количественная конверсия (100 %) достигалась во всём диапазоне температур при использовании катализатора Ru/ГНТ-М. При этом катализатор был более эффективным по отношению к углеводородам с 15 %-ной селективностью по циклогексану при 100 %-ной конверсии.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-29-00589, <https://rscf.ru/project/23-29-00589>.

### Литература

1. Topolyuk Y.A., Nekhaev A.I., Zasyalov G.O. Hydrogenation of plant origin raw materials // Oil & Gas Chemistry. 2021. Vol. 1-2. P. 22-28.





## Влияние состава носителя на эффективность работы катализатора Pd/C в сопряжённом процессе конденсации-гидрирования метилэтилкетона

*Князькова А.О., Лебедев И.В.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

В настоящее время одним из актуальных направлений является разработка и исследование высокоэффективных и селективных катализаторов для процессов, включающие образование новых углерод-углеродных связей. Среди многочисленных способов важное место занимают реакции альдольной и кротоновой конденсации альдегидов и кетонов, одним из представителей которых является метилэтилкетон (МЭК). Он имеет высокий потенциал для разработки каталитических методов получения синтонов для лекарственных препаратов и продуктов широкого назначения, а также эффективных добавок к моторным топливам [1].

В данной работе исследуются катализаторы сопряжённого процесса конденсации-гидрирования МЭК в виде Pd/C [2], высокая эффективность которых обусловлена большой удельной поверхностью активированного угля, что способствует формированию высоко дисперсных, активных палладиевых частиц. Нами было установлено, что активированный уголь, взятый в качестве носителя, по результатам рентгеновского энергодисперсионного анализа, содержит в незначительных количествах, на уровне 0.1 масс.%, примеси Na, Mg, Al, P, Mn, Fe и Cu. В несколько большем количестве содержатся K, Cl и Si, а в основном привлекает внимание высокое содержание S и Ca.

В различных работах говорят о специфическом характере взаимодействия кальция с палладием на поверхности активированного угля. Подобное взаимодействие в основном проявляется в том, что в течение классической пропитки носителя раствором соли палладия происходит также ионный обмен  $\text{Pd}^{2+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ . Протекание ионного обмена преимущественно направляет палладий при ионном обмене во время нанесения на активированный уголь на кальциевую фазу. Таким образом, можно сделать вывод, что стабильность палладия на активированном угле находится в корреляции с массовой долей кальция [3,4].

В настоящей работе по результатам серии экспериментов была изучена эффективность работы катализаторов Pd/C, которые готовили комбинированным методом пропитки и ионного обмена различными солями ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{CaSO}_4$ ), с использованием в качестве носителя активированного угля (АУ №10). Был также установлен характер зависимости эффективности работы катализатора от массового содержания в нём кальция.

### Литература

1. Samoilov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alkyl(idene) substituents // Fuel. 2020. Vol. 280. P. 1-12. DOI:10.1016/j.fuel.2020.118585.
2. Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Calvo L., Gilarranz M.A., Rodriguez J.J. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination // Appl. Catal. B. Environ. 2011. V. 106. P. 469.
3. Simagina V.I., Netskina O.V., Tayban E.S., Komova O.V., Grayfer E.D., Ischenko A.V., Pazhetnov E.M. The effect of support properties on the activity of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene // App.Catal. A. Gen. 2010. Vol. 379. P. 87.
4. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродеchlorирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 6. С. 753–762.





## Синергизм кобальта и платины в катализе селективного окисления СО на модифицированных цеолитах Co/Pt/ZSM-5

Коршунова М.А., Кротова И.Н., Удалова О.В.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: [marina\\_ko\\_anat@mail.ru](mailto:marina_ko_anat@mail.ru)

Разработка катализаторов для селективного окисления СО в присутствии водорода остается актуальной задачей в связи с необходимостью получения сверхчистого водорода для топливных элементов. Цеолиты, модифицированные катионами переходных металлов, являются перспективными катализаторами для этих процессов, среди них особый интерес представляют цеолиты, содержащие ионы Co и Pt. В настоящей работе использовали цеолит ZSM-5 с силикатным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ . Pt-содержащие образцы (0.05 и 0.1 масс.%) готовили пропиткой водородной формы цеолита по влагоемкости с использованием ацетатного комплекса платины  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,5}$ , полученного по методике [1]. Биметаллические образцы 2.5Co/Pt/Z синтезировали нанесением кобальта на Pt/Z из раствора ацетата кобальта пропиткой по влагоемкости. Каталитическую активность тестировали в реакции селективного окисления СО (реакционная смесь: 1 % СО, 1 %  $\text{O}_2$ , 49 %  $\text{H}_2$ , 49 % He) при температурах 50–210 °С.

По данным СЭМ Co и Pt, в основном, равномерно распределены по поверхности образцов. По данным РФЭС электронное состояние металлов меняется в биметаллических системах по сравнению с монометаллическими образцами. Конверсии СО в селективном окислении в присутствии водорода на монометаллических образцах Co/Z и Pt/Z не превышают 20 % при 110 °С (рис. 1), увеличиваясь до 84 % и 67 % при повышении температуры до 170-190 °С, а затем начинают снижаться, не достигая значений 100 %, что связано с протеканием побочной реакции окисления водорода. На биметаллических системах Co/Pt/Z конверсия СО достигает 100 % уже при 50–70 °С. В этом случае проявляется синергизм каталитического действия Co и Pt, обусловленный взаимодействием между металлами на поверхности и в каналах цеолита. Температурный интервал, при котором происходит полная очистка водорода от СО на композитах 2.5Co/0.1Pt/Z, модифицированных на основе ацетатного комплекса платины, составляет 50–110 °С, что превышает интервал поддержания 100 %-ной конверсии СО на аналогичных Pt-содержащих катализаторах, полученных из традиционных прекурсоров.

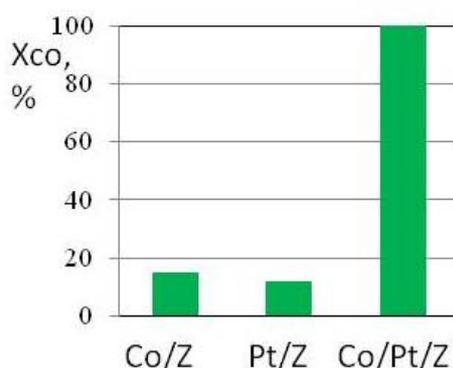


Рис.1. Конверсия СО в присутствии водорода на моно- и биметаллических цеолитах 2.5Co/Z, 0.1Pt/Z и 2.5Co/0.1Pt/Z при 110 °С

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ. Авторы выражают благодарность Черкашиной Н.Д. и Столярову И.П. за предоставление ацетатного комплекса платины.

### Литература

1. Cherkashina N. et. al. Platinum Acetate Blue: Synthesis and Characterization // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 8397-8406.



**Кислородная конверсия метана на церийсодержащих катализаторах****Косарева Е.О.***Студент, 1 курс магистратуры**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**E-mail: [Kosareva.lizaveta@yandex.ru](mailto:Kosareva.lizaveta@yandex.ru)*

Одним из способов получения синтез-газа является кислородная конверсия метана в присутствии катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существенным недостатком которых является «зауглероживание» поверхности, приводящее к дезактивации и, как следствие, снижению каталитической активности [1]. Введение в состав катализатора диоксида церия способствует уменьшению сажеобразования, а также приводит к увеличению активности катализатора благодаря наличию редокс-перехода Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> [2]. Известно, что при допировании диоксида церия ионами d- и f-элементов происходит образование твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия, проявляющих более высокую каталитическую активность в процессах окисления. По-видимому, применение допированных композиций позволит интенсифицировать процесс окисления сажи, присутствующей на поверхности никелевого катализатора.

Церийсодержащие композиции Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0,97</sub>Eu<sub>0,03</sub>O<sub>2</sub> были синтезированы методом соосаждения, в качестве осадителей применяли растворы гидроксида и карбоната аммония. Полученные осадки сушили, прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 ч. Импрегнирование никеля проводили методом пропитки по влагоемкости из раствора нитрата никеля (II). Пропитанные образцы сушили, прокаливали в течение 2 ч при 550 °С, затем восстанавливали в потоке Ar + H<sub>2</sub> (10 об.%) при температуре 500 °С в течение 2 ч. Для тестирования катализаторов применяли модельную смесь состава CH<sub>4</sub> (3 об.%) + O<sub>2</sub> (1 об.%) + N<sub>2</sub> (баланс).

Методом рентгеновской дифракции установлено, что синтезированные образцы являются твердыми растворами на основе кристаллической решетки диоксида церия. Содержание металлического никеля в исследованных образцах составляет 7 %, что подтверждает энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и соответствует заданным условиям эксперимента. Синтезированные материалы обладают мезопористой структурой. Величины удельной поверхности составляют 47 – 56 м<sup>2</sup>/г, а объёма пор – 0.205 см<sup>3</sup>/г. Исследование каталитической активности образцов в реакции кислородной конверсии метана показало, что образцы 7%Ni/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> проявляют наиболее высокую активность. Так, полная конверсия метана в синтез-газ происходит при температуре 610 °С. Катализатор 7%Ni/CeO<sub>2</sub> проявляет более низкую активность, что свидетельствует о целесообразности проведения допирования ионами Zr<sup>+4</sup>. Однако для образцов Ni/Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, Ni/Ce<sub>0,97</sub>Eu<sub>0,03</sub>O<sub>2</sub> наблюдается снижение активности при увеличении концентрации европия. Для образца Ni/Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> максимальная степень конверсии метана составляет 50 % при температуре 550 °С.

Таким образом, проведенные исследования показали, что церийсодержащие катализаторы, допированные ионами Zr<sup>+4</sup>, проявляют более высокую каталитическую активность в реакции кислородной конверсии метана, что указывает на целесообразность проведения модифицирования диоксида церия.

*Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Либерман Е.Ю.*

**Литература**

1. Du X., Zhang D., Shi L., Gao R., Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO<sub>2</sub> Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane // Journal of Physical Chemistry C. 2012. Vol. 116. P. 10009-10016.
2. Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. Основы технологии катализаторов гетерогенных процессов: учеб. пособие – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 120 с.





## Синтез нанесенных родий-содержащих катализаторов на различных оксидных носителях для реакции раскрытия цикла

*Костин М.Ю., Картавова К.Е., Кустов А.Л.*

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [misha-kostin-2003@mail.ru](mailto:misha-kostin-2003@mail.ru)*

Деароматизация бензина и дизельного топлива – одна из важнейших проблем современной нефтепереработки. Наличие в топливе циклических углеводородов приводит к понижению его устойчивости к воспламенению, а также к образованию нежелательных продуктов во время сгорания топлива, например, образование сажи в выхлопных газах двигателя в случае дизельного топлива. Одним из возможных способов решения проблемы является гидрирование и гидрокрекинг ароматических и циклических соединений, присутствующих в топливах с дальнейшим образованием предельных, преимущественно линейных углеводородов [1]. Для рассмотрения процесса дециклизации в качестве подходящего модельного соединения рассматривается циклогексан. Реакция раскрытия цикла циклогексана может привести к образованию *n*-гексана в присутствии катализаторов на основе Rh на оксидных носителях [2].

Целью данной работы являлся синтез катализаторов на основе Rh (1 %) на носителях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$  и изучение влияния носителя на реакцию раскрытия цикла циклогексана. Образцы были исследованы методами СЭМ-РСМА, РФА, ТГ-ДТГ-ДТА, ТПВ- $\text{H}_2$ , по результатам которых был определен качественный и количественный состав поверхностных слоев катализаторов, а также подобраны условия синтеза. Синтезированные катализаторы были исследованы в реакции раскрытия цикла циклогексана. На основании каталитических экспериментов было установлено, что носитель оказывает существенное влияние на каталитическую активность катализатора. Показано, что наибольшая конверсия циклогексана достигается при использовании 1 % Rh на  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$  при температуре 325 °С – 60.2 %, наибольшая селективность по *n*-гексану – на том же катализаторе при температуре 275 °С – 70.8 %.

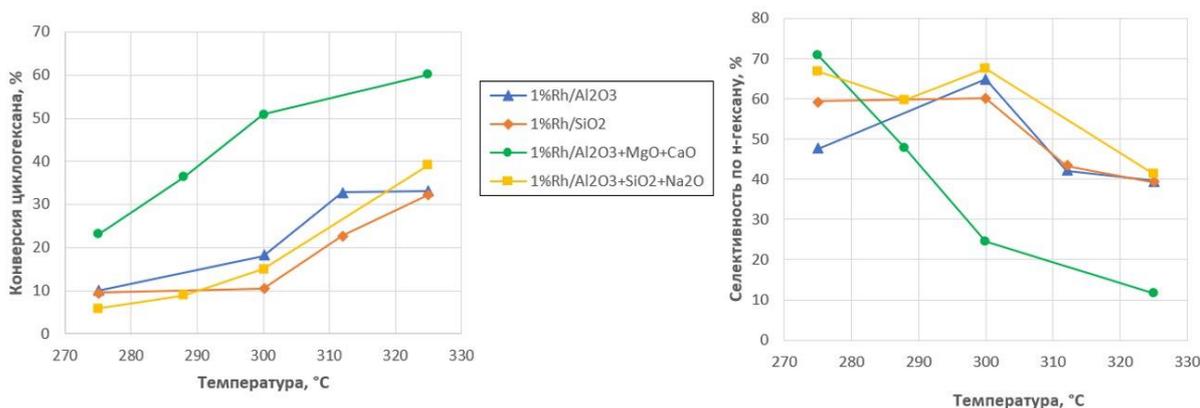


Рис.1. Конверсия циклогексана и селективность по *n*-гексану для катализаторов в интервале температур 275–325 °С

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-591).*

### Литература

1. Кустов Л.М. Раскрытие циклов ароматических и нафтеновых углеводородов – новый путь улучшения качества топлива // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 18 – 30.
2. Kustov L.M., Kustov A.L. Ring Opening of Naphthenic Hydrocarbons on Zeolite Catalysts // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2020. Vol. 94. № 2. P. 317-392.





**Селективное гидрирование фурфурола до циклопентанона  
на наноразмерном Ru катализаторе, нанесённом на мезопористый  
наносферический полимерный материал**

*Крючков М.Д., Бороноев М.П., Кардашева Ю.С.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [mixail.kryuchkov.97@mail.ru](mailto:mixail.kryuchkov.97@mail.ru)*

Исследование и использование возобновляемой биомассы способствует уменьшению истощения ископаемых ресурсов и решению серьезных экологических проблем. Непищевая лигноцеллюлозная биомасса (отходы сельскохозяйственной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности) является наиболее перспективным видом такого сырья. Использование растительных отходов имеет большие перспективы: в России отходы лесной промышленности составляют порядка 35 млн кубометров в год. Однако, создание технологий по переработке отходов на основе лигноцеллюлозной биомассы, находится лишь на опытно-промышленной стадии.

Биомасса в своем составе содержит полисахариды - целлюлозу и гемицеллюлозы (более 50 масс.%). Их переработка способна обеспечить химическую промышленность широким спектром ценных соединений, которые трудозатратно получать из ископаемого сырья. Из-за различных ненасыщенных групп фурфурол, полученный из лигноцеллюлозы (FF), может быть преобразован в ценные химические вещества путем селективного гидрирования [1]. Среди них циклопентанон является универсальным соединением, используемым для синтеза гербицидов, каучука, фармацевтических препаратов, а также пищевых добавок [2]. Синтез циклопентанона основан на пиролизе, включающем перегонку адипиновой кислоты и ее производных над гидроксидом бария. Однако такой метод синтеза требует высоких энергозатрат и является неэкологичным ввиду большого выброса загрязняющих веществ, в особенности, бария. Поэтому разработка селективного метода получения циклопентанона из фурфурола является важной задачей.

Нами был синтезирован катализатор на основе наночастиц рутения, нанесенных на мезопористые наносферические полимеры (удельная площадь поверхности 550 м<sup>2</sup>/г, размер частиц полимера 100–400 нм, размер наночастиц рутения 2.3 ± 0.5 нм). Были проведены эксперименты по гидрированию фурфурола в воде в следующих условиях: температура 160–220 °С, давление водорода 1–6 Мпа, время реакции 0.5–3 ч. Установлено, что циклопентанон может быть получен с высокой селективностью (85 %) при гидрировании фурфурола на разработанном катализаторе.

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077).*

### **Литература**

1. Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 1144-1189.
2. Hronec M., Fulajtárova K., Soták T. Highly selective rearrangement of furfuryl alcohol to cyclopentanone // *Appl. Catal. B.* 2014. Vol. 154. P. 294-300.



**Изучение каталитических систем Rh/полиэтиленимин  
в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования олефинов**  
*Кувандыкова Е.А., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [elenkuvandyk@yandex.ru](mailto:elenkuvandyk@yandex.ru)*

Оксо-синтез – важный промышленный процесс получения кислородсодержащих соединений, включающий в себя стадию гидроформилирования олефинов. В промышленном гидроформилировании преимущественно используются системы Co/PR<sub>3</sub> и Rh/PR<sub>3</sub>. Существует альтернатива стандартным фосфинсодержащим каталитическим системам – системы на основе третичных аминов. Они более дешёвы, долговечны и менее токсичны по сравнению с фосфинами, кроме того, позволяют в одну стадию получать первичные спирты посредством тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования [1]. Особый интерес представляет использование в качестве лигандов макромолекул. Они сочетают в себе высокую плотность гетероатомов и широкие возможности для химических модификаций, в том числе с целью иммобилизации и управления свойствами.

В данной работе исследована каталитическая активность систем родия с немодифицированным и метилированным полиэтиленимином (PEI и PEI-Me, Рис. 1) в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования олефинов в гомогенных и двухфазных системах.



Рис.2. Полиэтиленимин (PEI) и метилированный полиэтиленимин (PEI-Me)

Результаты каталитических экспериментов с модельным субстратом гексен-1 (табл. 1) показали, что применение PEI-Me позволяет получить родиевую каталитическую систему, активную в обеих стадиях тандемного процесса гидроформилирования-гидрирования. Кроме того, установлено, что система PEI-Me/Rh может быть многократно использована в условиях двухфазного катализа (додекан-вода) и при дистилляционном отделении легкокипящих оксигенатов-продуктов, получаемых в тандемном гидроформилировании-гидрировании этилена.

Таблица 1. Выход гидроформилирования-гидрирования октена-1 в различных каталитических системах

Полимер и его масса, мг	Конверсия гексена-1, %	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов, %	<i>n</i> : <i>изо</i>
–	99	98	0	0.9
PEI, 5	2	<1	0	-
PEI-Me, 5	95	62	2	1.5
PEI-Me, 250	97	59	28	1.6

*Условия: Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> 2.0 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.5 мл, 100 °С, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 3 ч.*

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00079).*

### Литература

1. Rösler T., Ehmann K.R., Köhnke K., Leutzsch M., Wessel N., Vorholt A.J., Leitner W. Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system // J. Catal. 2021. Vol. 400. P. 234-243.



**Темплатный синтез силикагелей различной пористой структуры  
и исследование их в качестве перспективных носителей  
для хромоксидных катализаторов реакции дегидрирования пропана.**

**Куприкова Е.М., Тедеева М.А., Машкин М.Ю.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [elizaveta.kuprikova@chemistry.msu.ru](mailto:elizaveta.kuprikova@chemistry.msu.ru)*

Углекислый газ – один из парниковых газов, утилизация которого является актуальной задачей для химической промышленности. Перспективным с точки зрения утилизации углекислого газа является вовлечение его в химические процессы, например, в реакцию дегидрирования пропана в пропилен, где  $\text{CO}_2$  выступает в качестве мягкого окислителя. Наиболее активными в данной реакции являются хромоксидные катализаторы на основе  $\text{SiO}_2$  с высокой площадью поверхности за счет достижения высокой дисперсности частиц активной фазы  $\text{CrOx}$ . Несмотря на то, что некоторые закономерности известны, дальнейшее исследование влияния физико-химических параметров на активность катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием  $\text{CO}_2$  остается актуальной задачей.

По литературным данным, интересные результаты показывает использование традиционного темплата –  $\text{STMAVr}$ , при одновременной модификации его мицелл за счет солюбилизации различных углеводов [1]. В данной работе синтезировали серию силикагелей с использованием толуола, н-гексана и циклогексана в качестве расширителей мицелл. Полученные силикагели использовали для приготовления катализаторов методом пропитки по влагоемкости водным раствором нитрата хрома(III) из расчета на получение образцов, содержащих 5 масс.% хрома для каждого носителя.

Полученные катализаторы и носители были охарактеризованы рядом методов физико-химического анализа: низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, СЭМ с РСМА, УФ-ВИД спектроскопией диффузного отражения, РФА. Синтезированные каталитические системы были исследованы в реакции дегидрирования пропана в присутствии  $\text{CO}_2$  при атмосферном давлении в диапазоне температур 550–750 °С.

Сравнение текстурных характеристик образцов с 5 масс.% хрома показало, что образцы обладают схожими площадями поверхности (870–900  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), при этом все они являются практически исключительно мезопористыми, а максимумы распределения пор по диаметрам ведут себя следующим образом:  $\text{SiO}_2_{\text{CTAB}} < \text{SiO}_2_{\text{hexane}} \approx \text{SiO}_2_{\text{cyclohexane}} < \text{SiO}_2_{\text{toluene}}$ . Картирование по хрому показало равномерность его распределения на поверхности для всех исследованных образцов. УФ-Вид спектроскопия диффузного отражения показала, что доля  $\text{Cr(VI)}$  возрастает в ряду  $\text{SiO}_2_{\text{cyclohexane}} < \text{SiO}_2_{\text{hexane}} < \text{SiO}_2_{\text{CTAB}} < \text{SiO}_2_{\text{toluene}}$ . Наибольшей каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии  $\text{CO}_2$  обладает образец 5 масс.%  $\text{Cr/SiO}_2_{\text{hexane}}$ , на нем достигнута конверсия пропана 60 %, а селективность по пропилену 58 % при температуре 750 °С.

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00321).*

### Литература

1. Fujimoto K., Watanabe K., Ishikawa S., Ishii H., Suga K., Nagao D. Pore expanding effect of hydrophobic agent on 100 nm-sized mesoporous silica particles estimated based on Hansen solubility parameters // *Colloids and Surfaces A*. 2021. Vol. 609. P. 125647.





**Определение магнитных свойств наночастиц золота  
с помощью реакций орто-пара и пара-орто конверсии против  
Ланин Л.О., Пшеницын М.Б., Боева О.А.**

*Студент, 5 курс специалитета*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия  
E-mail: [lanin3070@mail.ru](mailto:lanin3070@mail.ru)*

Изучение каталитических свойств наночастиц металлов в реакциях орто-пара и пара-орто конверсии против и сравнение их каталитической активности с активностью в реакции дейтеро-водородного обмена, протекающей в тех же условиях, позволяет определить наличие или отсутствие магнитных свойств у наночастиц, не прибегая к трудоёмкому и сравнительно дорогостоящему анализу на основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Исследованный образец катализатора получен методом пропитки носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) раствором хлорида золота (III) с последующим термическим разложением соли. Размеры полученных наночастиц определены с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и составляют 7–9 нм. Реакции изучены в широком интервале температур (77–488 К) при давлении 0.5 Торр. Наблюдение за ходом реакции осуществлялось непрерывно по теплопроводности реакционной газовой смеси.

На рис. 1 представлена полученная температурная зависимость удельной каталитической активности образца в двух изученных каталитических реакциях в координатах уравнения Аррениуса. В области низких температур обе реакции протекают с энергией активации, близкой к нулю, но при этом значения удельной каталитической активности отличаются приблизительно в 60 раз, что свидетельствует о различии механизмов этих реакций: дейтеро-водородный обмен протекает по химическому механизму, а орто-пара конверсия – по магнитному, следовательно, в интервале 77–153 К наночастицы золота обладают магнитным моментом.

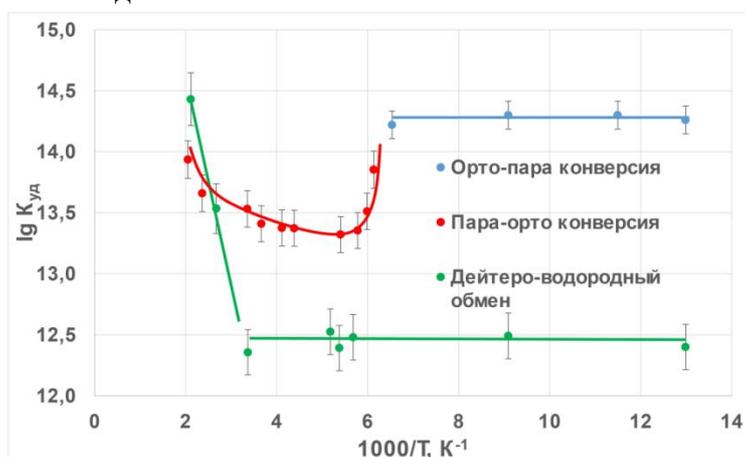


Рис. 1. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры

Реакция дейтеро-водородного обмена в области низких температур протекает с нулевой энергией активации вплоть до 200–300 К (механизм Или), затем происходит смена механизма реакции (излом на графике, зелёные точки) на адсорбционно-десорбционный механизм Бонгоффера – Фаркаса, протекающий с  $E_a \sim 30$  кДж/моль. В реакции пара-орто конверсии наблюдается переходная область (153–200 К) соответствующая исчезновению магнитного момента, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается зависимость, характерная для химического механизма реакции с энергией активации  $E_a \sim 8$  кДж/моль.

Таким образом, сравнение каталитических активностей наночастиц золота в двух водородных реакциях позволяет судить о наличии у них магнитных свойств.





## Кинетические закономерности реакции дегидрирования метилциклогексана на катализаторе Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ложкин А.Д.

Аспирант, 4 год обучения

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [promchemie@gmail.com](mailto:promchemie@gmail.com)

Реакции гидрирования ароматических соединений и дегидрирования циклоалканов представляют практический интерес для создания эффективной системы запасаения, хранения и транспорта энергии в виде связанного водорода с помощью органических жидких носителей, которые могут использоваться в широком диапазоне условий и при необходимости получать водород по реакции дегидрирования циклоалканов [1-3]. В Российской Федерации требования к жидким носителям водорода повышаются в следствие сурового климата и необходимости хранить и транспортировать циклоалканы при низких температурах. Пара толуол-метилциклогексан удовлетворяет всем требованиям, поскольку остается в жидком состоянии до температуры -85 °С. Закономерности реакций гидрирования ароматических соединений достаточно хорошо изучены, а реакции дегидрирования циклоалканов изучены в меньшей степени. [4-5]. Механизм каталитического дегидрирования метилциклогексана сегодня является предметом научных дискуссий.

Изучены кинетические закономерности реакции дегидрирования метилциклогексана на катализаторе, содержащем Pt и Sn на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализатор готовили пропиткой гамма оксида алюминия растворами платинохлористоводородной кислоты и хлорида олова (II) по влагоёмкости. Катализатор содержал примерно 1.5 масс.% платины и от 0.25 до 1 масс.% олова. Наилучшие результаты получены при содержании 1.5 % платины и 0.25 % олова. Кинетические закономерности изучали в проточном термостатируемом реакторе, состав продуктов контролировали методом газовой хроматографии.

Найдены оптимальные условия процесса, обеспечивающие степень превращения метилциклогексана более 90 % при селективности 97 %.

Показано, что эмпирическое уравнение (1), позволяющее адекватно описать полученные результаты, имеет вид:

$$R = 0.7 \times (C_{\text{мцг}} - C_{\text{тол}} \times \frac{C_{\text{н2}}^3}{C_{\text{мцг}}}) \times C_{\text{н2}}^{0.5} \quad (1)$$

На основе изучения имеющейся информации выдвинуты гипотезы о механизме процесса и проведена их дискриминация на основе данных электронной микроскопии и результатов изучения кинетики процесса.

### Литература

1. Kurosaki D. Introduction of Liquid Organic Hydrogen Carrier and the Global Hydrogen Supply Chain Project, Chiyoda Corporation. 2018.
2. Krieger C., Müller K., Arlt W. Coupling of a liquid organic hydrogen carrier system with industrial heat // Chem. Eng. Technol. 2016. Vol. 39. P. 1570-1574.
3. Müller K. et al. Liquid organic hydrogen carriers: thermophysical and thermochemical studies of benzyl- and dibenzyl-toluene derivatives // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 7967-7976.
4. Chauoki J., Touzani A., Klvana D. Déshydrogénation du méthylcyclohexane sur le catalyseur industriel Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Oil & Gas Science and Technology. 1988. Vol. 43. № 6. P. 873-881.
5. Sinfelt J.H., Hurwitz H., Shulman R.A. Kinetics of methylcyclohexane over Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. P. 1559-1562.





## Синтез катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана и празеодима со структурой апатита

*Лопатин М.Ю.<sup>1</sup>, Фёдорова А.А.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>, Фёдорова Ю.Е.<sup>2</sup>, Смаль Е.А.<sup>2</sup>,  
Маслаков К.И.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Петухов Д.И.<sup>1</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>, Rogov В.А.<sup>2</sup>,  
Еремеев Н.Ф.<sup>2</sup>, Садовская Е.М.<sup>2</sup>, Садыков В.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс специалитета*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [maksim.lopatin@chemistry.msu.ru](mailto:maksim.lopatin@chemistry.msu.ru)*

Паровая конверсия этанола является основой будущей водородной энергетики, поэтому поиск и получение катализаторов данной реакции представляет собой актуальную задачу. Целью нашей работы был синтез и исследование катализаторов на основе силикатов лантана и празеодима со структурой апатита с нанесённым NiO.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата, в качестве которого применяли β-циклодекстрин (β-CD) и мочевины (U), а также в ряде случаев вводили добавку неионогенного ПАВ Brij 58. В работе изучалось влияние неионогенного ПАВ, добавленного при синтезе, а также замены лантана на празеодим на свойства полученных катализаторов.

Были получены образцы состава NiO/Ln<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (ω(NiO) = 6.3 вес.%, Ln = La, Pr), которые обозначены шифрами вида X-Y, где X отражает металл, входящий в структуру апатита (La или Pr), Y – концентрацию Brij 58 (в mM) в исходном растворе. В работе было получено и исследовано четыре образца: P-B0, P-B10, L-B0, L-B10.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки гелей-предшественников образцов, было установлено, что гели, содержащие нитраты одного и того же элемента, имели сходный характер разложения.

После отжига при 800 °С на рентгенограммах всех образцов наблюдалось характерное гало в области 14-35° по шкале 2θ, а также рефлексы фаз NiO, La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> для образцов L-B0 и L-B10 и NiO, Pr<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> для образцов P-B0 и P-B10.

В профилях температурно-программированного восстановления водородом (H<sub>2</sub>-ТПВ) образцов P-B0 и P-B10 в интервале температур 100-900 °С наблюдали три перекрывающихся пика. Для образца L-B10 наблюдался ещё один пик ТПВ с максимумом при 580 °С. С помощью РФЭС исследования по *in-situ* восстановлению образцов в каталитической ячейке спектрометра было отмечено наличие нескольких форм Ni<sup>2+</sup>, в том числе NiO, который восстанавливается в токе водорода до металлического Ni.

Метод температурно-программированного изотопного обмена с использованием C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> показал, что образец L-B0 обладал наибольшей подвижностью кислорода в объёме: для него доля замещённого до 600 °С кислорода составила 62 %, а для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 – 43-47 %. Также в работе проведена оценка коэффициентов диффузии и их сравнение для разных образцов.

Образцы L-B10, P-B0 и P-B10 были испытаны в реакции паровой конверсии этанола. Оптимальными условиями для стабильной работы катализатора являлись его восстановление и проведение реакции при 600 °С. Образцы работали стабильно с конверсией EtOH от 84 % до 100 % и выходом водорода от 40 % до 70 %. Паровая конверсия CO оказывала влияние на общий выход водорода и соотношение H<sub>2</sub>/CO. В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1 % CH<sub>4</sub>. Показано, что все изученные образцы способны работать стабильно в течение 5 ч, при этом наибольший выход водорода наблюдался для образца L-B10 (~65 %).

*Авторы работы выражают благодарность к.х.н., доц. Спиридонову Ф.М. за проведение РФА. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-72-10034.*





## Аэробное окисление серосодержащих соединений в присутствии катализаторов на основе пористых ароматических каркасов

Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [lumak77@yandex.ru](mailto:lumak77@yandex.ru)

В последнее время наблюдается обострение экологических проблем, вызванных загрязнением окружающей среды и в особенности атмосферного воздуха. Основным источником загрязнений являются оксиды серы и азота, выделяемые выхлопными газами автомобилей [1]. Современная тенденция к увеличению глубины добычи нефти приводит к росту общего содержания серы, обусловленному увеличением молекулярной массы и сложности структуры серосодержащих соединений. Наиболее часто используемым процессом для удаления серы из углеводородного сырья является гидроочистка. Для соответствия требованиям экологического стандарта по допустимому содержанию серы в топливе необходимо введение более жестких условий проведения процесса: увеличения температуры, давления и количества потребляемого водорода [2]. Среди безводородных альтернативных методов обессеривания высокоперспективным является окислительное обессеривание, обладающее высокой степенью сероочистки и сочетающее окисление соединений серы с извлечением продуктов окисления методами адсорбции и экстракции. Окислительное обессеривание имеет ряд преимуществ: отсутствие водорода, экологичность используемых окислителей, мягкие условия и простота проведения процесса. В качестве катализатора данного процесса большой интерес представляет собой гетерогенные системы на основе полиоксометаллатов и пористого ароматического каркаса (PAF). Применение PAF в качестве носителя перспективно вследствие высокой стабильности к действию различных реагентов, термической устойчивости, высокими значениями удельной площади поверхности, жесткой упорядоченной структурой и узким распределением пор по размерам [3].

В настоящей работе осуществлен синтез нового типа катализаторов, состоящих из полиоксометаллата типа Андерсона, нанесенного на модифицированную триэтиламиноом и 1-метилимидазолом поверхность мезопористого материала углеродной природы PAF-30, для процесса аэробного окисления серосодержащих соединений. Синтезированные катализаторы, а также исходный и модифицированный функциональными группами носитель исследованы методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии, элементного анализа, ТГА, РФЭС и ПЭМ. Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс окисления: природа растворителя, температура и время реакции, дозировка катализатора, скорость потока воздуха и природа серосодержащего субстрата. Изучена возможность регенерации и повторного использования катализаторов. Подобраны оптимальные условия аэробного окислительного обессеривания модельного топлива различных классов сернистых соединений: 0.06 масс.% катализатора, поток воздуха 6 л/ч, 130 С, 120 мин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-79-10044.

### Литература

1. Filippis P.D., Scarsella M. Oxidative Desulfurization: Oxidation Reactivity of Sulfur Compounds in Different Organic Matrixes // *Energy & Fuels*. 2003. Vol. 17. P. 1452–1455.
2. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // *Catalysts*. 2018. Vol. 8. P. 344.
3. Wang P., Jiang L., Zou X., Tan H., Zhang P., Li J., Liu B., Zhu G. Confining Polyoxometalate Clusters into Porous Aromatic Framework Materials for Catalytic Desulfurization of Dibenzothiophene // *ACS Appl. Mater. Int.* 2020. Vol. 12. P. 25910–25919.





**Разработка композиционного материала на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
для использования в кипящем слое катализатора**  
**Люлюкин А.П.<sup>1,2</sup>, Дубинин Ю.В.<sup>1</sup>, Кукушкин Р.Г.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*E-mail: a.lyulyukin@g.nsu.ru*

Постоянный рост энергопотребления в условиях увеличения цен на все виды традиционных топливных ресурсов делает привлекательным вовлечение ранее не использовавшихся низкосортных топлив, включая техногенные органические отходы, в топливно-энергетический баланс. Ключевым фактором использования низкосортных топлив является необходимость обеспечения экологической безопасности процесса.

При слоевом или факельном сжигании топлив (температура процесса 1200 – 1600 °С) заметным недостатком технологий является значительное загрязнение атмосферы вредными выбросами ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , бензпирены), существенно превышающими санитарные нормы. Использование технологии сжигания в кипящем слое инертного материала позволяет снизить температуру ведения процесса до 800 – 1000 °С, однако уровень загрязнения атмосферы вредными веществами остается высоким [1].

В Институте катализа СО РАН разработана инновационная технология сжигания различных топлив и отходов в кипящем слое катализатора [2]. Данная технология позволяет в значительной мере ликвидировать недостатки традиционных способов сжигания. Технология основана на использовании кипящего слоя частиц катализатора с совмещением тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое при соотношении воздуха и топлива, близком к стехиометрическому [3].

Одним из недостатков данного способа является значительное истирание и унос дорогостоящего катализатора в процессе его эксплуатации в кипящем слое. Для уменьшения потерь и увеличения экономической привлекательности технологии, необходимо создание упрочненных носителей или катализаторов.

Таким образом, цель работы – разработка упрочненного носителя на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в процессах с кипящим слоем, путём введения в его состав оксида магния.

В работе представлены результаты синтеза и исследования упрочненных носителей, полученных при варьировании предшественника, содержащего магний и условий приготовления материала. Изучение сферических гранул  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированных 2–10 %  $\text{MgO}$ , методами раздавливания и истирания показало линейное увеличение прочности с ростом содержания магния. Определена оптимальная загрузка магния, обеспечивающая минимальный износ катализатора глубокого окисления в процессе эксплуатации. Обнаружена собственная каталитическая активность системы  $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в процессе окисления  $\text{CO}$ , которая может помочь интенсифицировать процесс горения в кипящем слое.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-30032).*

### Литература

1. Simonov A.D., Fedorov I.A., Dubinin Y.V., Yazikov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Catalytic thermal systems for industrial heating Catalytic Heat-Generating Units for Industrial Heating // Catalysis in Industry 2013. Vol. 5. P. 42-49.
2. Патент 826798 СССР. Боресков Г.К., Левицкий Э.А. Способ сжигания топлив. Оpubл. 30.05.1983. [Patent 826798 USSR. Boreskov G.K., Levitskij E.A. Method of fuels combustion. Publ. Date 30.05.1983 (In Russ.)]
3. Boreskov G.K. Heterogeneous Catalysis: Nova Biomedical, 2004. 236 p.





**Палладий катализируемое аллильное замещение напряженных карбоциклических норборненовых и норборнадиеновых производных с переносом атомов водорода**  
**Магасумов А.А., Дураков С.А., Флид В.Р.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [amal2001x@gmail.com](mailto:amal2001x@gmail.com)*

Каталитические процессы с участием норборнена (НБН) и норборнадиена (НБД) открывают уникальные возможности для одностадийного синтеза широкого ряда труднодоступных полициклических углеводородов в мягких условиях с высокой атомарной эффективностью [1]. Ранее на примере реакции аллилирования НБН и НБД аллилацетатом и аллилформиатом была показана возможность контролировать скорость и селективность реакции по различным продуктам. Полученные данные позволили разработать уникальные пути синтеза карбоциклических соединений, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метиленциклобутановые фрагменты [2-4].

Аллилирование НБД аллилформиатами в присутствии Pd – катализаторов отличается от реакций с аллиловыми эфирами остальных карбоновых кислот по характеру присоединения аллильного фрагмента. Кроме продуктов одинарного и двойного аллилирования НБД были получены соединения гидроаллилирования, а также продукты гидрирования и гидроформилирования, образующиеся в результате иного направления переноса водорода на стадии  $\beta$ -гидридного элиминирования [4-6].

Современными физико-химическими методами подробно исследованы пути образования палладиевых катализаторов *in situ*, выявлены кинетические закономерности, предложены новые непротиворечивые механизмы переноса атома водорода в процессе реакции. Установлены дополнительные факторы, воздействующие на направления реакции и позволяющие количественно синтезировать индивидуальные стереоизомеры.

На базе легкодоступных аллиловых спиртов была получена серия аллиловых эфиров, различного строения, на основе которой был синтезирован ряд ненасыщенных норборненовых производных, обладающих уникальным набором двойных связей с различной реакционной способностью. Выявлены критерии, позволяющие осуществлять дальнейший направленный отбор субстратов для данной реакции.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00123)*

### Литература

1. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш., Норборнен, норборнадиен и их производные — перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // *Успехи химии*. 2018. № 12. С. 1169–1205.
2. Catellani M., Chiusoli G., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1979. Vol. 2. P. 29–31.
3. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К. Катализируемая комплексами никеля содимеризация аллиловых эфиров карбоновых кислот с соединениями норборненового ряда // *Известия АН СССР. Сер.хим.* 1987. № 2. С. 138–142.
4. Столяров И.П., Гехман А.Е., Моисеев И.И., Колесников А.Ю., Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. Каталитическое гидроаллилирование норборнадиена аллилформиатом // *Известия АН. Сер. хим.* 2007. № 2. С. 309–313.
5. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиатом // *Известия АН. Сер. хим.* 2018. № 12. С. 2234–2240.
6. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Влияние природы фосфинового лиганда на закономерности протекания палладий-катализируемой реакции аллилирования норборнадиена аллилформиатом // *Известия АН. Сер. хим.* 2021. № 7. С. 1290–1296.





## Влияние новых способов получения катализаторов процесса Фишера – Тропша на селективность по жидким углеводородам

*Мазурова К.М., Мияссарова А.Ф., Доржиев А.М., Ставицкая А.В.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия,*

*E-mail: [mazurovachris55@mail.ru](mailto:mazurovachris55@mail.ru)*

Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> (синтез Фишера-Тропша) является одним из наиболее перспективных процессов получения моторных топлив и химикатов с использованием альтернативных видов углеродного сырья. Достоинствами синтетических топливных фракций, получаемых в процессе Фишера-Тропша, является высокое цетановое число, а также образование меньшего количества вредных выбросов при сгорании, что объясняется отсутствием азот- и серосодержащих примесей и ароматических соединений в составе топлива.

Процесс является гетерогенным. Эффективность катализаторов определяется не только природой активного металла, промотирующим агентом, носителем, но также их структурой, которая зависит от способа приготовления. На сегодняшний день традиционным методом получения катализатора является метод пропитки по влагеомкости, однако таким способом получить монодисперсные и стабильные наночастицы нужного размера практически невозможно [1]. Быстрая дезактивация нанокатализаторов затрудняет их применение в промышленности. Разработка новых методов синтеза наночастиц, в том числе селективно на внутренней поверхности пор носителя может решить проблемы, связанные с быстрой потерей стабильности, а также увеличить селективность по жидким углеводородам.

В данной работе нами предложены новые способы получения катализаторов процесса Фишера – Тропша. Впервые биметаллические RuCo катализаторы (0.15 масс.% и 15.00 масс.% Ru и Co, соответственно) на основе оксида алюминия были синтезированы с использованием микроволнового излучения и комплексообразующих агентов (этилендиаминтетрауксусная кислота, мочевины, ацетоназин, лимонная кислота). Для оценки эффективности разработанных методик были также получены системы пропиткой с помощью ультразвуковой обработки.

Каталитические системы охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа: просвечивающей электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, N<sub>2</sub>-адсорбцией, температурно-программируемой десорбцией аммиака, сканирующей электронной микроскопией. Каталитическая активность исследована на лабораторной установке синтеза Фишера – Тропша с интегральным реактором проточного типа при расходе сырья 5 нл/ч·г<sub>кат</sub>, соотношении CO/H<sub>2</sub> = 1/2, температуре = 210–240 °С, давлении 2 МПа.

В результате получены катализаторы с более однородным и узким распределением частиц по размеру со средним диаметром 8–10 нм по сравнению с традиционным методом пропитки, отличающиеся высокой селективностью по отношению к ценным синтетическим продуктам. Для катализаторов, приготовленных с использованием микроволнового излучения и комплексообразователей, наблюдается высокий показатель роста цепи с уменьшением выхода по бензиновой фракции (C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>) и увеличением селективности по дизельным продуктам (C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>) и твердым парафинам (C<sub>19+</sub>).

*Работа выполнена в рамках государственного задания РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, номер проекта FSZE-2022-0002.*

### Литература

1. Suo Y., Yao Y., Zhang Y., Xing S., Yuan Z.Y. Recent advances in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022. Vol. 115. № 25. P. 92-119.



## Получение цеолита FER микроволновым методом

Макова А.С.<sup>1,2</sup>, Кустов Л.М.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Москва, Россия

E-mail: [amakova1997@gmail.com](mailto:amakova1997@gmail.com)

Цеолит Ferrierite (FER) представляет большой интерес в качестве катализатора благодаря своей активности в кислотных реакциях и уникальным молекулярно-ситовым свойствам. Наиболее перспективные области применения FER связаны со скелетной изомеризацией линейных олефинов, синтезом диметилового эфира, дегидрированием глицерина, окислительным дегидрированием пропана, эпоксидированием стирола, изомеризацией м-ксилола, пиролизе полиэтилена и других [1].

Традиционно, цеолит FER получают гидротермальным методом с использованием различных структурообразующих агентов (темплатов). Главными недостатками данного способа являются длительное время синтеза и неоднородность фазового состава получаемого цеолита. Микроволновый метод синтеза является перспективным способом, позволяющий получать цеолиты с однородным фазовым составом и высокой кристаллическостью за короткий промежуток времени [2].

В данной работе цеолит FER был получен микроволновым методом в течение 8 часов с использованием темплата – этилендиамина (FER-СВЧ-8). В качестве образца сравнения FER был получен гидротермальным методом в течение 72 ч (FER-Терм). Полученные образцы были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбцией/десорбцией N<sub>2</sub> и сканирующей электронной микроскопией. На рис. 1 представлены результаты РФА, из которых видно, что образец, полученный при микроволновой обработке, имеет большую кристаллическость и однородный фазовый состав в сравнении с образцом, полученным гидротермальным способом.

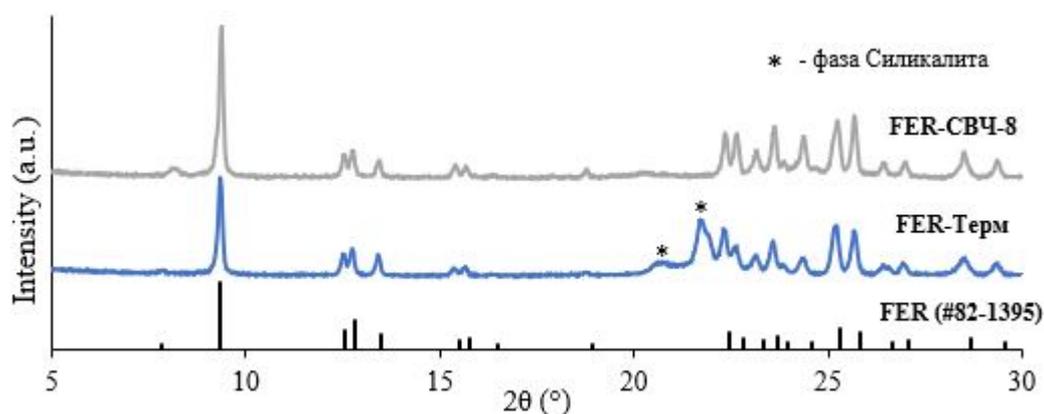


Рис. 1. Дифракционные профили полученных образцов FER

Таким образом, было показано, что микроволновый синтез цеолита FER позволяет значительно сократить время кристаллизации и получить цеолит с лучшими характеристиками относительно образца FER, полученного гидротермальным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

### Литература

- Bonilla A., Baudouin D., Pérez-Ramírez J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis // Journal of Catalysis. 2009. Vol. 265. P.170-180.
- Zeng X., Hu X., Song H., Xia G., Yu R., Moskovits M. Microwave synthesis of zeolites and their related applications // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. Vol. 323. P. 111262.



## Сравнение активности полученных *in situ* NiMoS и CoMoS катализаторов в процессе гидродеоксигенации сирингола как продукта переработки биомассы

Мамян Л.Г., Кучинская Т.С., Максимов А.Л.

Аспирант, 1 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: [matyuan@ips.ac.ru](mailto:matyuan@ips.ac.ru)

Мировое производство лигноцеллюлозной биомассы оценивается в 150 миллиардов т/год и лишь около 5 % полученного промышленного лигнина в настоящее время используется в коммерческих целях, а оставшаяся его часть сжигается [1]. Лигнин составляет до 30 % от массы и 40 % от энергетической ценности лигноцеллюлозной биомассы. Из-за насыщенной кислородом ароматической структуры он считается потенциальным источником для производства как кислородсодержащих, так и бескислородных ароматических соединений, которые в настоящее время получают из нефти. Мономерные кислородсодержащие соединения можно получить путем пиролиза биомассы. Впоследствии они могут быть преобразованы в деоксигенированные соединения с применением каталитических процессов, в том числе гидродеоксигенации (ГДО). Известно, что одним из недостатков традиционных сульфидных каталитических систем, используемых в процессе гидродеоксигенации, является их дезактивация в присутствии воды, которая происходит по причине частичного разрушения носителей. Стоит отметить, что содержание воды в лигноцеллюлозной биомассе может варьироваться от 15 до 90 масс.% [2], а сам процесс ГДО протекает путем гидрогенолиза связи C–O с образованием воды в ходе самой реакции. Альтернативным подходом к решению данного вопроса может стать получение сульфидных катализаторов без подложки путем термической деструкции маслорастворимых предшественников с последующим сульфидированием. Преимущество данного способа заключается в получении наноразмерных катализаторов *in situ*, диспергированных в реакционной среде и обладающих более высокой активностью в сравнении с нанесенными сульфидными катализаторами [3].

Сирингол (2,6-диметоксифенол) является одним из основных продуктов пиролиза лигнина, именно поэтому он был выбран в качестве модельного соединения. В качестве компонента, моделирующего углеводородную среду, был использован октан, а в качестве сульфидирующего агента – элементная сера. Каталитические эксперименты были проведены при 300 и 350 °С, давлении H<sub>2</sub> 1–7 МПа и продолжительности реакции от 15 мин до 5 ч. Качественный и количественный анализ продуктов реакции был проведен методами хромато-масс спектрометрии и газовой хроматографии соответственно. Активность полученных *in situ* сульфидных катализаторов была изучена путем варьирования мольного соотношения субстрат/Мо и температуры протекания реакции. Стоит отметить, что конверсия составила более 80 %. Основными продуктами реакции являются фенол, циклогексен и циклогексан. При сравнении активности NiMoS и CoMoS катализаторов было обнаружено, что последний обладает более низкой гидрирующей активностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

### Литература

1. Erfani Jazi M., Narayanan G., Aghabozorgi F., Farajidizaji B., Aghaei A., Kamyabi M. A., Navarathna C. M., Mlsna T. E. Structure, chemistry and physicochemistry of lignin for material functionalization // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1. P. 1-19
2. The Role of Bioenergy in the Emerging Bioeconomy: Resources, Technologies, Sustainability and Policy / ed. Lago C., Caldés N., Lechón Y. London, UK: Academic Press, 2018.
3. Sizova I. A., Kulikov A. B., Onishchenko M. I., Serdyukov S. I., Maksimov A. L. Synthesis of nickel–tungsten sulfide hydrodearomatization catalysts by the decomposition of oil-soluble precursors // Pet. Chem. 2016. Vol. 56. P. 44-50.





**Двойные оксиды  $\text{AgMnO}_2$  и  $\text{CuMnO}_2$  со структурой креднерита для низкотемпературного каталитического окисления CO**

**Метальникова В.М.<sup>1,2</sup>, Сокоиков Н.А.<sup>1,2</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: [v.metalnikova@g.nsu.ru](mailto:v.metalnikova@g.nsu.ru)

Смешанные оксиды со слоистой структурой состава  $\text{A}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$  (A=Cu, Ag, B=Fe, Mn, Cr и др.) являются перспективными функциональными материалами, находящими применение в фото- и электрокатализе, биомедицине и др. Благодаря присутствию металлов переменной валентности, а также развитой дефектной структуре, такие системы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления при комнатной температуре [1, 2].

Данная работа посвящена приготовлению и каталитическим испытаниям марганец-содержащих слоистых двойных оксидов  $\text{AgMnO}_2$  и  $\text{CuMnO}_2$  со структурой креднерита. Данные оксиды были получены с помощью метода гидротермального синтеза, условия приготовления оптимизированы для достижения улучшенных каталитических свойств двойных оксидов на примере реакции окисления CO. Для изучения эволюции состава и состояния поверхности в результате взаимодействия с различными реакционными средами (CO, CO+O<sub>2</sub>) привлекался метод *ex situ* РФЭС. Структурные свойства и фазовые превращения изучены с помощью методов рентгеновской дифракции.

Для приготовления креднерита  $\text{AgMnO}_2$  нитраты серебра и марганца со-осаждаются в щелочной среде в присутствии окислителя ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) для обеспечения перехода  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ . Установлено, что увеличение количества окислителя приводит к аморфизации целевого продукта в результате гидротермального синтеза, тогда как последующая прокалка при 450 °С обеспечивает кристаллизацию чистой фазы креднерита. Синтезированные частицы  $\text{AgMnO}_2$  анизотропной формы демонстрируют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO при комнатной температуре. Низкотемпературная активность  $\text{AgMnO}_2$  коррелирует с количеством реакционноспособного кислорода на поверхности частиц смешанного оксида. Уменьшение содержания серебра (Ag/Mn вплоть до 0.85) приводит к дополнительному росту низкотемпературной удельной активности. Исследование методами *in situ* рентгенографии и *ex situ* РФЭС установило обратимый выход серебра из структуры креднерита, реализуемый в ходе нагрева-охлаждения оксида  $\text{AgMnO}_2$  в смеси CO+O<sub>2</sub>.

Подобраны оптимальные условия синтеза двойного оксида меди и марганца: гидротермальный синтез при 80 °С на протяжении 24 ч в реакционной среде с pH ≥ 12 позволяет получить чистую фазу  $\text{CuMnO}_2$  со структурой креднерита. Полученные по разработанной методике образцы демонстрируют каталитическую активность в реакции окисления CO при комнатной температуре ( $T_{50} = 75$  °С). Показано, что разрушение структуры креднерита выше 250 °С с формированием шпинели состава  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  приводит к заметному росту низкотемпературной активности в реакции окисления CO. Получающаяся при этом каталитическая система проявляет более высокую удельную активность в каталитической реакции окисления CO при комнатной температуре по сравнению с наиболее активными образцами  $\text{AgMnO}_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-73-00183 от 28.07.2021 года).

### Литература

1. Svintsitskiy D. A. et al. Room temperature CO oxidation over  $\text{AgCuO}_2$  // Appl. Surf. Sci. 2020. Vol. 525. P. 146523.
2. Svintsitskiy D.A. et al. Structural features and catalytic properties of  $\text{AgFeO}_2$  binary oxide in the CO oxidation reaction // J. Struct. Chem. 2022. Vol. 63. P. 1496-1508.



## Разработка новых Ru-содержащих гетерогенных катализаторов на основе пиридилфениленового полимера для селективного гидрирования левулиновой кислоты

Михальченко А.В.<sup>1,2</sup>, Сорокина С.А.<sup>1</sup>, Кучкина Н.В.<sup>1</sup>, Никошвили Л.Ж.<sup>3</sup>, Сульман М.Г.<sup>3</sup>, Шифрина З.Б.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Москва, Россия

<sup>3</sup>Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

E-mail: [Mikhalchenko.A.V@yandex.ru](mailto:Mikhalchenko.A.V@yandex.ru)

Возобновляемые ресурсы и биологическое сырье являются устойчивой альтернативой нефтехимическим источникам для удовлетворения постоянно растущего спроса на энергию и химические вещества. В этом контексте разработка новых гетерогенных полифункциональных катализаторов для эффективной переработки биомассы в химические соединения с добавленной стоимостью является важным направлением исследований для комплексного решения проблем экологии. Так, гамма-валеролактон (ГВЛ), получаемый путем селективного гидрирования левулиновой кислоты (ЛК), является компонентом жидкого топлива, а также промышленно важным химическим соединением [1]. ЛК, в свою очередь, является продуктом гидролиза лигноцеллюлозной биомассы.

В настоящей работе разработаны новые гетерогенные катализаторы, состоящие из наночастиц рутения, стабилизированных в матрице сверхразветвленного пиридилфениленового полимера, проявившие высокую активность и селективность в синтезе ГВЛ из ЛК (рис. 1).

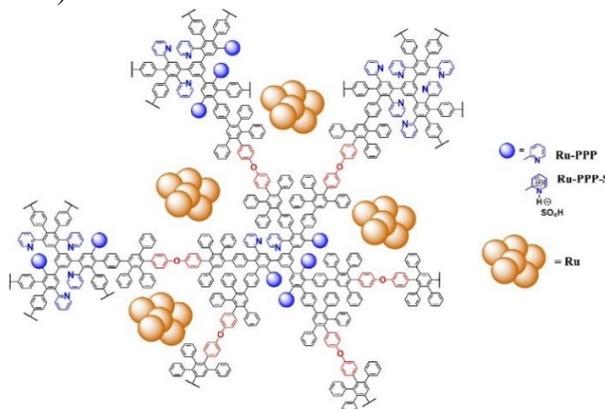


Рис. 1. Схематическое изображение Ru-содержащих катализаторов на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера

Полученные композиты были тщательно охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрическим анализом. Пост-модификация полимера позволила ввести кислотные группы в состав композита, что привело к значительному увеличению каталитической активности, позволив получить количественный выход ГВЛ в мягких условиях реакции (100 °С, 2 МПа), низкой загрузке катализатора (0.016 мол.% Ru) и с использованием воды в качестве растворителя. Полученные катализаторы были протестированы в четырёх последовательных каталитических циклах и не показали значительного снижения активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02025).

### Литература

1. Xu W. et. al. Conversion of levulinic acid to valuable chemicals: a review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2021. Vol. 96. № 11. P. 3009–3024.

**Модифицированный ацетатным комплексом платины цеолит ZSM-5****в полном и селективном окислении CO****Монина Т.С., Кротова И.Н.**

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Каталитические системы, содержащие Pt, широко используются в реакциях полного и селективного окисления CO, имеющих важное значение для очистки отходящих газов. Актуальной задачей является снижение содержания благородных металлов в составе катализаторов при высокой эффективности при относительно низких температурах. Целью данной работы явилось получение Pt-содержащего катализатора на основе ацетатного комплекса платины  $Pt(CH_3COO)_{2,5}$ , синтезированного по методике [1], и сравнение его с композитом, полученным обычным методом.

Pt-модифицированные цеолиты Pt(S)/Z и Pt(N)/Z синтезированы методом пропитки по влагоемкости цеолита ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3=55$ ) из раствора в ледяной уксусной кислоте комплекса  $Pt(CH_3COO)_{2,5}$  и водного раствора  $(NH_4)_2PtCl_6$ , соответственно. Содержание Pt (0.05–0.3 масс.%) контролировали методом ААС. Каталитическую активность тестировали в реакциях полного (TOX) и селективного (PROX) окисления CO в проточном реакторе при 50–210 °С. По данным ПЭМ платина в исходном образце 0.3Pt(S)/Z находится в виде наночастиц размером около 2 нм. Образец после реакции содержит более крупные частицы ( $\approx 4$  нм), что может быть обусловлено агрегацией частиц в ходе катализа. По данным РФЭС спектры  $Pt4f_{7/2}$  приготовленного катализатора 0.3Pt(S)/Z включают две компоненты с величинами энергии связи 74.5 эВ (близкое к значению 74.3 эВ - Pt в исходном комплексе) и новую компоненту 72.7 эВ (PtO), а в ходе катализа появляется дополнительная полоса с  $E_{св} = 71.4$  эВ, соответствующая восстановленному состоянию платины  $Pt^0$ . Активность полученных катализаторов Pt(S)/Z в окислении CO повышается в присутствии  $H_2$  по сравнению с реакцией в инертной среде (Рис. 1). Увеличение содержания Pt снижает температуру 50%-й конверсии CO ( $T_{50}$ ) в PROX. Катализаторы, полученные из ацетатного комплекса Pt, проявляют большую активность и селективность в реакции PROX-CO, чем композиты Pt(N)/Z с тем же содержанием Pt (0.1 масс.%) (Рис. 2).

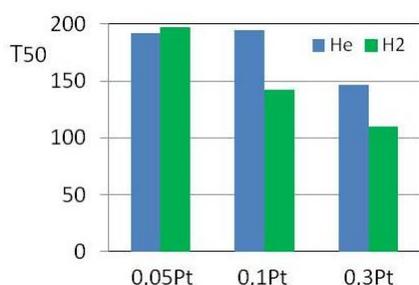


Рис.1. Температуры 50%-й конверсии CO в отсутствие и в присутствии  $H_2$  на Pt(S)/Z

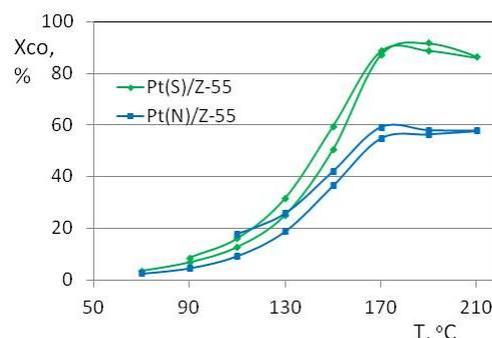


Рис.2. Конверсия CO в присутствии  $H_2$  на образцах 0,1Pt(S)/Z и Pt(N)/Z

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ Авторы выражают благодарность Черкашиной Н.Д. и Столярову И.П. за предоставление ацетатного комплекса платины.

**Литература**

1. Cherkashina N. et. al. Platinum Acetate Blue: Synthesis and Characterization // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 8397-8406.





## Исследование кинетики окисления дибензотиофена в присутствии сульфатированного катализатора на основе гамма-оксида алюминия

Мустакимов Р.Э., Арзеева Н.В., Акоюн А.В.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [robert.mustakimov.ch@gmail.com](mailto:robert.mustakimov.ch@gmail.com)

Увеличение содержания сероорганических соединений в добываемой нефти с параллельным ужесточением экологических норм требует разработки новых методов обессеривания нефтепродуктов. Гидроочистка – распространенный в промышленности метод обессеривания под воздействием водорода при высоком давлении и температуре. Снижение порога содержания серы нефтепродуктов в дальнейшем потребует увеличения давления водородсодержащего газа, что в итоге удорожает стоимость очистки. В качестве альтернативы предложен перспективный безводородный метод доочистки топлив – окислительное обессеривание. Процесс позволяет переводить сероорганические соединения в легкоизвлекаемые сульфоксиды и сульфоны.

Возможность использовать гетерогенные каталитические системы в проточных реакторах, легкая регенерация и высокая устойчивость сделали их наиболее перспективными в процессе окислительного обессеривания. На практике активной фазой таких катализаторов чаще всего выступают соединения переходных металлов: молибдена, вольфрама и титана [1]. Образование активных пероксокомплексов переходных металлов ускоряет процесс окислительного обессеривания. В то же время из литературы известно о безметалльных катализаторах, содержащих сульфогруппы. В присутствии перекиси сульфогруппы превращаются в перкислоты, которые затем взаимодействуют с серосодержащими соединениями с образованием конечного продукта окисления – сульфона. По отдельности два эти подхода глубоко изучены, однако получение и использование соответствующих бифункциональных катализаторов в процессе окислительного обессеривания ранее не изучалось.

В последнее время в научном сообществе появился интерес к ультрабыстрому окислительному обессериванию. В таких системах 100 %-ное превращение серосодержащего дибензотиофена (ДБТ) происходит за 2-20 мин. Однако зачастую синтез соответствующих катализаторов требует больших временных и экономических затрат, тяжело масштабируется для промышленного использования. В качестве активной фазы в литературе представлены карбиды вольфрама, гидрофобизированные полиоксометаллаты, металлоорганические каркасные структуры, наночастицы оксида титана.

В представленной работе нами были получены и охарактеризованы бифункциональные катализаторы на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На носитель  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  последовательно наносили сульфогруппы и оксид молибдена. Показано нанесение самым простым способом – пропиткой. Активность полученных катализаторов исследовали на модельных смесях ДБТ в додекане с содержанием в пересчете на серу 500 ppm. В условиях 1 масс.% катализатора,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 об.%) : S = 4 : 1, 60 °C, удаётся достичь 100 %-ной конверсии ДБТ за 10 мин. В сравнении с другими системами со схожей активностью, получение предложенного нами катализатора не требует специфических установок и реагентов.

Таким образом, показана возможность использования новых бифункциональных катализаторов для окисления серосодержащих соединений нефтяного происхождения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <http://rscf.ru/project/21-79-10140/>

### Литература

1. Eseva E.A. et al. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock Using Oxygen as Oxidizing Agent (a Review) // Pet. Chem. 2020. Vol. 60. № 9. P. 979-990.



**Получение бензол-толуол-ксилольной фракции из отработанного полиэтилентерефталата с использованием катализатора на основе фосфида никеля**  
**Мухтарова М., Голубева М.А., Максимов А.Л.**

Аспирант, 1 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: [mukhtarova@ips.ac.ru](mailto:mukhtarova@ips.ac.ru)

Ежегодно в мире производится около 70 млн. тонн полиэтилентерефталата (ПЭТ), который является основным материалом для производства пластиковых бутылок [1]. Существующие методы механической переработки пластиковых ПЭТ-бутылок требуют больших затрат на сортировку, очистку, измельчение и плавление. Захоронение и сжигание пластиковых отходов – относительно временное и неэффективное использование сырья. При этом захоронение пластика занимает большие территории, а сжигание сопровождается выделением в атмосферу токсичных веществ [2]. Альтернативным и более эффективным методом утилизации пластиковых отходов может служить химическая переработка в присутствии высокоактивных каталитических систем. Интересной задачей представляется переработка ПЭТ обратно в являющиеся сырьем для его получения ароматические углеводороды, в том числе в бензол-толуол-ксилольную (БТК) фракцию. В качестве катализатора гидропереработки ПЭТ предлагается использовать фосфид никеля, характеризующийся высокой активностью в различных гидропроцессах и относительно низкой стоимостью.

В данной работе была исследована возможность переработки ПЭТ во фракцию БТК с использованием *in situ* синтезированного катализатора на основе фосфида никеля. В качестве прекурсора для синтеза использовали гипофосфит никеля. Эксперименты проводили в автоклаве из нержавеющей стали в диапазоне температур 250-400 °С при начальном давлении водорода 5-9 МПа в течение 6 ч. Помимо фракции БТК образовывались кислородсодержащие соединения, такие как терефталевая, бензойная и *m*-метилбензойная кислоты. Было установлено, что повышение температуры реакции и давления водорода способствует увеличению выхода фракции БТК. Так, при повышении температуры реакции от 250 до 400 °С при давлении водорода 9 МПа выход БТК повышался от 7 до 93 масс.-%.

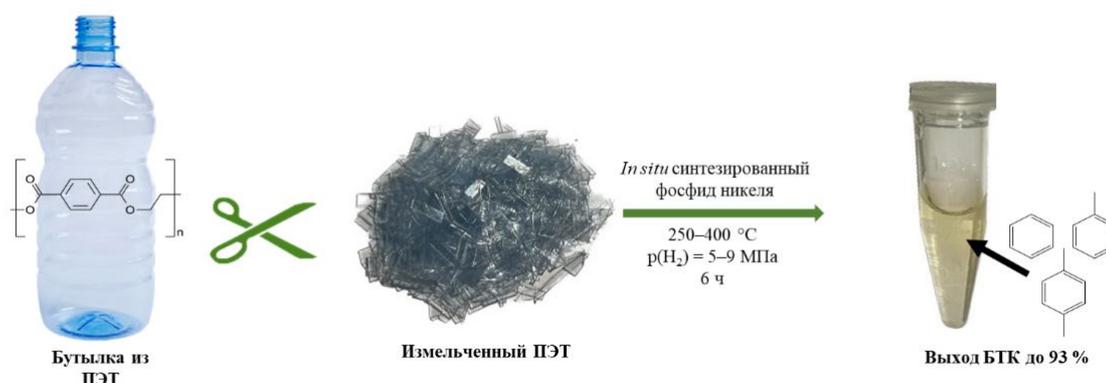


Рис. 1. Гидропереработка ПЭТ во фракцию БТК с использованием *in situ* синтезированного катализатора на основе фосфида никеля

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00255.

#### Литература

1. Gao Z., Ma B., Chen S., Tian J., Zhao C. Converting waste PET plastics into automobile fuels and antifreeze components // Nature Communications. 2022. Vol. 13. P. 3343.
2. Thiounn T., Smith R.C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste // Journal of Polymer Science. 2020. Vol. 58. P. 1347–1364.

## Гидрирование непредельных соединений с использованием никелевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов

Оськина Е.Д., Макеева Д.А.

Студент, 5 курса специалитета

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

E-mail: [oskina\\_ed@mail.ru](mailto:oskina_ed@mail.ru)

Селективное гидрирование алкинов и диенов имеет важное значение в нефтехимии, фармакологии и агрохимии. Высокую активность в данной реакции проявляют гетерогенные катализаторы на основе наночастиц переходных металлов, причем наибольшей селективности удастся добиться при использовании палладия [1]. Однако ввиду его высокой стоимости, перспективной также представляется разработка катализаторов на основе недргоценных металлов, например, никеля.

Выбор носителя играет важную роль в селективном гидрировании, поскольку он не только препятствует агрегации частиц, но и определяет ключевые характеристики активной фазы: морфологию частиц, электронные и геометрические параметры активных центров. В последние годы перспективными носителями показали себя пористые ароматические каркасы (PAF) – класс углеродных материалов, структура которых образована ароматическими кольцами, связанными друг с другом ковалентными C–C связями.

В данной работе активность никелевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов P3IDPN и P3N2 (рис. 1) была исследована в селективном гидрировании ряда непредельных субстратов. Имобилизацию наночастиц никеля в структуру пористых ароматических каркасов осуществляли путем их пропитки раствором гексагидрата хлорида никеля (II) в этаноле с дальнейшим восстановлением водородом. Массовая доля никеля в катализаторе Ni-P3IDPN составила 0.5 %, в Ni-P3N2 – 1.5 %.

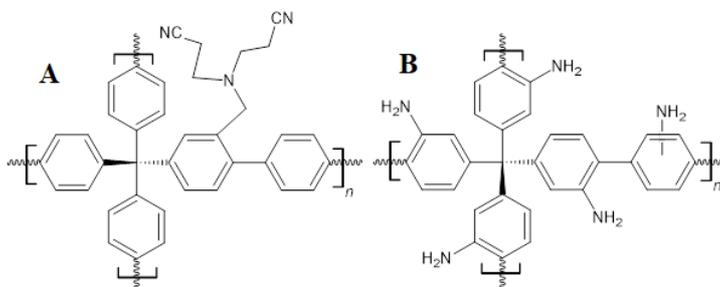


Рис.1. Структура азотсодержащих PAF: (А) P3IDPN, (В) P3N2.

Активность и селективность катализаторов испытывали в реакции гидрирования ряда алкинов и диенов различного строения. Для каждого типа субстрата исследовали влияние модификации PAF на морфологию и каталитическую активность наночастиц. Катализатор Ni-P3IDPN проявил большую активность и селективность в гидрировании ацетиленов по сравнению с катализатором Ni-P3N2. Например, 40 % конверсии фенилацетилена с селективностью 98 % по стиролу для Ni-P3N2 удалось добиться при 80 °С, 30 атм H<sub>2</sub> и соотношении субстрат/Ni = 20000 (моль/моль). В то же время, для катализатора Ni-P3IDPN 50% конверсию фенилацетилена с сохранением той же селективности по стиролу наблюдали уже после 30 минут реакции при 80 °С, 10 атм H<sub>2</sub> и соотношении субстрат/Ni = 40000 (моль/моль). Кроме того, катализатор Ni-P3N2 со временем дезактивировался, в отличие от Ni-P3IDPN, который был устойчив к окислению.

Работа выполнена в рамках государственного задания, тема №121031300092-6.

### Литература

1. Molnar A., Sarkany A., Varga M. Hydrogenation of carbon – carbon multiple bonds: // J. Mol. Catal. A Chem. 2001. Vol. 173. P. 185–221.

**Влияние термообработки на каталитическую активность ZnO****Партыка А.А., Веселова Е.А., Судьева Е.С., Вяткина О.В.***Студент, 4 курс бакалавриата**Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского,  
институт биохимических технологий, экологии и фармации, Симферополь, Россия**E-mail: [liza040401@yandex.ru](mailto:liza040401@yandex.ru)*

Оксид цинка – типичный широкозонный полупроводник [1]. Изучение данной группы полупроводников расширяет диапазон материалов, имеющих перспективы применения в производстве устройств электронной техники, люминофоров, фотокатализаторов. Часто технология получения функциональных материалов на основе нано-форм широкозонных полупроводников включает стадии, протекающие под воздействием высоких температур. Термообработка может приводить к изменению как химического состава материалов, так и к изменениям в их структуре и морфологии, что влечёт за собой изменение физико-химических свойств. В связи с этим, целью работы было изучение влияния воздействия высоких температур на морфологию и каталитическую активность ZnO.

В качестве объекта исследования использовали ZnO хч. ГОСТ 10262\_73, прокаливание которого проводили в воздушной атмосфере в муфельной печи ПЛ-10/12.5 при 700 С варьируя время от 1 до 7 ч. Удаление воды и карбонатов во всех термообработанных образцах ZnO контролировали методом ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Фракционный состав образцов определяли методом седиментации. Эффективность каталитического действия образцов ZnO под воздействием видимого света и УФ-излучения (диапазон 257–380 нм) в реакции разложения пероксида водорода изучали методом волюмометрии.

В результате исследований было установлено, что длительное прокаливание в воздушной атмосфере при  $T = 700$  С образца ZnO приводит к изменению дисперсности материала, появлению более мелких фракций вплоть до нано-размерных. Прокаливание в течение 1 ч делает образец каталитически активным на видимом свете, в отличие от непрокаленного образца, и увеличивает его фотоактивность под воздействием УФ-излучения. Увеличение длительности прокаливания ZnO приводит к морфологическим и структурным изменениям образцов, что приводит к существенному увеличению каталитической активности материала без воздействия УФ-излучения. Скорость выделения  $O_2$  в каталитических системах с термообработанным ZnO под воздействием УФ-излучения зависит от начальной концентрации  $H_2O_2$  в системе. Увеличение начальной концентрации пероксида водорода приводит к возможности реализации «пероксидазного» механизма его разложения на фоне «каталазного», что приводит к снижению скорости выделения кислорода в системе.

**Литература**

1. Вавилов В. С. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений // Успехи физических наук. – М.: УФН, 1994. Т. 164. С. 287-296.





## Гидродехлорирование диклофенака на PdFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: влияние содержания Fe

Песоцкий М.Д., Шишова В.В., Локтева Е.С.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: [mpesotskiy2003@gmail.com](mailto:mpesotskiy2003@gmail.com)

Диклофенак – противовоспалительный препарат, устойчивый к биодegradации. Его обнаруживают в водах рек и иных водоемов, поэтому необходима его утилизация [1].

Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) – перспективный метод удаления диклофенака из воды [2]. Продукты ГДХ диклофенака обладают значительно меньшей токсичностью. В данной работе влажной пропиткой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одновременно двумя солями синтезировали палладиевые катализаторы (1 масс.% Pd), модифицированные железом (0.5 масс.% или 10 масс.%) – далее они обозначены как PdFe0,5 и PdFe10 соответственно. Препараты прокаливали при 400 °С и восстанавливали H<sub>2</sub> перед опытом при 30 (в водной суспензии) или 320 °С. Реакцию ГДХ осуществляли при 30 °С в реакторе периодического действия при постоянной подаче H<sub>2</sub> (0.6 л/ч), С(ДКФ) = 150 мг/л, V = 15 мл, m<sub>кат</sub> = 0.05 г. Содержание продуктов (2-(2-хлоранилино)-фенилацетат, 2-анилинофенилацетат) анализировали методом ВЭЖХ (Agilent 1100, колонка Zorbax SB-C18, 35 °С, УФ-детектор, 278 нм, элюент: 0.1 М муравьиная кислота – ацетонитрил (1:1)).

Текстура катализаторов практически не различается, S<sub>в</sub> составляет 165 м<sup>2</sup>/г. По данным СЭМ-ЭДА, Fe и Pd равномерно распределены по поверхности обоих катализаторов. На дифрактограммах видны рефлексы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и слабые пики оксидов железа, т.е. дисперсность Pd очень высокая, что подтверждается методом ПЭМ, а дисперсность Fe выше в PdFe10. На профиле ТПВ PdFe0,5 наблюдается пик выделения H<sub>2</sub> при 60 °С, связанный с разложением PdH<sub>x</sub>, которого нет на профиле PdFe10. Это говорит о возможности восстановления PdO в мягких условиях. Методом РФЭС показано, что после восстановления при 30 °С содержание Pd<sup>0</sup> в PdFe0,5 – 20 %, в PdFe10 – 48 %; после восстановления при 320 °С содержание Pd<sup>0</sup> в PdFe0,5 – 88 %, в PdFe10 – 100 %.

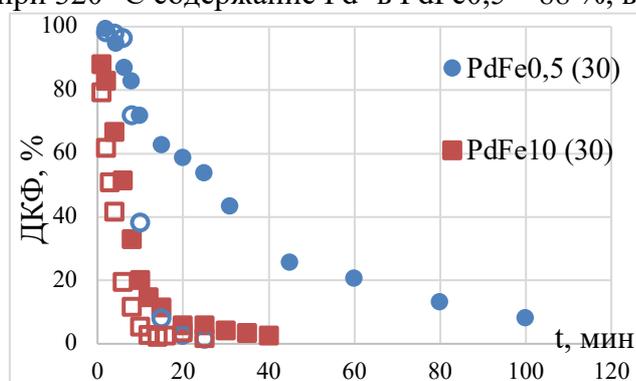


Рис. 1. Гидродехлорирование диклофенака при 30 °С

Как видно из рис. 1, после восстановления при 30 °С эффективнее работает PdFe10 за счет более высокого содержания Pd<sup>0</sup>, а после обработки при 320 °С активности катализаторов сравнимы. Восстановление в жестких условиях повышает активность обоих катализаторов. Полученные данные демонстрируют, что содержание железа в биметаллических катализаторах влияет на способность Pd к восстановлению.

Авторы выражают благодарность Программе развития МГУ.

### Литература

- Li J., Cheng W., Xu L., Jaio Y., Baig S.A., Chen H. Occurrence and removal of antibiotics and the corresponding resistance genes in wastewater treatment plants: effluents' influence to downstream water environment // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. Vol. 23. P. 6826-6835.
- Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. Application of catalytic hydrodehalogenation in drinking water treatment for organohalogenated micropollutants removal: A review // J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 5. P. 100047.





## Каталитический гидрогенолиз глицерина на полученных *in situ* дисперсных медных катализаторах

Порукова Ю.И., Самойлов В.О.

Аспирант, 4 курс обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: [porukova@ips.ac.ru](mailto:porukova@ips.ac.ru)

Пропандиол-1,2, или пропиленгликоль (ПГ) – двухатомный спирт, имеющий важное промышленное значение и в настоящее время получаемый преимущественно из пропиленоксида – продукта нефтехимического синтеза. Ввиду разнопланового применения ПГ привлекательной является разработка и усовершенствование технологий его получения из возобновляемых источников сырья, например, из побочного продукта производства биодизеля – глицерина (ГЛ). К настоящему времени известно о действующем производстве ПГ из био-ГЛ консорциумом Oleon и BASF [1]. Вместе с тем продолжается разработка и усовершенствование катализаторов процесса гидрогенолиза ГЛ с повышенными характеристиками активности, селективности и стабильности для получения ПГ.

Традиционно для процессов гидрирования и гидрогенолиза используются гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (Ru, Rh, Pd) и некоторых переходных металлов (Co, Ni, Cu). Несмотря на высокую активность, высокая стоимость благородных металлов и низкая селективность по ПГ катализаторов на их основе ограничивает их применение. В отличие от катализаторов на основе благородных металлов более доступные медьсодержащие катализаторы при относительно невысокой активности демонстрируют более высокую селективность по ПГ. Повысить активность медьсодержащих катализаторов можно путем увеличения дисперсности катализатора, при этом процесс гидрогенолиза ГЛ проводить в модельном сларри-реакторе. Высокая дисперсность каталитической системы обеспечивается получением дисперсных медных частиц (Cu-ДЧ) в полиольной среде.

Целью настоящего исследования является экспериментальная апробация предлагаемой концепции гидрогенолиза ГЛ в присутствии сгенерированных *in situ* Cu-ДЧ из неорганических солей-предшественников в полиольной среде (ГЛ). Было установлено, что при восстановлении солей-прекурсоров ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ ) в условиях реакции гидрогенолиза ГЛ ( $T = 200\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1.0\text{--}4.0\text{ МПа}$ ) образуются Cu-ДЧ, активные в превращении ГЛ с образованием основных продуктов – ПГ и молочной кислоты, и побочных – этиленгликоля и глицериновой кислоты. Описано влияние условий проведения реакции ( $T$ ,  $p(\text{H}_2)$ , мольных соотношений ГЛ/КОН и ГЛ/ $\text{H}_2\text{O}$ ) на конверсию ГЛ и выходы продуктов. Активность полученных образцов Cu-ДЧ оказалась сопоставимой с активностью промышленного катализатора  $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Образцы полученных *in situ* Cu-ДЧ охарактеризованы РФА, РФЭС, СЭМ, ПЭМ-ВР. Обнаружено, что каталитическая фаза является металлической медью ( $\text{Cu}^0$ ) с небольшой примесью  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Методом СЭМ и ПЭМ-ВР показано, что Cu-ДЧ представлены агломератами со средним размером 50-750 мкм, состоящими из кубических единиц размером 50-70 нм. Установлено, что в ходе реакции происходит эволюция катализатора, приводящая к уменьшению дисперсности и, как следствие, потере активности.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00252).

### Литература

1. BASF and Oleon Celebrate Grand Opening of Propylene Glycol Production Plant. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chemeurope.com/en/news/138616/basf-and-oleon-celebrate-grand-opening-of-propylene-glycol-production-plant.html> (дата обращения: 10 Ноября 2022).





**Наноразмерные оксиды редкоземельных элементов и скандия  
как катализаторы эпоксирирования аллилового спирта**

**Путнин И.О., Караваяев И.А.**

*Студент 4 курса бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [vanekherobrine@gmail.com](mailto:vanekherobrine@gmail.com)*

В области промышленного катализа оксиды редкоземельных металлов (РЗМ) используются в основном в качестве носителей или промотирующих добавок. В лабораторных исследованиях оксиды РЗМ активно используют в виде индивидуальных соединений в качестве катализаторов таких процессов, как дегидратация диолов, фотокаталитическое разложение ряда органических веществ, конверсия метана и других. Известно несколько исследований процесса эпоксирирования алкенов в условиях гетерогенного катализа оксидами РЗМ [1-2], но они носят несистемный характер.

Наноразмерные оксиды РЗМ были получены путём термического разложения карбамидных комплексов состава  $[M(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ ,  $M = Sc, Y, Gd, Er, Yb$  и  $[M(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ ,  $M = Lu$  [3]. Морфология, состав и средний размер частиц конечных продуктов разложения были определены с помощью методов РФА, SAXS и ПЭМ. Полученные наночастицы оксидов имеют структуру биксбиита, средний размер частиц находится в диапазоне от 20 до 50 нм.

Согласно методике [4] все образцы состава  $M_2O_3$  были апробированы в качестве катализаторов эпоксирирования аллилового спирта (АС). Основные технологические показатели процесса меняются в довольно широких диапазонах: степень превращения АС: 24.8–38.0 %, селективность образования глицидола (ГД) по АС: 4.8–11.2 %, степень превращения пероксида водорода (ПВ): 3.9–52.4 %, селективность образования ГД по ПВ: 7.3–86.5 %. Причину, обуславливающую этот факт, планируется выяснить в дальнейших исследованиях.

Эта работа открывает перспективы для разработки новых гетерогенных катализаторов эпоксирирования алкенов на основе соединений РЗМ. В настоящее время продолжаются исследования с использованием веществ этого типа в качестве катализаторов для получения более детальных зависимостей.

*Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Бруку Л.Г. и к.х.н., доц. Пастуховой Ж.Ю. за ценные советы при проведении исследований.*

**Литература**

1. Choudhary V.R., Jha R., Jana P. Epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide using barium oxide as a highly active/selective and reusable solid catalyst // Green Chemistry. 2006. Vol. 8. P. 689–690.
2. Sen R., Koner S. Heterogeneous Catalytic Epoxidation of Olefins Over Hydrothermally Synthesized Lanthanide Containing Framework Compounds // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2011. P. 241-248.
3. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition // Inor. Chem. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
4. Pastukhova Z.Y., Levitin V.V., Katsman E.A., Bruk L.G. Kinetics and Mechanism of Allyl Alcohol Epoxidation with Hydrogen Peroxide on a Titanium Silicalite Catalyst TS-1. Formulation and Discrimination between Hypothetical Mechanisms // Kinetics and Catalysis. 2021. Vol. 62. № 5. P. 604–620.





## Влияние синергии металлов 1Б группы в биметаллической наночастице на устойчивость каталитической поверхности к деградации

Пшеницын М.Б., Ланин Л.О., Боева О.А.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [pshenmichail@gmail.com](mailto:pshenmichail@gmail.com)

В настоящий момент в химической промышленности преобладают каталитические процессы, ответвлением в их развитии стали нанокатализаторы, обеспечивающие высокоэффективное протекание реакций благодаря “размерному эффекту”, присущему наноструктурированной частице и не характерному для металлов в макромире. На данном этапе для развития нанокатализа необходимо создать широкую фундаментальную базу для возможности его последующего широкого применения. Представленная работа входит в серию исследований свойств наночастиц металлов в реакциях гомомолекулярного обмена водорода. Для определения значений удельных каталитических активностей металлов необходимы исследования активной адсорбционной поверхности по водороду (далее - активная поверхность).

Для исследования активной поверхности синтезированы 5 катализаторов, состоящих из носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и осаждённых на него наночастиц (НЧ) определенного состава:

образцы № 1-3 содержат моночастицы меди, золота и серебра, соответственно;

№ 4 включает в себя бичастицы состава 50 % медь и 50 % золото;

№ 5 содержит бичастицы состава 50 % медь и 50 % серебро.

Методика экспериментов предполагает измерение активной адсорбционной поверхности катализатора по количеству адсорбированного водорода при температуре 77 К путём измерения давления в системе до и после поглощения газа образцом, количество адсорбированного водорода рассчитывается по формуле (1):

$$S_{\text{Me}} = a \cdot n_{\text{mH}_2} \cdot N_A \cdot \sigma_{\text{Me}} \quad (1)$$

После 5 последовательных напусков строится изотерма адсорбции (рис. 1) и по положению плато на диаграмме определяется число молей, адсорбированных в монослое, а затем площадь активной поверхности.

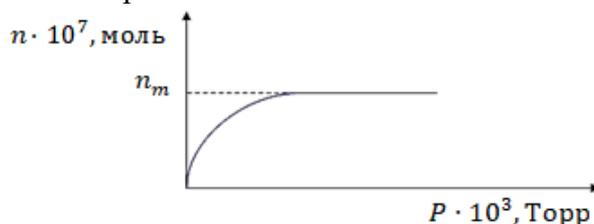


Рис. 1. Типичная изотерма адсорбции водорода на металлах

Данный эксперимент проведён от 3 до 5 раз в течение месяца, параллельно велись исследования каталитических свойств образцов в реакциях гомомолекулярного обмена водорода, на основании полученных данных сделаны следующие выводы.

Образец № 2 (НЧ Au) полностью стабилен. Образцы № 1 (НЧ Cu) и № 3 (НЧ Ag) потеряли порядка половины первоначальной активной поверхности. Следует отметить, что поверхность образца № 1 деградировала со стабильной скоростью в течение месяца, в то время как образец № 3 с высокой скоростью терял активную поверхность на протяжении 10 дней, после чего она стала стабильной. В связи с этим, интерес представляют образцы № 4 (НЧ Cu-Au) и № 5 (НЧ Cu-Ag), которые проявили достаточную стабильность, чтобы их поверхность не претерпела изменений в течение месяца. Образец № 4 мог получить данные свойства благодаря аддитивному влиянию золота в наночастице. Образец № 5 мог получить данное свойство благодаря синергизму металлов в наночастице, об этом свидетельствует также площадь активной поверхности данного образца, которая при одинаковой массе наночастиц превзошла таковую у образцов № 1 и № 3.





## Рисовая шелуха как сырьё для никелевых катализаторов метанирования углекислого газа

Родин В.Ю.<sup>1</sup>, Новоторцев Р.Ю.<sup>2</sup>

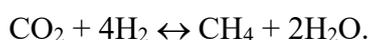
Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [viacheslav.rodin@chemistry.msu.ru](mailto:viacheslav.rodin@chemistry.msu.ru)

Углекислый газ является хорошо известным фактором, способствующим изменению климата и глобальному потеплению [1]. Недавние отчеты показали, что в 2020 году концентрация углекислого газа в атмосфере достигла рекордно высокого уровня в 412 ppm, чего не наблюдалось за последние 23 миллиона лет [2]. В связи с этим во всём мире существует острая необходимость в разработке технологий утилизации CO<sub>2</sub>. Одним из предлагаемых решений является преобразование CO<sub>2</sub> в синтетический природный газ с помощью реакции Сабатье, где в качестве катализаторов могут выступать различные металлы:



Наиболее оптимальным катализатором для данного процесса является Ni из-за его высокой активности и низкой стоимости [2].

Интересно, что в мире ежегодно производится около 700 миллионов тонн рисовой шелухи (РШ), которая обычно не используется. РШ содержит SiO<sub>2</sub> и органические компоненты, что позволяет создавать широкий спектр пористых носителей для катализаторов, состоящих из углерода и оксида кремния [3].

В литературе показана возможность получения катализаторов метанирования углекислого газа из продуктов переработки рисовой шелухи. Метод синтеза таких наиболее активных образцов состоит из отжига РШ, ее отмывки кислотами от минеральных примесей, пропитки раствором нитрата никеля (II), повторного отжига для разложения нитрата до оксида и восстановления металла в токе H<sub>2</sub> [3]. Однако этот метод требует значительных затрат времени и энергии. Чтобы сократить количество стадий, можно предложить альтернативный подход: пропустить предварительный отжиг РШ и пропитать раствором соли отмывую от примесей РШ. Впоследствии полученный материал будет подвергаться отжигу, в ходе которого углерод РШ может восстанавливать оксид никеля до металла, что также позволит исключить стадию восстановления.

Основной целью данного исследования является синтез, испытание и сравнение двух типов никелевых катализаторов метанирования углекислого газа. Первый тип образцов получали методом пропитки водным раствором нитрата никеля(II) готового носителя, полученного путем прокаливании РШ. Для приготовления катализаторов второго типа раствором соли пропитывали РШ, минуя стадию с ее предварительным отжигом. После пропитки образцы отжигали при различных температурах в течение 2 ч в токе азота.

### Литература

1. Alrafei B. et al. Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 346. P. 23-33.
2. Cui Y., Schubert B.A., Jähren A.H. A 23 my record of low atmospheric CO<sub>2</sub> // *Geology*. – 2020. Vol. 48. P. 888-892.
3. Chernyak S. et al. Family of biomass-derived Ni and Ni–Mn catalysts of CO<sub>2</sub> methanation // *Catalysis Today*. 2022. *In press*



## Использование медного электрода для реакции циклоприсоединения алкинов к азидам

Самойленко Д.Е., Лоцман К.А., Родыгин К.С.

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург Россия

E-mail: [d.samoylenko@spbu.ru](mailto:d.samoylenko@spbu.ru)

Медные катализаторы являются важной частью органического синтеза [1]. В связи с этим появилось множество способов получения солей, комплексов, частиц, оксидов и наночастиц меди. Если в случае солей, оксидов и металлических частиц их получение не вызывает проблем, то в случае комплексных соединений и наноразмерных частиц должны использоваться дополнительные стабилизирующие добавки и восстановители.

Данные проблемы можно решить с помощью системы из медного электрода и ионной жидкости [2]. С помощью электрического тока медь из электрода напрямую переводится в ионную жидкость в виде каталитически активного комплекса (рис. 1А). Причём для этого не требуется использование вспомогательных реагентов, что упрощает способ получения катализатора. Полученная система уже готова для проведения органической реакции (рис. 1Б). В нашей работе в качестве примера была выбрана реакция циклоприсоединения алкинов к азидам.

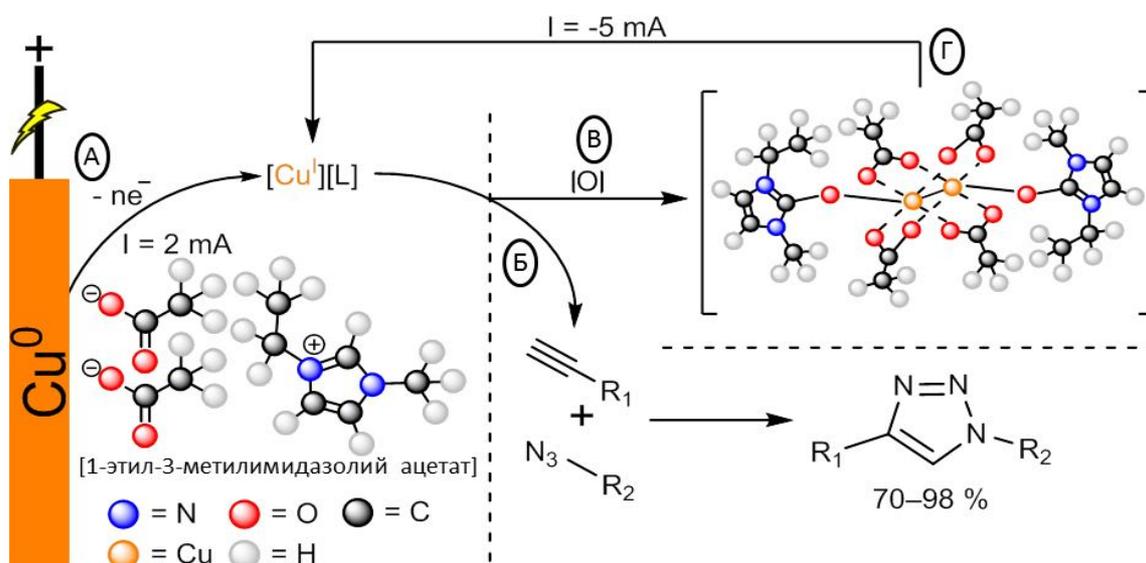


Рис. 1. А – Получение каталитически активного раствора меди из медного электрода; Б – использование полученного катализатора в реакции циклоприсоединения алкинов к азидам; В и Г – восстановление каталитической активности использованного катализатора

Ожидается в ходе химической реакции и при хранении происходила деактивация катализатора (рис. 1В), однако повторное пропускание тока через систему (рис. 1Г) позволяет быстро и легко вернуть ему каталитическую активность для повторного использования. Так, нам удалось создать быстрый и эффективный способ получения каталитически активной системы на основе меди, которую успешно использовали для получения 1,2,3-триазолов (выход 70–98 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-29-08020.

### Литература

1. Yuan Y., Zhu H., Zhao D., Zhang L. Ligand-Free Copper Oxide Nanoparticle-Catalyzed Sonogashira Coupling Reaction // *Synthesis*. 2011. Vol. 11. P. 1792–1798.
2. Rodygin K.S., Samoylenko D.E., Seitkalieva M.M., Lotsman K.A., Metlyaeva S.A., Ananikov V.P. Generation, regeneration, and recovery of Cu catalytic system by changing the polarity of electrodes // *Green Chem*. 2022. Vol. 24. P. 1132–1140.



## Низкотемпературная каталитическая система получения 1-гексена из этилена

Сенин А.А., Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М.,  
Козлова Г.А., Афанасьев В.В., Юмашева Т.М.

Научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок  
ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»),  
Москва, Россия

E-mail: [SeninAA@rdc.rosneft.ru](mailto:SeninAA@rdc.rosneft.ru)

Одним из наиболее востребованных линейных альфа-олефинов в мировом химическом производстве является 1-гексен, используемый в качестве сомономера при получении полиэтилена высокого давления и низкой плотности и полиэтилена низкого давления и высокой плотности.

Ранее мы продемонстрировали каталитические системы процесса селективного получения 1-гексена с использованием дифосфиновых комплексов хрома, активируемых смесью алюминийорганических соединений [1]. В настоящей работе нами предложен подход по использованию раствора алкилмагниевых соединений в качестве добавок к каталитической системе. Поскольку диалкилмагниевые соединения способны алкилировать комплексы хрома и стабилизировать каталитическую систему, то модификация системы может позволить проводить процесс тримеризации этилена в 1-гексен в менее жёстких условиях и снизить количество образующихся полимерных продуктов.

Проведены испытания по поиску оптимальных технологических параметров для процесса тримеризации этилена с использованием каталитической системы с добавкой магниорганического соединения. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

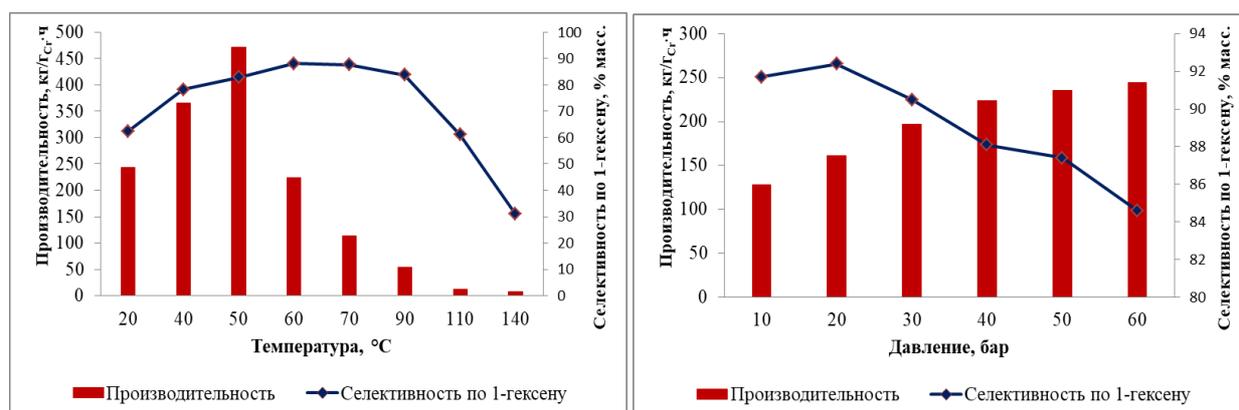


Рис.1. Влияние температуры (при давлении этилена 40 бар) и давления (при температуре 60 °С) на производительность и селективность процесса получения 1-гексена при использовании каталитической системы с добавкой алкилмагниевого соединения

Существенным технологическим преимуществом каталитической системы с использованием модифицирующей добавки магниорганического соединения является проведение процесса при температурах ниже 60 °С с селективностью процесса по 1-гексену не ниже 85 масс.% и низким содержанием полимера, что сопоставимо с мировыми аналогами. Хорошая растворимость компонентов каталитической системы в алифатических циклических углеводородах также является важным технологическим преимуществом, что облегчает их ввод в реактор при проведении процесса.

### Литература

1. Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., et al. // *Petroleum Chemistry*. 2020. Vol. 60. № 1. P. 55–68.





**Фотокаталитическое выделение водорода без добавления доноров электронов в присутствии фотокатализаторов Ir/Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> со сверхмалым количеством благородных металлов под воздействием видимого света**

**Сидоренко Н.Д.<sup>1,2</sup>, Козлова Е.А.<sup>1</sup>**

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,*

*Новосибирск, Россия*

*E-mail: [n.sidorenko@g.nsu.ru](mailto:n.sidorenko@g.nsu.ru)*

Использование углеродсодержащего сырья в условиях растущего энергопотребления и увеличения уровня автомобилизации населения приводит к ухудшению экологической ситуации, так как образуются вредные оксиды азота, серы и углерода. Для минимизации данного эффекта предпринимаются попытки разработки новых эффективных и экологически чистых систем получения и запасаения энергии. Водород с этой точки зрения является весьма многообещающим химическим энергоносителем, пригодным для использования в различных типах энергогенерирующих устройств. Водород имеет такие преимущества как полная экологическая безопасность для окружающей среды, так как в качестве отходов образуется только вода, а также высокую удельную энергию сгорания. Приведенные преимущества обуславливают эффективность и целесообразность разработки систем получения водорода. Фотокатализ, в свою очередь, является наиболее экологически чистым методом получения H<sub>2</sub>, так как в данном процессе разлагается чистая вода при помощи солнечного излучения, и не образуются никакие сопутствующие выбросы, например, как в пиролизе или газификации угля, а также не требуется большого количества энергии, как при электролизе воды.

В представленной работе были синтезированы биметаллические катализаторы с ультрамалым содержанием благородных металлов, нанесенных на поверхность нитрида углерода методом хемосорбции. Данным методом были получены две серии катализаторов: x%Ir/0.5%Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и x%Ir/0.1%Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, где x% варьировался от 0.5 до 0.01 масс.%. Полученные фотокатализаторы тестировались в процессе получения водорода из ультрачистой воды Milli-Q без добавления жертвенных агентов, а также с варьированием pH с помощью добавления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaOH. Полученные результаты представлены в таблице ниже. Помимо кинетических экспериментов полученные образцы катализаторов характеризовались методами РФЭС и ПЭМ.

Таблица 1. Полученные каталитические активности в процессе получения водорода

Образец фотокатализатора	Условия эксперимента		Активность, мкмоль · г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> · ч <sup>-1</sup>	
0.5%Ir/0.5%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		20	
0.1%Ir/0.5%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		95	
0.05%Ir/0.5%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		80	
0.01%Ir/0.5%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		110	
0.5%Ir/0.1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		0	
0.1%Ir/0.1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		20	
0.05%Ir/0.1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		35	
0.01%Ir/0.1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ультрачистая вода		35	
0.01%Ir/0.1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1M NaOH	5M NaOH	170	280
0.05%Ir/0.1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	190	200

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №21-13-00314 от 19.04.2021.*



## Родиевый азотсодержащий композитный катализатор для гетерогенного гидроформилирования олефинов

Соколов Д.В., Кардашева Ю.С., Теренина М.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [Daniil-01.10@yandex.ru](mailto:Daniil-01.10@yandex.ru)

Катализируемое родием гомогенное гидроформилирование алкенов является важным и хорошо отработанным промышленным процессом производства альдегидов (миллионы тонн в год). Однако гетерогенные катализаторы гидроформилирования более привлекательны, так как они могут сочетать в себе высокую активность и селективность гомогенных катализаторов, а также большой срок службы и легкость разделения реакционной смеси.

В настоящее время много исследований посвящено изучению катализаторов на основе фосфорсодержащих органических носителей, но мало внимания уделяется изучению иммобилизации металлов на азотсодержащих носителях.

В данной работе разработаны и синтезированы родийсодержащие гетерогенные катализаторы на основе композитного материала, получаемого соконденсацией карбамидо-формальдегидного прекурсора и тетраэтоксисилана. Были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа композитный носитель и гетерогенный катализатор на его основе. Площадь поверхности носителя составила 306 м<sup>2</sup>/г, а содержание родия и азота в катализаторе 3.14 масс.% и 3.5 масс.%, соответственно.

В качестве модельного субстрата в реакции гидроформилирования использовали октен-1; испытания проводили при давлении синтез-газа (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1) равном 5.0 МПа и температурах 80–140 °С, мольное отношение субстрат-катализатор составило 620. Установлено, что повышение температуры позволяет добиться количественной конверсии субстрата за 5 ч и ведет к увеличению выхода альдегидов с изомеризованным углеродным скелетом.

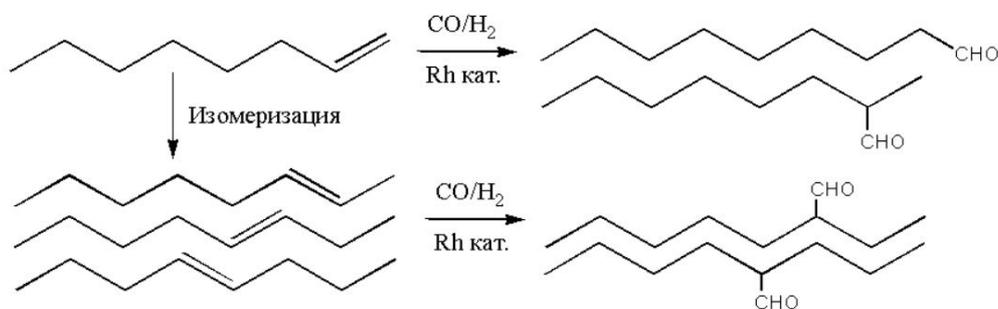


Рис. 1. Схема реакции гидроформилирования октена-1

Показано, что катализатор не теряет активности при многократном использовании. При оптимальных условиях (120 °С, 5.0 МПа, 5 ч) продемонстрирована стабильность работы катализатора на протяжении 10 рециклов, в отличие от аналога на носителе из аморфного силикагеля, полученного без добавления мочевины, который теряет свою активность уже после 2<sup>го</sup> использования.

Подтверждено, что при увеличении отношения субстрат-катализатор, уменьшении давления синтез-газа или уменьшении времени проведения реакции при полном расходе октена-1 содержание альдегидов в реакционной смеси уменьшается, а изомерных октенов – возрастает.

Достаточно высокую активность катализатор проявил и при гидроформилировании стирола (48 % альдегидов) и циклогексена (73 % циклогесаналь) за 5 ч при 100 °С и 5.0 МПа.

**Влияние условий синтеза и состава на свойства Cr-GFO катализаторов****Телешенко Л.И., Хайруллина К.М.***Студент, 4 курс бакалавриата**Российский университет дружбы народов,**факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия**E-mail: [teleshenkolyuba12@gmail.com](mailto:teleshenkolyuba12@gmail.com)*

В последнее время в связи с тенденциями ужесточения экологических требований, изменением запасов ископаемых источников энергии и повышением цен на нефтяное сырьё особое внимание уделяется альтернативным способам получения синтетических жидких топлив [1]. Одним из таких перспективных методов является синтез Фишера-Тропша – синтез углеводородов и углеводородного сырья из CO и H<sub>2</sub>, протекающий с участием катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы. При этом искусственное жидкое топливо, обладающее высокими эксплуатационными характеристиками, и другие ценные углеводородные соединения могут быть получены на основе широкой базы не нефтяного сырья (угля, природного газа, биомассы) [2].

Данная работа посвящена исследованию каталитической активности систем сложных оксидов со структурой перовскита на основе феррита гадолиния, допированного хромом (1 % и 5 %) в реакции гидрирования монооксида углерода, а также установлению влияния состава и условий синтеза оксидов на их каталитические характеристики.

Контроль за результатами синтеза и определение элементного состава синтезированных золь-гель методом катализаторов GdCr<sub>x</sub>Fe<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.01, 0.05) были проведены с помощью РФА И РФСА. По полученным характеристикам было выявлено, что все образцы независимо от состава и времени прокаливания (5 ч, 10 ч, 15 ч) имели орторомбическую структуру, а введение хрома в В-положение не приводит к искажению кристаллической решетки феррита гадолиния.

Изучение каталитических свойств полученных перовскитоподобных сложных оксидов Cr-Gd-Fe проводилось в условиях гидрирования монооксида углерода. Результаты исследования позволили установить корреляцию между составом оксида и его каталитической активностью. Прежде всего было показано, что вследствие внедрения хрома в исходный феррит гадолиния сократилась линейка продуктов реакции Фишера-Тропша с углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> до C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и значительно возросла скорость образования метана и этилена. Стоит отметить, что варьирование времени прокаливания образцов тоже влияет на состав продуктов реакции. Так, в случае феррита гадолиния, допированного 5 % Cr, при увеличении времени прокаливания уменьшается содержание метана и легких олефинов, однако увеличивается содержание легких парафинов. По расчёту селективностей установлено, что допирование хромом феррита гадолиния способствует преимущественному образованию лёгких олефинов. При этом по мере увеличения температуры реакции селективность выравнивается для всех образцов.

*Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).*

**Литература**

1. Games G. Speight. Synthetic Fuels Handbook // USA: The McGraw-Hill Companies inc. 2008. 421 p.
2. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43-56.



## Исследование влияния Nb на физико-химические свойства Nb-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки Тимошкина В.В.

Аспирант, 4 год обучения

Самарский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Самара, Россия

E-mail: [timoshkina.vv@samgtu.ru](mailto:timoshkina.vv@samgtu.ru)

Одним из способов повышения эффективности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов. [1] Практический интерес представляют Nb-содержащие соединения, поскольку их использование в катализе может быть в качестве активного компонента, модификатора или носителя. [2]

В данной работе была приготовлена серия катализаторов NbMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как образец сравнения. Содержание активных металлов на катализаторах было постоянным и равным 10 мас.%, однако менялось мольное соотношение Mo к Nb (мольное соотношение Mo к Nb в 4 образцах составляло 1:0, 11:1, 3:1, 1:1).

Катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагоемкости раствором фосфорно-молибденовой кислоты и оксалата ниобия с последующей сушкой при 120 °С. Катализаторы сульфидировали газофазно при 400 °С и 1 МПа в атмосфере H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10/90 об.%) в течение 2.5 ч.

Сульфидированные катализаторы NbMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (рис. 1). Для образцов был проведен статистический анализ длины частиц активной фазы, среднего количества слоев и соотношения краевых и угловых активных центров. Морфологические характеристики активной фазы MoS<sub>2</sub> катализаторов были статистически оценены по более чем 300 кристаллитам MoS<sub>2</sub>, наблюдаемым на нескольких изображениях ПЭМ ВР. Дисперсность активной фазы на поверхности катализаторов  $f(\text{Mo})$  была рассчитана как число поверхностных атомов Mo, отнесенное к общему числу атомов Mo.

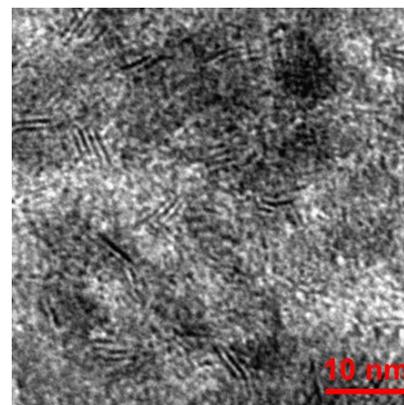


Рис. 1. ПЭМ снимок катализатора Nb<sub>1</sub>Mo<sub>11</sub>

Было обнаружено, что введение Nb в Mo-катализаторы улучшает морфологию активной фазы MoS<sub>2</sub>. Как средняя длина пластины, так и среднее число уложенных друг на друга кристаллитов MoS<sub>2</sub> были меньше в катализаторах, модифицированных Nb. С увеличением количества Nb в составе катализаторов средняя длина уменьшается с 4.2 до 3.3 нм. Среднее число слоев уменьшается с 2.0 до 1.6.

По средней длине частицы определяли дисперсность атомов Mo, находящихся на краевой поверхности частиц MoS<sub>2</sub>, предполагая, что кристаллиты MoS<sub>2</sub> представляют собой правильные шестиугольники. Показано, что с увеличением содержания Nb в катализаторах значение  $f(\text{Mo})$  увеличивается с 0.28 до 0.35. Также интересно, что при этом уменьшается отношение краевых и угловых активных центров.

Таким образом, по данным ПЭМ ВР катализаторов NbMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, введение Nb улучшает морфологические характеристики сульфидных частиц активной фазы NbMo-катализаторов. Образцы катализаторов с улучшенной морфологией показали повышенную каталитическую активность в реакциях гидроочистки.

### Литература

1. León J.N. et al. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel // *Catalysts*. 2019. Vol. 1. № 9. P. 1-26.
2. Ding S. et al. Niobium modification effects on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT catalyzed on Ni-Mo-S active sites // *Fuel*. 2019. Vol. 237. P. 429-441.



## Влияние тозилата натрия на процесс окисления этилена в присутствии комплексов палладия в среде ионной жидкости *n*-метилпирролидон- $\text{HClO}_4$

Тихонова А.А., Руснак И.Н., Иванов В.Р.

Студент, 3 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [annochka-tikhonova@list.ru](mailto:annochka-tikhonova@list.ru)

Синтез капролактама занимает важное место в промышленном получении полимерных материалов (в том числе капрона). В этом многостадийном процессе особое внимание уделяется синтезу промежуточного продукта, а именно, циклогексанона, который в свою очередь можно получить из циклогексена. Последняя стадия окисления олефина до карбонильного соединения подробно рассматривается в данной работе. Такое превращение известно как Вакер-процесс: окисление алкена (этилена) в водной среде с использованием гомогенной каталитической системы на основе катионного комплекса палладия, в качестве окислителя используется 1,4-бензохинон (Q), который зарекомендовал себя ещё как эффективный восстановитель палладия. Однако в случае применения механизма Вакер-процесса к каталитическому окислению циклогексена стоит учитывать тот факт, что высшие олефины нерастворимы в воде и необходимо использовать водно-органические системы. В данной работе рассматривается процесс окисления в среде  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-NMP-H}_2\text{O-HClO}_4$ . Стоит отметить, что *n*-метилпирролидон (NMP) образует с хлорной кислотой ионную жидкость (IL). В последнее время ILs широко используются в каталитических системах в качестве растворителей, благодаря относительно низкой вязкости, нелетучему характеру, низкому давлению паров, химической и термической устойчивости, а также способности дополнительно катализировать реакцию [1].

В нашей системе (61.5 мол.%  $\text{HClO}_4$ )  $[\text{HNMP}]^+[\text{ClO}_4]^-$  предположительно образуется ионная пара, сольватированная кислотой и молекулами воды [2]. Влияние образования ассоциатов и комплексов в контактном растворе на процесс окисления этилена рассматривалось с добавлением тозилата натрия (рис. 1).

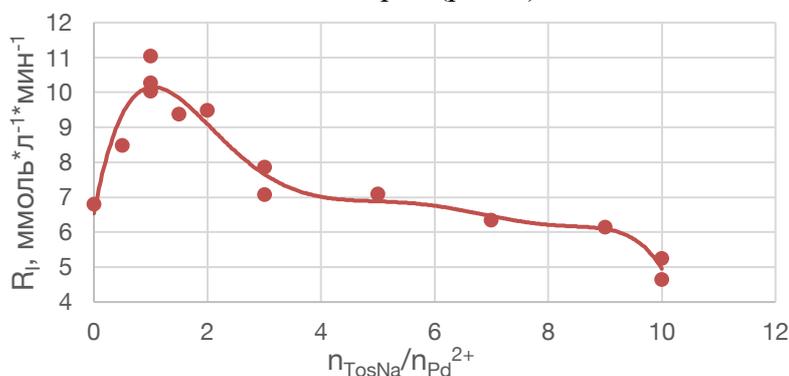


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от соотношения тозилата к палладию

Экспериментальные данные указывают на явное влияние тозилат-иона на процесс окисления, при этом пока не удалось однозначно определить природу этого влияния: тозилат-анион может встраиваться в координационную сферу палладия или влиять на образование комплексов. Данный вопрос требует дополнительных исследований, которые планирует провести наша научная группа.

### Литература

1. Wang W., Shao L., Cheng W., Yang J., He M. Brønsted acidic ionic liquids as novel catalysts for Prins reaction // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 9. P. 337-341.
2. Майоров В.Д., Кислина И.С., Тараканова Е.Г. Строение комплексов в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2-пирролидон по данным ик-спектроскопии и квантовохимических расчетов // *Химическая физика*. 2017. Т. 36. № 1. С. 3-15.



## Разработка катализатора альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона с целью получения востребованной нефтехимической продукции из биовозобновляемого сырья

Точилин Н.В., Виноградов Н.А., Керенцева А.В., Галеева Ю.Е.

Аспирант, 2 год обучения

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: [to4ilin.nickolai@yandex.ru](mailto:to4ilin.nickolai@yandex.ru)

Переход от нефтяных к возобновляемым источникам сырья является одной из актуальных задач химического производства. Потребление нефти, газа, угля приводит к истощению их запасов. Кроме того, традиционные источники сырья имеют низкие экологические показатели, по сравнению с возобновляемыми, что в обозримом будущем будет накладывать дополнительные энергетические затраты на их переработку.

При переработке древесной биомассы получают множество химических веществ, часть из которых относится к классу альдегидов и кетонов. В данной работе изучена реакция альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона на гетерогенных катализаторах. Реакция приведена на схеме 1.

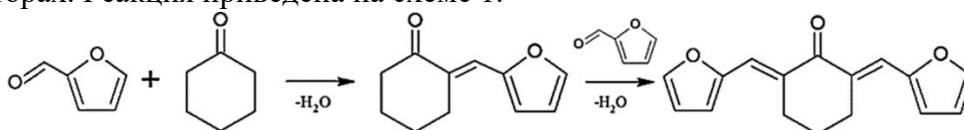


Схема 1. Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона

Исследованы оксидные катализаторы, а именно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{ZnO}$ , обладающие основными активными центрами. Далее были синтезированы реконструированные двойные гидроксиды состава  $\text{Mg-Al}$  и  $\text{Zn-Al}$  методом соосаждения и последующей реконструкции смешанных оксидов в воде. Также были исследованы нанесённые катализаторы того же качественного состава методом пропитки оксида алюминия раствором нитрата магния или цинка по влагеёмкости под вакуумом. При равных условиях эксперимента (температура  $90^\circ\text{C}$ , мольное соотношение фурфурол : циклогексанон = 1 : 1) наибольшая конверсия достигается при использовании нанесённых катализаторов. Было изучено влияние модифицирования исследованных катализаторов гидроксидом натрия, увеличивающего концентрацию основных центров на поверхности. Равновесные конверсии исходных реагентов при использовании полученных катализаторов приведены на рис. 1.

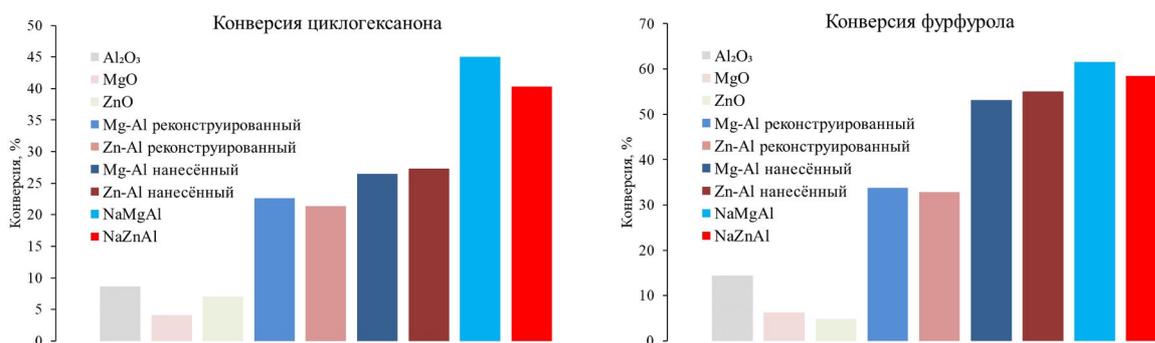


Рис. 1. Равновесные конверсии фурфурола и циклогексанона

При равных условиях ведения процесса наибольшую активность проявляют нанесённые катализаторы, модифицированные щёлочью. Определена селективность процесса по целевым продуктам: при использовании оксидных катализаторов она составляет 50–55 %, для реконструированных, нанесённых и модифицированных – 65–75 %. Изучаемые катализаторы были проанализированы различными физико-химическими методами.



## Катализаторы $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ на основе кремнезема рисовой шелухи для неокислительного дегидрирования пропана

Ужуев И.К., Голубина Е.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [uzhuev2003@mail.ru](mailto:uzhuev2003@mail.ru)

Рисовая шелуха, которая не имеет широкого практического применения, содержит примерно 15 масс.% кремнезема и является возобновляемым источником  $\text{SiO}_2$  [1]. В работе использовали рисовую шелуху в качестве источника  $\text{SiO}_2$  для получения носителя катализаторов  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  неокислительного дегидрирования пропана (НДП).

Катализаторы готовили одностадийным методом в присутствии органического темплата (СТАВ) по методике, описанной в [2]. Осаждение  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2$  проводили на необработанную рисовую шелуху (образец CrZr-RH), либо на  $\text{SiO}_2$ , полученный предварительным прокаливанием рисовой шелухи при  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{CrZr-SiO}_{2(\text{RH})}$ ). Образец сравнения CrZr-СТАВ, не содержащий  $\text{SiO}_2$ , готовили по той же методике. Содержание хрома во всех образцах было 9 масс.% в расчете на стехиометрию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Физико-химические свойства катализаторов исследовали методами КР-спектроскопии, СЭМ, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, РФА, ДСК, ТПВ- $\text{H}_2$ . Активность сравнивали в реакции НДП в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  (40 об.%  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 60 об.%  $\text{N}_2$ ) [2].

Образец CrZr-RH характеризуется наибольшей площадью удельной поверхности ( $190\text{ м}^2/\text{г}$ ). Для CrZr-SiO<sub>2(RH)</sub> и CrZr-СТАВ удельная площадь поверхности примерно одинаковая ( $135\text{ м}^2/\text{г}$ ). Анализ методом СЭМ-ЭДА показал равномерное распределение хрома и циркония по поверхности во всех образцах. По данным КР-спектроскопии в исходных образцах во всех образцах хром присутствует в форме  $\text{Cr}^{6+}$ , которая, согласно результатам ТПВ, восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$  в интервале  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ .

В НДП CrZr-SiO<sub>2(RH)</sub> оказался наиболее эффективным (рис 1.), обеспечив наибольшее значение конверсии при  $550^\circ\text{C}$  и высокую селективность образования пропилена. При  $500$  и  $550^\circ\text{C}$  оба катализатора (CrZr-RH и CrZr-SiO<sub>2(RH)</sub>) оказались эффективнее образца CrZrSi, полученного одностадийным осаждением компонентов с использованием TEOS в качестве источника кремния [2].

Кремнезём рисовой шелухи является перспективным носителем для формирования и равномерного распределения  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2$  и создания эффективных катализаторов НДП.

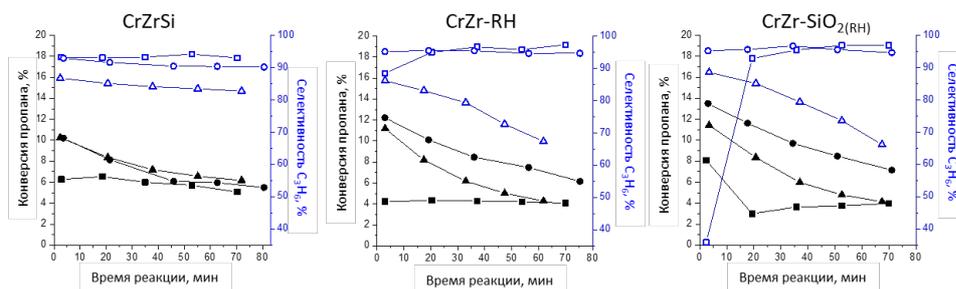


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени для  $9\text{CrZrSi}$  [2], CrZr-RH и CrZr-SiO<sub>2(RH)</sub> при: ■ –  $500^\circ\text{C}$ , ● –  $550^\circ\text{C}$ , ▲ –  $600^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22–23–00445).

### Литература

1. Korotkova T.G., Ksandopulo S.J., Donenko A.P., Bushumov S.A., Danilchenko A.S. Physical Properties and Chemical Composition of the Rice Husk and Dust// Oriental Journal of Chemistry. 2016. Vol. 32. № 6. P. 3213-3219.
2. Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Y., Maslakov K.I. Non-Oxidative Propane Dehydrogenation on  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Catalyst Prepared by One-Pot Template-Assisted Method // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 6095.





**Анализ эффективности каталитических систем  
на основе алюмокальциевых цементов в процессе конверсии бутанола  
Федорова А.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: sf244915@gmail.com*

Ввиду стремительного сокращения мировых запасов нефти, альтернативой синтетическому сырью может стать био-бутанол – один из представителей ряда алифатических, ациклических спиртов растительного происхождения [1]. Вследствие этого основной задачей является изучение проблем расширения производства био-бутанола, а также перспектив его использования в качестве химического сырья [2].

Целью данной работы является анализ эффективности каталитических систем на основе алюмокальциевых цементов в процессе конверсии бутанола.

В основе исследования лежал процесс газофазного каталитического дегидрирования бутанола-1 с получением целевого продукта – бутаналь на четырех катализаторах серии НТК-10 различного состава [3]. Экспериментальную часть проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 150–250 °С, при атмосферном давлении с объемной скоростью подачи сырья 2.51 ч<sup>-1</sup>. Анализ образовавшегося газа осуществлялся при помощи газового хроматографа Хроматэк 5000.2 с детектором по теплопроводности.

Таблица 1. Результаты проведения экспериментов

№	Состав катализатора			Т процесса, °С	Конверсия, χ %	Селективность, φ %	Выход, η %
	CuO	ZnO	Талюм				
1	30	70	–	225	68.8	17.6	12.1
2	40	60	–	175	31.0	22.9	7.1
3	75	25	–	175	18.6	7.5	1.4
4	30	50	20	150	53.8	19.6	10.6

По данным хроматографического анализа жидкий продукт содержал целевой продукт бутаналь, а также непрореагировавший бутанол-1, бутилбутират и воду. Сравнение зависимостей конверсии, выхода и селективности от температуры в присутствии катализаторов различного состава позволило определить наилучшие значения технологических показателей процесса (табл. 1). По данным таблицы был сделан вывод о том, что максимальный выход и конверсия достигаются на катализаторе 1 при 225 °С. Катализатор 4 характеризуется столь же высокой селективностью, как катализатор 2, однако активность данного катализатора выше, поскольку одинаковая конверсия и выход процесса достигается при меньшей температуре и при той же объемной скорости подачи сырья, что говорит о том, что скорость данной реакции больше. Таким образом катализатор 4, содержащий алюмокальциевый цемент, является самым эффективным из исследованных в процессе каталитического дегидрирования бутанола-1.

#### Литература

1. Kregiel D. Biobutanol, the forgotten biofuel candidate: latest research and future directions / In: Handbook of Biofuels. Vol. 16 / ed.: S. Sanjay. – San Diego: Academic Press. 2021. P. 315-328.
2. Карпов С.А. Топливный биобутанол. Развитие технологии и перспективы российского производства // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. №1. С. 35-39.
3. Краснобаева О.Н. Гидрооксосоли магния, железа, алюминия и оксидные катализаторы окислительного дегидрирования алканов и спиртов на их основе // ЖНХ. 2008. № 8. С. 1267-1272.





## Кинетические закономерности получения пропилена из этилена на гетерогенном катализаторе PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Федяков И.Е., Сенин А.А.

Студент, 1 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [address3107@gmail.com](mailto:address3107@gmail.com)

Пропилен является базовым сырьем для нефтехимического и органического синтеза, которое используется для производства полипропилена, акрилонитрила, каучука, моторных топлив и т.д. В настоящее время ведутся работы по получению пропилена не только пиролизом, но также глубоким каталитическим крекингом, дегидрированием пропана, синтезом алкенов из метанола и метатезисом этилена и бутенов [1].

Целью нашей работы являлось определение кинетических закономерностей процесса получения пропилена из этилена в газовой фазе на гетерогенном катализаторе PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для этого мы синтезировали катализатор по известным в литературе методикам и провели испытания в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В ходе экспериментов были получены зависимости от температуры в диапазоне от 60 до 100 °С, давления в диапазоне от 2 до 4 МПа и от различного времени реакции. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Испытания гетерогенного катализатора PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе получения пропилена из этилена

Давление, МПа	Температура, °С	Время, мин	Конверсия этилена, %	Селективность, %	
				по C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	по C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
2	60	120	1.5	83.5	16.5
2	70	120	18.2	84.5	14.5
2	70	180	18.5	80.7	17.9
3	80	120	20.0	66.1	30.1
4	100	60	34.0	84.8	13.6
4	100	100	36.0	82.6	16.1
4	100	180	29.4	64.7	31.9
4	100	250	23.5	51.1	42.6

Было выявлено, что на гетерогенном катализаторе PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> степень превращения этилена в пропилен достигает 36.0 % при селективности процесса до 84.8 % и повышение температуры процесса приводит к резкому увеличению конверсии этилена. В результате проведения опытов по изменению времени процесса наблюдалась дезактивация катализатора, вследствие которой снижалась селективность по пропилену за счет увеличения доли тяжелых продуктов реакции. Необходимо отметить, что ускорению дезактивации катализатора способствовало увеличение температуры и давления процесса. Таким образом установлено, что получение пропилена из этилена с максимальными значениями селективности и конверсии следует проводить при температуре 100 °С, давлении 4 МПа и времени реакции, не превышающем 2 ч.

### Литература

1. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. Vol. 213. P. 39–45.





**Изучение гидроконверсии триглицеридов жирных кислот совместно с нефтяным сырьем на цеолитсодержащих сульфидных катализаторах.**

**Исследование влияния цеолитного компонента и состава активной фазы**

**Цилимбаева Е.А.<sup>1</sup>, Виноградов Н.А.<sup>1</sup>, Глов А.П.<sup>2</sup>, Вутолкина А.В.<sup>2</sup>,  
Пимерзин А.А.<sup>1,2,3</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [miss.ardakova@gmail.com](mailto:miss.ardakova@gmail.com)*

Большой интерес для нефтеперерабатывающей промышленности в настоящее время представляют источники возобновляемого сырья. К такому перспективному типу сырья относятся и растительные масла, которые, в основном, состоят из триглицеридов жирных кислот. Для получения из, например, рапсового масла, представляющего из себя смесь триглицеридов олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, компонентов дизельного топлива его необходимо подвергнуть двум последовательным превращениям. Сначала, триглицериды должны подвергнуться гидродеоксигенации с получением парафинов линейного строения. После чего необходимо гидроизомеризовать парафины, которые отвечают за низкотемпературные свойства.

В качестве бифункционального катализатора описанного процесса могут служить традиционные системы гидропроцессов Ni(Co)Mo(W)S на оптимизированном носителе. В роли добавки к носителю предлагается использовать цеолиты с различными силикатными модулями, которые будут усиливать кислотную функцию носителя, которая способствует протеканию реакций изомеризации и крекинга, поскольку они протекают по карбений-ионному механизму на кислотных активных центрах.

В процессе проведения исследования были синтезированы носители с добавлением 10 мас.% цеолитных добавок различных типов (USY, ZSM-5, ZSM-23 и Beta) с варьированием силикатных модулей. Носители готовились на основе псевдобемита, экструдаты обвяливались на воздухе, затем сушились и прокаливались. Активная фаза наносилась из растворов методом пропитки по влагоемкости, полученные катализаторы сушились, а затем загружались в проточный реактор лабораторной установки. Все образцы носителей и катализаторов исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH<sub>3</sub>, РФА и ПЭМ, а также ИК адсорбированных молекул-зондов.

Катализаторы испытывались на модельной смеси на основе толуола, рапсового масла и ДМДС, а также на смесевом сырье – рапсовом масле в прямогонной дизельной фракции. Все полученные продукты анализировались на ИК-спектрометре для оценки полноты протекания реакций ГДО, все катализаторы на обоих сырьевых смесях обеспечили 100 % конверсию в реакциях ГДО. Помимо этого, продукты превращения модельной смеси исследовались на ГХМС и на газовом хроматографе для оценки количественного содержания линейных и изомерных структур. Для продуктов переработки смесевого сырья оценивалось содержание S и N, а также плотность проб и температуры застывания.

В результате работы были исследованы закономерности влияния типа цеолитной добавки и её силикатного модуля, а также влияние металлической активной фазы на процесс гидроизомеризации триглицеридного и смесевого сырья.

*Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-79-10140).*

### **Литература**

1. Vinogradov N.A., Rubtsova M.I., Glotov A.P., Tochilin N.V., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A. Hydroconversion of n-Hexadecane on Zeolite-Containing Sulfide-Based Catalysts: Influence of Nitrogen Impurity in the Feedstock on the Hydroisomerization Selectivity // *Petroleum Chemistry*. 2021. Vol. 61. P. 739-747.





**Фотокаталитические свойства полимерных композитов, содержащих полититаноксид и наночастицы Ag, при разложении фенола в водной среде при действии УФ- и видимого света**

*Шелудько П.Н.<sup>1</sup>, Саломатина Е.В.<sup>1</sup>, Кузьмичев В.Б.<sup>2</sup>, Буланов Е.Н.<sup>1</sup>, Смирнова Л.А.<sup>1</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия,*

*<sup>2</sup>НИИ Химии ННГУ им. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия,*

*E-mail: [sheludko2014@yandex.ru](mailto:sheludko2014@yandex.ru)*

Актуальной задачей при разработке новых типов фотокаталитически активных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  является смещение его рабочего диапазона длин волн в видимую область спектра. В настоящее время  $\text{TiO}_2$  анатазной полиморфной модификации рассматривается как наиболее эффективный и экологически чистый гетерогенный фотокатализатор в реакциях разложения органических загрязнителей воды и воздуха, многих бактерий [1]. Усилить фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$  можно формированием его в высокодисперсном состоянии и иммобилизацией на поверхности  $\text{TiO}_2$  наночастиц (НЧ) металлов, в частности, серебра.

В связи с этим целью работы является синтез органо-неорганических нанокомпозитов (НК), содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО), модифицированный НЧ Ag, оптимизация условий проведения фотокаталитического разложения фенола в воде в присутствии полученных материалов при действии как УФ-, так и видимого света. НК были получены на основе тетраизопророксида титана и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Продукт синтеза представляет собой ПТО в матрице поли(ГЭМА). Методом РФА показано, что в процессе синтеза ПТО формируется в виде НЧ размером 6-8 нм, который имеет структуру, близкую к анатазной. НЧ Ag со средним размером 9 нм, легирующие ПТО, были сформированы в полимерной матрице при УФ-восстановлении  $\text{AgNO}_3$ , введенного в мономерную смесь на стадии смешивания компонентов перед синтезом. При УФ-воздействии на материалы происходит одноэлектронный переход  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ , сопровождающийся обратимым разрывом связи Ti-O и генерированием на поверхности материала активных форм кислорода. Легирование ПТО наночастицами Ag приводит к снижению ширины его запрещенной зоны с 3.35 эВ до 2.11 эВ. Это обеспечивает усиление фотокаталитических свойств нанокомпозитов при УФ-облучении относительно немодифицированного ПТО и является причиной их высокой активности при воздействии видимого света. Установлено, что фенол в водной среде разлагается на ~80–90 % в течение 60 мин облучения систем видимым светом при концентрации нанокомпозита в растворе 0.1 г/л. Значимым показателем эффективности НК в разложении фенола является снижение общего содержания углерода в воде с величины  $101 \pm 2.4$  мг/л до  $10.9 \pm 1.0$  мг/л, что позволяет предположить, что разложение фенола происходит до  $\text{CO}_2$  и воды. Механизм выясняется.

#### Литература

1. Ismael M. A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting overdoped- $\text{TiO}_2$  nanoparticles // Solar Energy. 2020. Vol. 211. P. 522-546.



## Рециклизуемая каталитическая система для гетерофазного гидросилилирования непредельных углеводородов

Ширяева Т.Ю.<sup>1,2</sup>, Гончарова И.К.<sup>1,2</sup>, Арзуманян А.В.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия

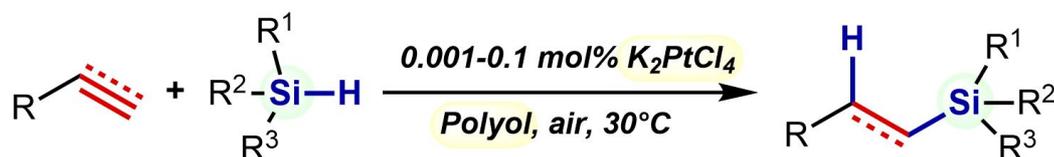
<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия,

E-mail: [tanyashir98@mail.ru](mailto:tanyashir98@mail.ru)

Гидросилилирование представляет собой реакцию присоединения Si–H-фрагмента по кратной C=C-связи. Данная реакция является наиболее крупномасштабным примером применения гомогенного катализа в промышленности и одним из основных методов получения кремнийорганических соединений [1].

В настоящее время гидросилилирование чаще всего проводят в присутствии гомогенных катализаторов на основе платиновых комплексов. Несмотря на высокую активность этих катализаторов, высокая стоимость платины, образование коллоидной платины и проблема ее отделения от продуктов приводят к ряду научно-технических, экономических и экологических проблем [1]. Одним из путей их решения является переход к рециклизуемым гетерогенным или гетерофазным (бифазным) катализаторам.

Данная работа посвящена исследованию и разработке новых катализаторов для гетерофазного гидросилилирования. Предложены двухкомпонентные каталитические системы, состоящие из коммерчески доступного платинового предкатализатора ( $K_2PtCl_4$ ), а также таких дешевых и “зелёных” растворителей, как полиолы (этиленгликоль и глицерин), получаемые их смешением при комнатной температуре. Данные каталитические системы могут быть многократно использованы (более 50 раз), давая количественные выходы продукта [2].



R - alkyl, aryl

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> - alkyl, aryl, O[Si]

Схема 1. Pt-катализируемое гетерофазное гидросилилирование

Реакции протекают с высокой скоростью (от 2–5 мин) при комнатной температуре и низкой загрузке катализатора (0.001–0.1 мол.% Pt). Подход применим к широкому ряду ненасыщенных соединений – интернальным или терминальным алкенам и алкинам, а также алкил-, фенил- и силокси-содержащим гидросиланам. В большинстве случаев реакция протекает с высокой *анти*-Марковниковской селективностью, давая высокие выходы (до 95–99 %). Продукт может быть отделён от каталитической системы простой декантацией. Метод является масштабируемым до граммовых количеств.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-10172-П.

### Литература

- Obligacion J.V., Chirik P.J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration. // Nat. Rev. Chem. 2018. Vol. 2. P. 15-34.
- Goncharova I.K., Novikov R.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V. Recyclable and convenient-to-handle Pt/ethylene glycol catalytic system – an approach to sustainable hydrosilylation. // J. Catal. 2023. Vol. 418. P. 70-77.



## Влияние природы носителя палладиевых катализаторов на каталитические свойства в реакции гидродеchlorирования диклофенака в водном растворе

Шишова В.В., Максимов Г.С., Локтева Е.С.

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

Среди антропогенных органических веществ, загрязняющих окружающую среду, выделяют группу микроэтоксикантов - веществ, которые не разлагаются в ходе естественных процессов в окружающей среде и отрицательно влияют на здоровье человека. Перспективный метод утилизации таких соединений - каталитическое гидродеchlorирование (ГДХ). В настоящей работе исследовано влияние природы носителя палладиевых катализаторов  $ZrO_2SiO_2$  (ZS) или  $ZrO_2$  - на каталитические свойства в реакции ГДХ диклофенака (ДКФ) в разбавленных водных растворах.

Катализаторы Pd/ZS и Pd/ $ZrO_2$  (1 масс.% Pd) синтезировали методом влажной пропитки носителя нитратом палладия с прокаливанием при 400 °С. Восстановление 0.05 г катализатора перед опытом проводили  $H_2$  в течение 2 ч в мягких (30 °С, в воде) и жёстких условиях (320 °С). ГДХ ДКФ в водном растворе (150 мг/л) проводили при 30 °С в термостатируемом реакторе, оснащённом обратным холодильником, мешалкой, системой подачи водорода (10 мл/мин) и септой для отбора проб. Состав продуктов анализировали на хроматографе Agilent 1100 с колонкой Zorbax SB-C18, подвижная фаза 50 об.% ацетонитрила/50 об.% 0.1 М раствор муравьиной кислоты в воде, УФ-детектор при длине волны 278 нм. Стабильность работы катализаторов исследовали в проточной системе, представляющей собой вертикально расположенный трубчатый стеклянный реактор, оснащённый рубашкой для подачи воды из термостата и системой подачи и отвода, водорода при 30 °С.

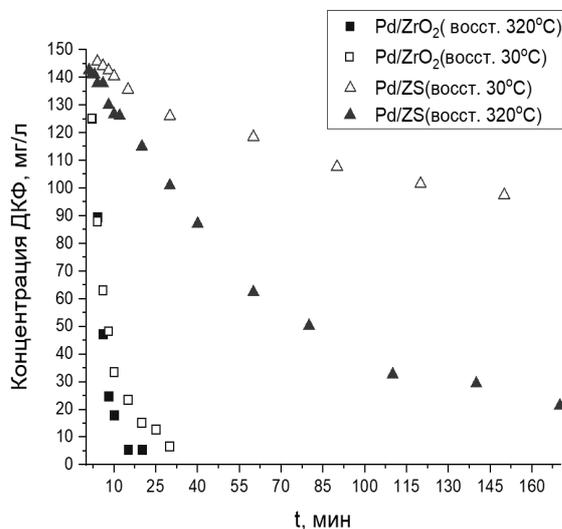


Рис.1 ГДХ диклофенака в присутствии Pd/ $ZrO_2$  и Pd/ZS, предварительно восстановленных при 30 °С и 320 °С

Методы РФЭС и ТПВ показали, что PdO легче восстанавливается в составе Pd/ZS (содержание Pd<sup>0</sup> 85 % и 49 % после мягкого, 96 % и 82 % после жесткого восстановления в составе Pd/ZS и Pd/ $ZrO_2$  соответственно). Это обусловлено более сильным взаимодействием Pd с носителем  $ZrO_2$ , что видно из данных ТПВ. Однако малая ширина пор в Pd/ZS (3.7 нм) по сравнению с Pd/ $ZrO_2$  (6.3 нм) и значительная степень закрытия палладия на поверхности Pd/ZS носителем затрудняет доступ реагентов к Pd<sup>0</sup>, что приводит к меньшей активности Pd/ZS, несмотря на повышенную степень восстановления палладия.

Восстановленные при 320 °С катализаторы в проточной системе обеспечивают конверсию ДКФ 38-60 %, однако Pd/ZS несколько более стабилен, так как Pd<sup>2+</sup> в его составе лучше восстанавливается в реакционных условиях, а носитель ZS способен удерживать значительное количество адсорбированных атомов или ионов хлора на своей развитой поверхности. Это предотвращает дезактивацию палладия.





## Каталитическое арилирование напряженных карбоциклических структур норборненового ряда на цеолитных и алюмосиликатных катализаторах

*Шлома Д.И., Дураков С.А., Флид В.Р.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: dianashl@yandex.ru*

В последние годы наблюдается повышенный интерес к соединениям, содержащим норборненовые (НБН) и норборнадиеновые (НБД) фрагменты в виду их уникальных свойств. При этом сферы использования как напряженных низкомолекулярных химически активных субстратов, так и новых полимерных материалов на их основе постоянно расширяются [1]. Тем не менее, подавляющее число работ по синтезу карбоциклических соединений на базе НБН и НБД связано с использованием гомогенного металлокомплексного катализа, ввиду его высокой селективности. Однако, для оптимального и масштабного производства продуктов на их основе необходимы доступные, надежные и технологичные способы селективного синтеза мономеров НБН и НБД ряда с использованием гетерогенных катализаторов [2].

Одним из интересных процессов, реализуемых с участием НБН и НБД производных, является их каталитическое арилирование, которое позволяет в одну стадию вводить фенильные заместители в их углеродный скелет [3]. В результате проведенных исследований установлено, что при арилировании НБН с использованием некоторых цеолитных катализаторов (HY, HMOR, HZSM-5 и др.) в среде углеводородных растворителей или в самих ароматических соединениях (бензол, толуол, орто-, мета-, параксилон и др.) внедрение молекулы НБН происходит по связи С-Н ароматического кольца с образованием соответствующего количества возможных замещенных ароматических продуктов, связанных связью С-С с основной цепью молекулы НБН. Другими словами, использование такого типа гетерогенных катализаторов позволяет реализовать процесс в направлении, которое ранее было осуществимо только при использовании гомогенных каталитических систем, при этом преимущественно с участием только галогенаренов. Реакция протекает в течение нескольких часов при достаточно низких температурах без использования инертной атмосферы, с полной конверсией НБН и высокой селективностью (до 95%) по целевым субстратам. Основными побочными продуктами реакции являются ранее полученные трицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан, димеры бис-2,2'-норборнилидена и тримеры НБН [4]. На основании проведенных исследований разработаны и оптимизированы условия синтеза некоторых индивидуальных продуктов. Получены данные об участии в этой реакции широкого круга ароматических соединений с различными заместителями. Определены критерии, позволяющие осуществлять направленный отбор субстратов.

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00123).*

### Литература

1. Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials// Russ. Chem. Rev. 2018. Vol. 87. P. 1169-1205.
2. Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V.R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series// Fine Chem. Tech. 2022. Vol. 17. P. 275-297.
3. Larock R.C., Johnson P.L. Palladium-catalysed intermolecular arylation and alkenylation of bicyclic alkenes // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. Vol. 18. P. 1368-1370.
4. Grigor'eva N.G., Bubennov S.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. Dimerization of norbornene on zeolite catalysts // Chin. J. Catal. 2015. Vol. 36. P. 268-273.





## ПОДСЕКЦИЯ

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I (СТУДЕНТЫ)

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- неорганическая химия,
- направленный синтез неорганических соединений,
- кристаллохимия неорганических соединений,
- химия координационных соединений,
- химия интерметаллидов,
- неорганическое материаловедение.

### Жюри:

Розова Марина Геннадьевна, к.х.н., доц. (*председатель*)

Куртина Дарья Андреевна (*секретарь*)

Белоусов Юрий Александрович, к.х.н., ст. преп.

Верченко Валерий Юрьевич, к.х.н., с.н.с.

Глазунова Татьяна Юрьевна, к.х.н., ст. преп.

Долгих Валерий Афанасьевич, д.х.н., в.н.с.

Долженко Владимир Дмитриевич, к.х.н., доц.

Дорофеев Сергей Геннадиевич, к.х.н., доц.

Ерёмина Елена Алимовна, к.х.н., доц.

Казаков Сергей Михайлович, к.х.н., с.н.с.



## Структурные характеристики биядерных карбоксилатных фенилсодержащих комплексов Cu(II)

Абдуллина Д.Р.

Студент, 4 курс бакалавриата

Уфимский университет науки и технологий, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: [dianaabdullina8@gmail.com](mailto:dianaabdullina8@gmail.com)

Биядерные фенилсодержащие карбоксилаты биогенных d-металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, подобные соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов. Биядерные карбоксилатные комплексы находят также применение в качестве катализаторов химических реакций, а также сорбентов для разделения изомеров различного состава [1-2].

Проведен синтез биядерных карбоксилатных комплексов  $[\text{Cu}_2(\text{AcPhe})_4](\text{H}_2\text{O})_2$  (**1**) и  $[\text{Cu}_2(\text{BzPhe})_4](\text{H}_2\text{O})_2$  (**2**), где в качестве лигандов выступают *N*-ацетил-*L*-фенилаланин и *N*-бензоил-*DL*-фенилаланин.

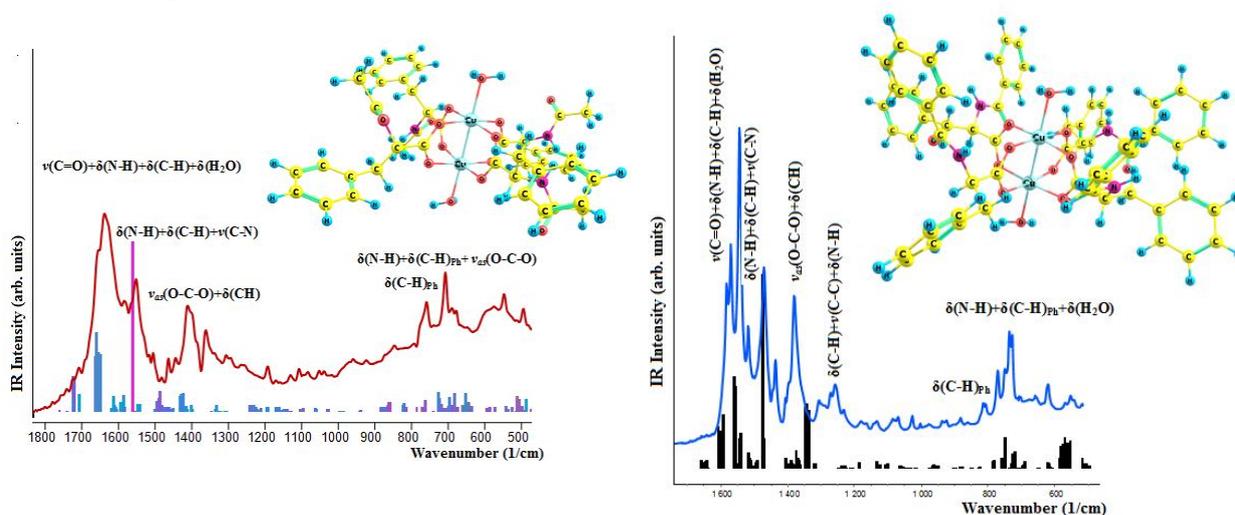


Рис. 1. Фрагменты экспериментального и теоретического ИК-спектров комплексов **1-2**

Структура комплексов **1-2** изучена методами РСА, РФА, ИК- и УФ- спектроскопии, а также квантовохимическим моделированием (метод B3LYP, базисный набор 6-31+G(d)).

В частности, в ИК спектрах комплекса **1** наблюдаются характерные полосы поглощения в области 1403ср, 1392ср., 1353ср.  $\text{см}^{-1}$ , а для комплекса **2** при 1424 ср.  $\text{см}^{-1}$ , что характеризует валентные колебания  $\nu_{as}(\text{O}-\text{C}-\text{O})+\delta(\text{CH})$ . Также, для **1-2** наблюдается наличие полос поглощения в области 500–800  $\text{см}^{-1}$  характеризующих валентные колебания  $\nu_s(\text{O}-\text{C}-\text{O})+\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$  и  $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}+\delta(\text{N}-\text{H})+\delta(\text{НОН})$ . Установлено, что экспериментальные частоты полученных соединений хорошо согласуются с теоретическими расчетами ИК спектров, что позволяет сделать корректные отнесения всех характеристических полос поглощения полученных соединений (рис. 1).

### Литература

1. Dzhardimalieva G. I., Pomogailo A. D. Macromolecular metal carboxylates //Russian Chemical Reviews. 2008, №. 3, P. 259.
2. He C., Lippard S. J. Aminoguanidinium hydrolysis effected by a hydroxo-bridged dicobalt (II) complex as a functional model for arginase and catalyzed by mononuclear cobalt (II) complexes //Journal of the American Chemical Society. 1998, №. 1, P. 105-113.

## Синтез и модификация лигандного окружения комплексов металлов платиновой группы путем реакции CuAAC

Абрамова Е.О., Падерина А.В., Грачева Е.В.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st062014@student.spbu.ru](mailto:st062014@student.spbu.ru)

Концепция клик-химии, впервые сформулированная Барри Шарплессом и его коллегами в 2001 году, представляет собой эффективный метод связывания двух молекулярных фрагментов. На сегодняшний день одной из наиболее широко используемых клик-реакций является катализируемое медью азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC), в результате которого селективно образуется 1,4-дизамещенный 1,2,3-триазол.

В области координационной химии клик-реакции, как правило, применяют для синтеза органических лигандов. Однако они также могут быть использованы для создания сложных молекулярных систем с участием комплексов переходных металлов. Так, если в составе комплекса присутствуют функциональные группы, способные к клик-сопряжению, то становится возможным присоединение этого комплекса к другим молекулам при помощи ковалентной связи. В настоящей работе продемонстрировано, что введение тройной C≡C связи в лигандное окружение с последующим проведением реакции CuAAC является удобным подходом для пост-синтетической модификации координационных соединений.

В рамках данной работы были синтезированы новые комплексы Ir(III) и Pt(II), несущие как терминальные, так и внутренние тройные C≡C связи, соответственно. Была проведена их пост-синтетическая модификация путем CuAAC реакции с использованием 2-(азидометил)пиридина (Рис. 1). Полученные соединения были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа [1].

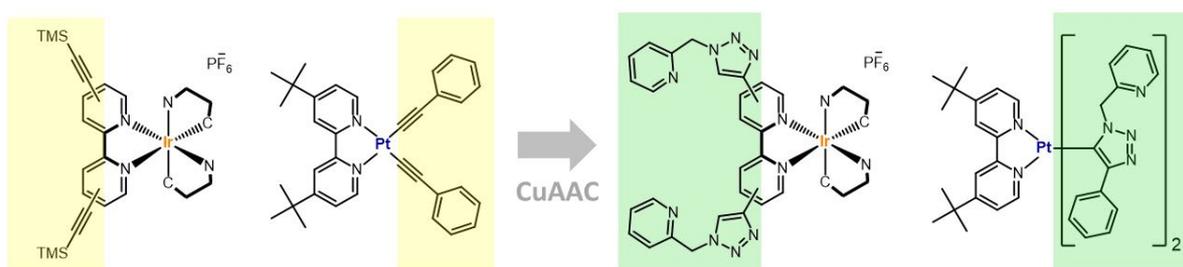


Рис. 1. Комплексы Ir(III) и Pt(II), синтезированные в данной работе

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 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».

### Литература

1. Petrovskii S. et al. Post-Functionalization of Organometallic Complexes via Click-Reaction // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 19. P. 6494.

**Ацетилкарбамидные комплексы бромидов РЗЭ как возможность их разделения****Акулинин П.В.**

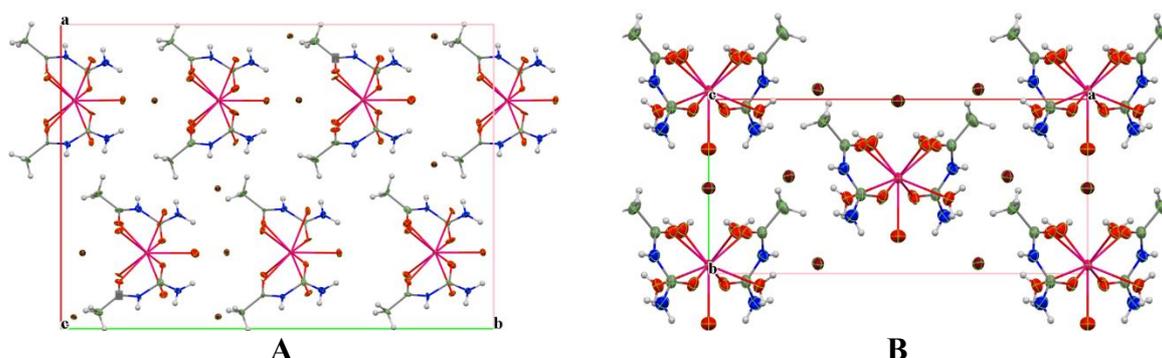
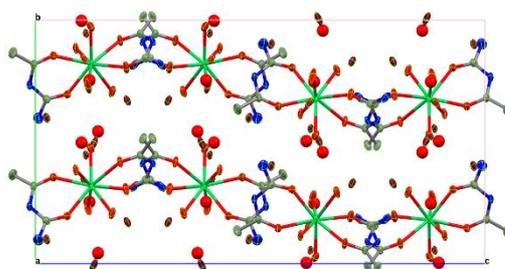
Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт Тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, кафедра неорганической химии имени А.Н.

Реформатского, Москва, Россия

E-mail: [p.akulinin@inbox.ru](mailto:p.akulinin@inbox.ru)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) востребованы в науке и технике, но стоимость их разделения уменьшает масштабы их использования. Простым способом разделения РЗЭ является метод кристаллизации. Он эффективен, если различные РЗЭ кристаллизуются в разных модификациях. Уже известно, что ацетилкарбамидные комплексы галогенидов РЗЭ проявляют разнообразие структур [1, 3], но для вывода о возможности их использования необходимо изучить весь ряд. В данной работе представлены структуры комплексов состава  $[LnAcu_2(H_2O)_5]Br_3$  ( $Ln = La, Ce, Nd, Sm$ ),  $[TmAcu_2(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$ ,  $[YAcu_2(H_2O)_{4.61}][YAcu_2(H_2O)_4]Br_6 \cdot 2H_2O$ . Выяснено, что изоструктурные при комнатной температуре соединения при охлаждении образуют неизоструктурные модификации, и оценена температура данного фазового перехода (рис. 1).

Рис. 1. Элементарные ячейки  $[NdAcu_2(H_2O)_5]Br_3$  при 100 К (А) и 296 К (В)Рис. 2. Элементарная ячейка соединения  $[TmAcu_2(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$ 

Для соединения  $[TmAcu_2(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$  оказалось возможным провести расчёт геометрии и инфракрасного спектра квантово-химическими методами в программе PRIRODA [2].

**Литература**

1. Isbjakowa, A.S., Grigoriev, M.S. et al. Synthesis and characterization of acetylurea complexes with rare-earth metal halides: Polymorphism of the praseodymium complexes // Journ. of Mol. Str. 2020. Vol. 1201. P. 127141.
2. Laikov, D.N., Ustynyuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. Vol. 54. № 3. P. 820-826.
3. Savinkina, E.V., Akulinin, P.V. et. al., Structural Changes in Acetylurea Complexes with Rare-earth (Gd–Er) Bromides: Coexistence of Different Coordination Polyhedra in Dy and Ho Compounds // Polyhedron. 2021. Vol. 204. P. 115258.



## Особенности получения оксидных пигментов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Атангулова А.Д.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Н.<sup>1</sup>, Богословский С.Ю.<sup>1,2</sup>, Лебедев Ю.А.<sup>3</sup>

Студент, 3 курса бакалавриата

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, кафедра химии ФН-5, Москва, Россия

<sup>2</sup>МЭИ, кафедра химии и электрохимической энергетики, Москва, Россия

<sup>3</sup>ИИПВ им. Левича, МЦЭИ, Москва, Россия

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

Как известно, оксидные пигменты широко используются для приготовления красок [1]. Иногда художественный метод основан на использовании высокодисперсных оксидов [2]. С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) можно получать оксидные пигменты в больших количествах за время не более 5 минут [3]. Однако, описанный в патенте [3] метод лишь иногда (для двойного оксида кобальта (II) и алюминия) обеспечивает получение мелкодисперсных частиц, чаще же получается продукт в виде хлопьев или спеков, требующий помола перед использованием. По нашему мнению, это связано с использованием простой стехиометрической смеси реагентов без водоудаления и без использования добавок, снижающих тепловой эффект реакции. Дальнейшая модификация метода, описанная в [4], позволяет синтезировать частицы оксидов с узким распределением частиц по размерам и размером частиц от десяти до десятков нанометров. Однако использование мезопористого силикагеля в качестве среды для СВС ограничивает область применения метода синтезом катализаторов и не подходит для получения пигментов. Разжижение реакционной смеси после добавления мочевины, наблюдаемое в [2 и 3], как установлено в [5], связано с замещением аква-лигандов в комплексном соединении на мочевины. Присутствие воды сильно влияет на протекание СВС.

Нами экспериментально подтверждено, что повышение температуры предварительной обработки от 60 вплоть до 135 °С для удаления химически связанной воды из смеси гидрата нитрата металла - мочевины увеличивает достигаемую максимальную температуру процесса СВС. В зависимости от металла, входящего в состав нитрата, меняется величина энтальпии реакции. Расчётами подтверждено, что спекание продукта, наблюдаемое в [2], происходит из-за избыточного значения энтальпии реакции. Во избежание этого необходимо использовать добавки (модификаторы), образующие при разложении негорючие газы и снижающие температуру процесса. Предложенный и опробованный метод синтеза оксидных пигментов включает перемешивание гидрата нитрата металла с модификатором, добавление мочевины, глицина или их смеси в качестве восстановителя, сушку и СВС.

### Литература

1. Pelzl B., Wolf R., Kaul B. L. *Plastics, Additives in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2018.
2. Кузнецов Н.Н., Атангулова А.Д., Богословский С.Ю. Использование быстропротекающих химических процессов в художественном творчестве // В сборнике: Необратимые процессы в природе и технике / Труды Одиннадцатой Всероссийской конференции: в 2 т. Москва, 2021. С. 59-60.
3. Петров Е.А. и др. Способ получения цветных неорганических пигментов / Патент на изобретение RU 2054443 С1, 20.02.1996. Заявка № 92008316/26 от 25.11.1992.
4. Росляков С.И., Мукасян А.С., Рогачев А.С. Способ получения ультрадисперсных порошков различных оксидов с узким распределением частиц по размерам / Патент на изобретение RU 2569535 С1, 27.11.2015. Заявка № 2014131152/05 от 29.07.2014.
5. Гордеев Н.Е., Лебедев Ю.А., Болдырев В.С. // *Фундаментальные исследования*. – 2018. – № 4. – С. 7-12.



**Ряд новых соединений  $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$** **Беларева М.А.<sup>1</sup>, Муртазов А.Ф.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Бердонос П.С.<sup>1</sup>***Студентка, 2 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: [miriam.belareva@chemistry.msu.ru](mailto:miriam.belareva@chemistry.msu.ru)*

В последнее время наблюдается повышенный интерес к соединениям, проявляющим магнитные свойства на атомарном уровне. В таких веществах магнитное взаимодействие происходит между отдельными ионами или их группировками, которые могут образовывать цепи, ленты или слои разной геометрии. Такие вещества называют низкоразмерными магнетиками. Особый интерес представляют вещества, в которых магнитные 3d-катионы сочетаются с 4f-катионами. Недавно в литературе появилось сообщение о получении фазы  $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ , в которой катионы  $\text{Nd}^{3+}$  образуют искаженную сетку типа Шастри-Сазерленда, а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  — сетку из треугольников [1]. Магнитные измерения этой фазы показали, что до 2К в соединении не наблюдается магнитных упорядочений, однако при ~6.7К наблюдается яркий пик на зависимости теплоемкости от температуры, что авторы связали с возможным скрытым антиферромагнетизмом наблюдаемых в структуре подрешеток. Природа такого поведения до сих пор не ясна.

Целью нашей работы является поиск аналогов фазы  $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  с другими РЗЭ и лантаном. Предполагается изучить протяженность ряда с такой стехиометрией в зависимости от атома РЗЭ, и проследить изменение магнитного поведения таких фаз для разных магнитных и немагнитных ионов  $\text{Ln}^{3+}$ .

Было проведено две серии экспериментов. В первом случае искомую фазу получали гидротермально, во втором — твердофазно. В ходе гидротермального синтеза при приготовлении образцов использовали  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для регулирования pH среды. РФА полученных образцов показал, что искомая фаза образуется для La и Ce. В случае твердофазного синтеза исходными веществами были  $\text{LnOCl}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ . РФА полученных образцов показал, что фаза  $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  образуется в случае  $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd}$ .

Структура  $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  была изучена на монокристалле. Показано, что новое соединение изоструктурно  $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ . Оно кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе C2/c. Параметры ячейки  $a = 20.940(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.1238(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.4708(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.078(7)^\circ$ . Объем элементарной ячейки равен  $1262.8(3) \text{ \AA}^3$ . Лантан имеет координационный полиэдр  $\text{LaO}_{10}$ , железо —  $\text{FeO}_4\text{Cl}$  (четырёхугольная пирамида).

Рентгенограммы соединений  $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr}$  и  $\text{Nd}$ ) были проиндексированы в предположении аналогии. В ряду  $\text{La} — \text{Nd}$  объем элементарной ячейки уменьшается, но не монотонно. Он мало меняется для соединений  $\text{Ln} = \text{La-Pr}$  и сильно уменьшается в случае  $\text{Ln} = \text{Nd}$ . Изменение параметров ячейки в зависимости от иона  $\text{Ln}^{3+}$  не одинаково. В ряду  $\text{La} — \text{Nd}$  параметры  $b$  и  $c$  уменьшаются, параметр  $a$  проходит через максимум в случае  $\text{Pr}$ , а угол  $\beta$  — в случае  $\text{Ce}$ .

Таким образом, наше исследование показывает, что такое немонотонное изменение параметров элементарной ячейки может приводить к обрыву ряда  $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  на  $\text{Nd}$ .

**Литература**

1. Xie Y., He Z., Zhang W., Zhao Z., Zhang M., Huang X. A new 3d-4f heterometallic selenite chloride with a distorted Shastry-Sutherland lattice // J Solid State Chem., 2020, Vol. 286, 121315





**Исследование термического поведения и кристаллической структуры  
комплексных соединений на основе пентафторпропионатов  
редкоземельных элементов**

**Блинникова Д.А., Цымбаренко Д.М.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [d.blinnikovaa@gmail.com](mailto:d.blinnikovaa@gmail.com)*

Перфторкарбоксилаты редкоземельных элементов имеют широкое применение в различных областях науки и технологии как прекурсоры для материалов на основе фторидов, кроме того они обладают люминесцентными свойствами в связи с электронной структурой ионов  $RE^{3+}$ .

Преыдушие исследования показали, что безводные трис-карбоксилаты РЗЭ имеют полимерное цепочечное строение и могут претерпевать температурно-индуцированные структурные фазовые переходы. Синтез безводных соединений в виде монокристаллов не возможен для большинства РЗЭ, как следствие структурные данные в литературе для них практически отсутствуют. Цель данной работы — синтез, изучение структуры и термического поведения перфторкарбоксилатов РЗЭ. В качестве объектов исследования были выбраны пентафторпропионаты скандия, иттрия, а также лантанидов: Eu, Tb, Er, Tm. Yb – в связи с наличием у них люминесцентных свойств.

На первом этапе проведен синтез гидратов пентафторпропионатов РЗЭ состава  $[Ln_2(pfp)_6(H_2O)_n]$ , установлено существование двух структурных типов. Для  $Ln = Tb-Yb$  кристаллическая структура соединения  $[Ln_2(pfp)_6(H_2O)_n]$  относятся к структурному типу  $[Y_2(pfp)_6(H_2O)_6]$ , строение которого описано нами ранее [1]. Соединение  $[Eu_2(pfp)_6(H_2O)_2]$  по данным порошковой дифракции относится к новому структурному типу, строение которого предстоит установить. Синтез соединения скандия в аналогичных условиях привел к получению кристаллов безводного соединения  $[Sc(pfp)_3]$  и установлению его кристаллической структуры: при 100 К структура  $[Sc(pfp)_3]$  гексагональной симметрии имеет цепочечное строение, цепи расположены по гексагональному мотиву, схожее со структурой ранее описанных  $[Ln(piv)_3]$  [2].

По данным термогравиметрического анализа  $[Ln_2(pfp)_6(H_2O)_n]$  отщепляют молекулы воды в интервале температур 100–160 °С, образующиеся  $[Ln(pfp)_3]$  устойчивы на воздухе до 300 °С, а затем разлагаются с образованием  $LnF_3$ . Эксперименты по политермической порошковой рентгеновской дифракции в интервале температур 80–400 К выполнены для  $[Tm(pfp)_3]$ ,  $[Yb(pfp)_3]$  и  $[Er(pfp)_3]$ , полученных обезвоживанием соответствующих гидратов. В результате установлено, что соединения изоструктурны  $[Sc(pfp)_3]$ , получены данные о температурной зависимости параметров их кристаллической решетки.

На втором этапе мы перешли к синтезу смешанно-металлических пентафторпропионатов Tb-Eu. Установлено, что из-за различий в кристаллической структуре совместная кристаллизация  $[Tb_2(pfp)_6(H_2O)_2]$  и  $[Eu_2(pfp)_6(H_2O)_2]$  из спиртовых растворов приводит к выделению двухфазной смеси. Введение дополнительного нейтрального лиганда позволило получить однофазные соединения  $[Ln_2(pfp)_6(diglyme)_2]$  ( $Ln = Eu, Tb$  в соотношении 10 : 90, 5 : 95, 1 : 99). Ожидается, что последующее удаление diglyme позволит получить однофазные смешанно-металлические  $[Ln(pfp)_3]$  и исследовать их люминесцентные свойства.

### Литература

1. Shevchenko A. [и др.]. Single-Source Precursors for Chemical Solution Deposition of Up-Converting  $NaLnF_4$  Thin Films // *Metals*. 2022. № 3 (12). С. 1–16.
2. Tsybbarenko D. [и др.]. One-dimensional coordination polymers of whole row rare earth tris-pivalates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018.



### Координационные соединения лантанидов(III) с триазолсодержащими основаниями Шиффа

**Болдырев А.Н.<sup>1,2</sup>, Бовкунова А.А.<sup>2</sup>, Шмелев М.А.<sup>2</sup>, Бабешкин К.А.<sup>2</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>,  
Метлин М.Т.<sup>3</sup>, Тайдаков И.В.<sup>3</sup>, Бажина Е.С.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>**

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

E-mail: [Sboldyrev2002@mail.ru](mailto:Sboldyrev2002@mail.ru)

Повышенный интерес исследователей к синтезу и изучению координационных соединений лантанидов связан с их уникальными фотофизическими и магнитными свойствами, которые обуславливают потенциальное практическое применение этих соединений в фотонике и молекулярной электронике. Основания Шиффа являются удобными полифункциональными лигандами, способными формировать определенное координационное окружение иона 4f-элемента, влияя на его магнитную анизотропию, а также служить «антенной», повышая эффективность передачи энергии УФ-излучения иону лантанида и способствуя усилению металл-центрированной люминесценции.

Целью данной работы был синтез новых координационных соединений лантанидов(III) с β-дикетонат-анионами и азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола (схема 1) и исследованию влияния строения полученных соединений на их магнитные и люминесцентные свойства.

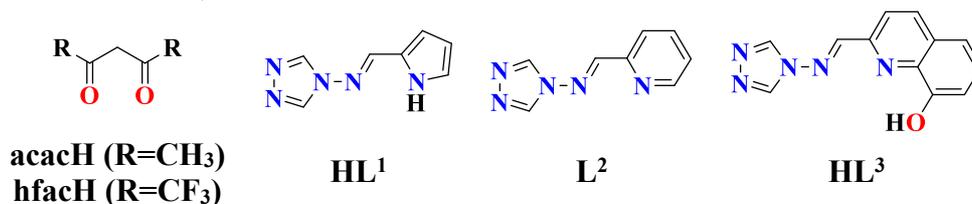


Схема 1.

Найдено, что реакции синтезированных по известной методике комплексов [Ln(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (hfac<sup>-</sup> – гексафторацетилацетонат-анион) [1] с HL<sup>1</sup> или L<sup>2</sup> в соотношении 1:1 в MeCN приводят к формированию биядерных соединений [Ln<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·2MeCN и [Ln<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·2MeCN (Ln = Eu<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>) соответственно, имеющих схожее строение. В результате взаимодействия известных моноядерных комплексов [Ln(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH (acac<sup>-</sup> – ацетилацетонат-анион) [2] с HL<sup>3</sup> и Et<sub>3</sub>N в соотношении 2:1:1 в MeCN получены тетраядерные соединения [Ln<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(acac)<sub>8</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]·2MeCN (Ln = Tb<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>), а использование исходного нитрата европия(III) в реакции с HL<sup>3</sup> в MeCN позволило выделить монокристаллы комплекса [Eu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2MeCN.

Результаты исследований магнитных и люминесцентных свойств полученных соединений будут обсуждаться в докладе.

#### Литература

- Xu H.-B., Zhong Y.-T., Zhang W.-X., Chen Z.-N., Chen X.-M. Syntheses, structures and photophysical properties of heterotrimeric Zn<sub>2</sub>Ln clusters (Ln = Nd, Eu, Tb, Er, Yb) // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 5676.
- Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M. New Solvate Polymorphs of Lanthanide Trisacetylacetonates: Crystal Structures of [Ln(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·Solv (Ln = Eu, Dy; Solv = Thf, H<sub>2</sub>O + EtOH, MeOH) // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. P. 1186–1191.

## Синтез и кристаллическая структура фторотрифторацетатов РЗЭ-акридина

Болтков Е.Д.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2</sup>, Ахметшин Д.Р.<sup>1</sup>, Анишакова А.Д.<sup>1</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва, Россия

E-mail: [mr.boltkov@icloud.com](mailto:mr.boltkov@icloud.com)

Фторотрифторацетаты РЗЭ являются одним из объектов исследования в нашей лаборатории последние 4 года. В большинстве случаев они построены из катионов щелочного металла и комплексных анионов  $[\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{TFA})_{12}\text{L}_6]^{2-}$ , содержащих ромбододекаэдрический фрагмент  $\text{Ln}_6\text{F}_8$ . В данной работе впервые в качестве противоиона к комплексным анионам использован органический катион акридиния, при этом синтезированы и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа два новых фторотрифторацетата европия и тербия –  $(\text{AcrH})_2[\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{TFA})_{12}(\text{HTFA})_5](\text{HTFA})_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}$  (I),  $\text{Tb}$  (II),  $\text{TFA} = \text{CF}_3\text{COO}$ ,  $\text{AcrH}$  = катион акридиния.

Синтез во обоих случаях проводили по сходной методике. Гидраты карбонатов тербия и европия растворяли в 95 % HTFA при комнатной температуре, затем добавляли растворы акридина (0.25 М) и HF (0.25 М) в 99 % HTFA, таким образом, чтобы мольное соотношение между катионами акридиния и лантанида и фторид ионом составляло 1:3:4. Дальнейшее концентрирование в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре приводило к образованию крупных, устойчивых на воздухе кристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурных исследований.

По данным РСА, соединения изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа  $P-1$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 14.0354(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.1182(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.7155(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.841(2)^\circ$ ,  $\beta = 96.738(2)^\circ$ ,  $\gamma = 115.756(2)^\circ$ ,  $V = 5108.4(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0542$  для II. Комплексный анион состоит из ромбододекаэдра  $\text{Ln}_6\text{F}_8$ , ионы металла, входящие в его состав, попарно соединены бидентатными трифторацетат-ионами. Пять из шести атомов Ln дополнительно координируют атом кислорода молекулы трифторуксусной кислоты, оставшийся находится на укороченном расстоянии от катиона акридиния. Показано взаимодействие электронных пар 4f-элементов комплексного аниона с  $\pi$ -системой ароматического катиона. Второй тип катионов акридиния сольватирован двумя молекулами HTFA. Структура цепочечная, внутри цепи реализуется ионная связь и  $\pi$ -стекинг (рис. 1).

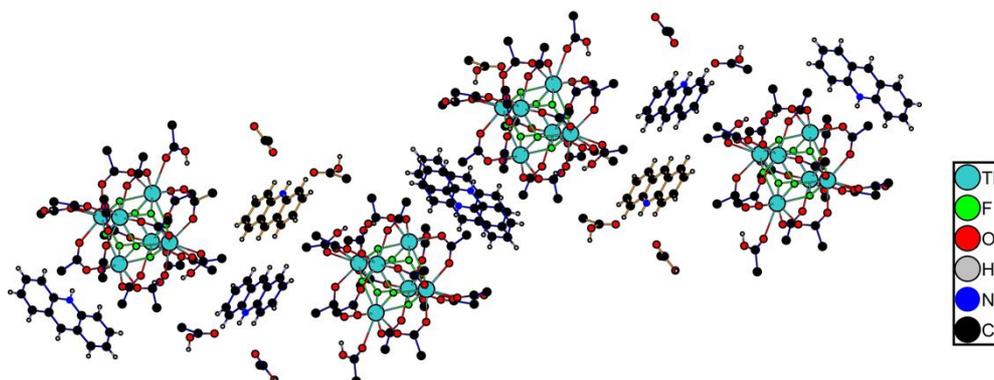


Рис. 1. Фрагмент структуры соединения II

Перекристаллизация этих соединений из различных растворителей (например, пиридин, диоксан, ДМСО) с заменой аксиальных лигандов может открыть сенсорное применение для представителей данного структурного класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-72-10034

## Новые островные и протяженные соединения 3d-металлов на основе фторотрифторацетатных кластеров и пиразина

Бузоверов М.Е.<sup>1</sup>, Петрушина Т.А.<sup>1</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>1</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>2</sup>, Гейдорф М.М.<sup>3,4</sup>, Волкова О.С.<sup>3,4</sup>, Васильев А.Н.<sup>3,4</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

E-mail: [agentneopentan@gmail.com](mailto:agentneopentan@gmail.com)

Использование трехъядерных фторотрифторацетатометаллатных анионов никеля или кобальта (II) в качестве вторичных строительных блоков для получения с органическим лигандом пирaziном (pyz) комплексов различной размерности – он может выступать в качестве линкера ( $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-pyz})(\text{tfa})_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\mu_2\text{-pyz})(\text{DMF})]_2$  (**1**) (см. рис. 1, **A**) и  $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\mu_2\text{-pyz})(\text{pyzMe})$  (**2**)), и в качестве катионного лиганда ( $\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{py})_2(\text{Hpyz})$  (**3**) и  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{Htfa})(\text{Hpyz})]_2(\mu_2\text{-pyz})$  (**4**)). Структура соединений **1-4** изучена РСА. Параметры структур приведены в таблице 1.

Вещество **1** в исследованном температурном интервале – парамагнетик с вычисленными параметрами по закону Кюри-Вейсса  $\chi_0 = 6.98 \cdot 10^{-2}$  emu/mol,  $C = 74.29$  emu·K/mol,  $\Theta = -3$  K (см. рис. 1, **B**). Отсутствие магнитного упорядочения и обменных взаимодействий в трехъядерной подсистеме, вероятно, связано со снятием вырождения из-за различного окружения атомов Co и сильного  $\pi$ -d сопряжению с молекулой пиразина.

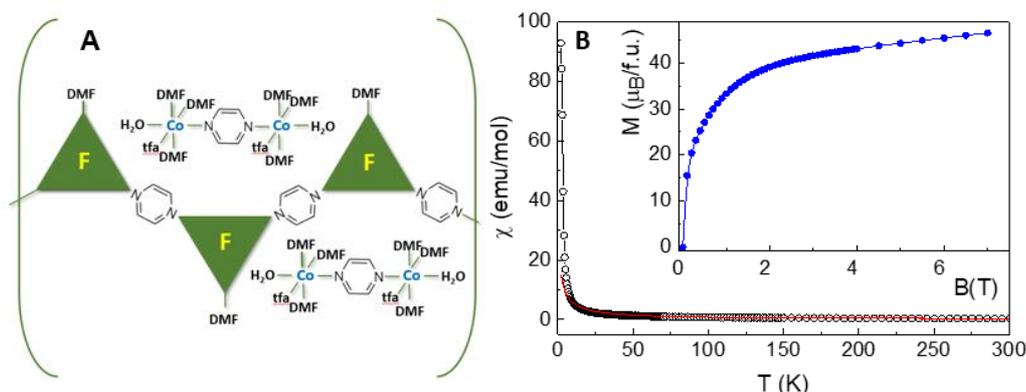


Рис.1. А Схематичное представление строения соединения **1**;  
 В Экспериментальные зависимости, полученные в ходе измерения магнитных свойств **1**

Таблица 1. Параметры кристаллических структур **1-3**\*

Вещество	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Сингония	Triclinic	Monoclinic	Trigonal
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$R32$
a, Å	12.6506(6)	12.4225(5)	18.4119(6)
b, Å	14.3259(7)	18.9891(8)	18.4119(6)
c, Å	16.6268(8)	17.7215(7)	10.7681(6)
$\alpha$ , °	100.887(1)	90	90
$\beta$ , °	96.835(1)	106.774(2)	90
$\gamma$ , °	92.776(1)	90	120

\*Структура **4** решена как модель

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-72-10034.



**Структурные превращения соединений состава  $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_3$   
(Me = Mn, Mg, x = 0.5, 1) при (де)интеркаляции натрия  
Буряк Н.С.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
химический факультет, Москва, Россия.*

*E-mail: [nikita.buriak@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.buriak@chemistry.msu.ru)*

Сложный фосфат состава  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  традиционно рассматривается в качестве перспективного катода для натрий-ионных аккумуляторов. Возможность деинтеркаляции более двух ионов натрия на формульную единицу может достигаться частичным замещением ванадия металлами в степени окисления 2+. Такие материалы составов  $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_3$  (Me = Mn, Mg, x = 0.5, 1) демонстрируют структурную стабильность и сохранение ёмкости после многократных циклов заряда/разряда даже при высоких плотностях тока в диапазоне потенциалов 2.5–3.8 В относительно  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , однако обратимо извлекаются не более 2-х ионов натрия на формульную единицу.

Деинтеркаляция дополнительного количества ионов натрия, происходящая при увеличении анодного предела потенциала выше 3.8 В, приводит к потере ёмкости при многократном циклировании [2]. В случае  $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ , это коррелирует со снижением значений констант скорости переноса заряда и коэффициента диффузии ионов натрия, что, по-видимому, вызвано образованием аморфной фазы при потенциалах выше 3.8 В [1]. Тем не менее, для материалов с меньшей степенью замещения ванадия, процесс деградации, который происходит при увеличении анодного предела, обратим в широком окне потенциалов 1.0–4.4 В. После разряда до 1.0 В форма гальваностатических кривых возвращается к исходному состоянию. Кроме того, стабильность циклирования  $\text{Na}_{3.5}\text{V}_{1.5}\text{Me}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  (Me = Mn, Mg) в расширенном диапазоне потенциалов 1.0–4.4 В сопоставима с 2.5–3.8 В, что подтверждается результатами *operando* дифракционных экспериментов.

*Ex situ* дифракционные исследования электродов на основе  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$  показало, что снижение ёмкости при циклировании с пределом анодного потенциала выше 4.1 В сопровождается увеличением доли аморфной фазы в материале, а гистерезис обусловлен термодинамической нестабильностью обеднённого натрием материала, а не кинетическими ограничениями из-за необратимых структурных изменений. Показано, что тенденции в изменении электрохимических характеристик сопоставимы для одинаковых степеней замещения ванадия магнием и марганцем.

*Исследование проводилось при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-73-30006-П).*

### **Литература**

1. Buryak, N. S.; Anishchenko, D. V.; Levin, E. E.; Ryazantsev, S. V.; Martin-Diaconescu, V.; Zakharkin, M. V.; Nikitina V. A.; Antipov E.V. // *Journal of Power Sources* 2022, 518, 230769.
2. Zakharkin M. V.; Drozhzhin, O. A.; Tereshchenko, I.V.; Chernyshov, D.; Abakumov, A. M.; Antipov, E. V.; & Stevenson, K.J. // *ACS Appl. Energy Mater* 2018, 1, 5842.





**Циклометаллированные комплексы Ru (II) с дикарбоксибипиридином  
и различными 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами:  
синтез, оптические и электрохимические свойства**

**Верзун С.А., Лаврова М.А.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [stepan.verzun@mail.ru](mailto:stepan.verzun@mail.ru)*

Полипиридиновые комплексы рутения (II) могут быть использованы как сенситизаторы в ячейках Гретцеля. В солнечных элементах при поглощении света молекулы красителя, адсорбированные на поверхность полупроводника, переходят в возбужденное состояние, вследствие чего происходит перенос электрона в зону проводимости полупроводника и окисление красителя. В состав комплекса входят два типа лигандов: лиганд, содержащий «якорные» группы, с помощью которых комплекс ковалентно связывается с поверхностью полупроводника, и лиганд, отвечающий за поглощение света («донорный» лиганд). На данный момент фотосенситизаторы на основе рутениевых комплексов благодаря своим достоинствам (хорошее поглощение в видимом и ближнем ИК диапазонах, подходящие окислительно-восстановительные потенциалы для работы ячейки) показывают наилучшие результаты. Однако устойчивость таких комплексов недостаточна, поэтому время функционирования ячейки недостаточно для их коммерческого использования. Чтобы повысить устойчивость, можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (пятичленный цикл с ковалентной связью металл-углерод).

Однако другие характеристики комплексов при циклометаллировании ухудшаются. Поэтому мы предлагаем изменять электронную структуру «донорного» лиганда путем введения донорных и акцепторных заместителей в лиганд, что будет влиять на фотофизические и электрохимические свойства комплексов.

Ранее при исследовании комплексов рутения (II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1] мы выяснили, что при повышении донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола появляется большой вклад внутрилигандного переноса с арильного фрагмента на акцепторный бензимидазольный фрагмент лиганда. Данный эффект не является полезным, и в качестве способа решения этой проблемы мы предлагаем ввести в бензимидазольный фрагмент донорный заместитель –  $-CH_3$  группу.

Получена серия комплексов рутения (II) с диметилловым эфиром 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (dmdcbp) и 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами с различными донорными и акцепторными заместителями  $[Ru(dmdcbp)_2L]$ , где  $L = 1$ -фенил-2-(4-R-фенил)-5-метилбензимидазол ( $R = -NO_2, -NMe_2$ ), 1-фенил-2-(3,4-R'-фенил)-5-метилбензимидазол ( $R' = -OCH_3$ ).

Все полученные лиганды и комплексы охарактеризованы  $^1H$  ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Комплексы охарактеризованы с помощью электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА). По результатам исследований было выявлено, что внедрение донорных заместителей в арильный фрагмент батохромно сдвигает максимумы поглощения, а также практически не влияет на ОВП. Внедрение акцепторного заместителя ( $NO_2$ -группы) значительно увеличило ОВП комплекса. Введение донорной метильной группы в бензимидазольный фрагмент приводит к незначительному батохромному сдвигу максимумов поглощения, а также к немонотонному увеличению ОВП комплексов.

### Литература

1. Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells //Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.





### Смешанные изоцианидные комплексы меди(I): синтез, строение, свойства

*Власова В.В., Тойка Ю.Н., Бокач Н.А.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st081211@student.spbu.ru](mailto:st081211@student.spbu.ru)*

Нами были получены комплексы с сахаринатным лигандом  $[\text{Cu}(\text{Sac})(\text{CNXyl})_2]$  (Sac – анион сахарината,  $\text{Xyl}=(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ),  $[\text{Cu}_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_2((\text{CNR})_3)_2]$  (Sac – анион сахарината,  $\text{R}=(2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ),  $[\text{Cu}(\text{Sac})(\text{CNXyl})(\text{MeCN})_2]$  (Sac – анион сахарината,  $\text{Xyl}=(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ). Данные комплексы были получены реакцией лигандного обмена из  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ , RNC ( $\text{R}=\text{Xyl}$ ,  $2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) и сахараина (SacH) в двойной системе ацетонитрил/этиловый спирт в течении двух недель при  $5^\circ\text{C}$ . Структуры соединений в твердой фазе были установлены на основании данных РСА (Рисунок 1). Строение полученных комплексов различно и определяется стерическими параметрами анионного и нейтральных лигандов.

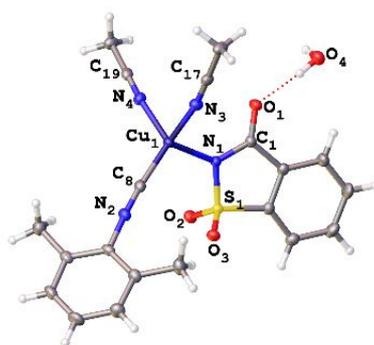


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{Sac})(\text{CNXyl})(\text{MeCN})_2]$

Показано, что два из трёх комплексов люминесцируют в твердой фазе. В дальнейшем планируется исследовать параметры люминесценции комплексов и установить природу люминесценции.

**Протяженные структуры на основе нитратометаллатов пиридиния  
и щелочных металлов: синтез, кристаллическое строение и магнитные свойства****Воробьёва А.А.<sup>1,2</sup>, Чистяков Г.Д.<sup>1</sup>, Болталин А.И.<sup>1</sup>, Волкова О.С.<sup>1,2</sup>,  
Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1,2</sup>***Студентка, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>НИТУ МИСус, Москва, РоссияE-mail: [vorobyova.anna9@gmail.com](mailto:vorobyova.anna9@gmail.com)

Нитратные комплексы 3d-металлов с протяженной структурой благодаря своему самобытному строению представляют большой интерес как с точки зрения фундаментальной кристаллохимии, так и с точки зрения изучения магнитных и термодинамических свойств [1]. В кристаллической структуре таких соединений атомы переходного металла связанные мостиковыми нитратными группами различной дентатности формируют анионы различной размерности: цепи, лестницы, слои и трехмерные каркасы (рис. 1). При этом катионы пиридиния или катионы щелочных металлов располагаются в полостях между анионами и оказывают влияние на формирование структуры определенной размерности.

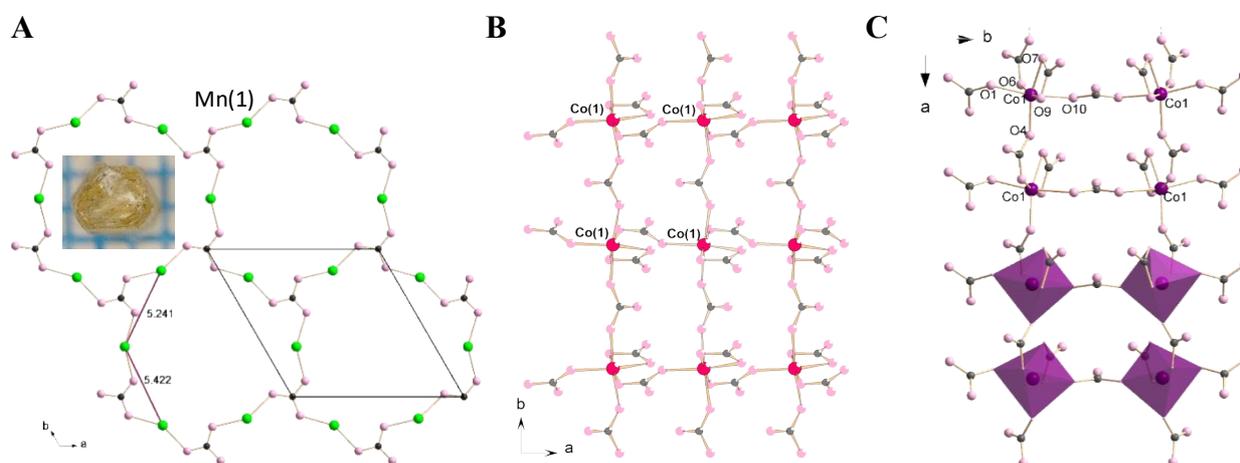


Рис. 1. **А** Слой типа Кагоме в структуре  $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ ; **В** слой в виде квадратной сетки в структуре  $(\text{PyH})\text{Cs}[\text{Co}_2(\text{NO}_3)_6]$ ; **С** лестница в структуре  $\text{Cs}_3[\text{Co}_2(\text{NO}_3)_7]$ .

В настоящей работе представлен синтез ряда нитратных комплексов кобальта и марганца с протяженной структурой и результаты исследования кристаллического строения и магнитных свойств этих соединений. Продемонстрирована взаимосвязь между типом d-металла и видом образуемого полиэдра  $[\text{TMO}_x]$ , а также типом немагнитного катиона и размерностью структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-72-10034 и программы мегагрантов Правительства РФ, проект № 075-15-2021-604.

**Литература**

1. A. Vorobyova, I. Danilovich, I. Morozov, Y. Ovchenkov, A. Vasiliev, O. Volkova, A. Iqbal, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta. Square lattice antiferromagnets  $(\text{NO})\text{M}(\text{NO}_3)_3$  (M = Co, Ni): Effects of anisotropy. // J. Alloys and Comp., 929, 2022, 167197.



**Экспериментальное и теоретическое изучение компонентного состава бентонитовых глин: оценка изоморфного замещения  $Fe^{3+}$  методами ЭСДО и DFT**  
**Ворожцов Е.П.<sup>1</sup>, Голубков В.А.<sup>2</sup>, Лутошкин М.А.<sup>2</sup>, Бортников С.В.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*<sup>1</sup>Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова,  
Институт естественных наук и математики, Абакан, Россия*

*<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

*E-mail: [vorozhcov2001@mail.ru](mailto:vorozhcov2001@mail.ru)*

Бентонитовые глины представляют большую ценность, как минеральное сырьё. Так, бентониты, добываемые на территории Республики Хакасия, за счёт своих уникальных свойств пользуются большим спросом в литейной и металлургической промышленности, в нефтедобыче как компонент буровых растворов и во многих других областях технологии [1]. Основным компонентом, определяющим пригодность глин, являются минералы группы смектита, в основном монтмориллонит. При модификации кальциево-магниевого форм монтмориллонит – замене двухвалентных ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  на одновалентные ионы  $Na^{+}$  – расширяется перечень потенциальных сфер применения [2].

Компонентный анализ алюмосиликатов осложняется микронным и субмикронным размером агрегатов частиц, присутствием примесей и смешаннослойных образований. Наиболее успешным методом определения компонентного (минералогического) состава бентонита является метод порошковой рентгеновской дифракции (РФА) с моделированием по методу Ритвельда [3].

Нами проведено исследование глин месторождений «Кайбальское-2» и «10-й Хутор», расположенных на территории Республики Хакасия. Методом РФА количественно определён компонентный состав: основным компонентом является монтмориллонит (50–70 %), основная примесь – кварц (10–20 %), также присутствуют каолин, полевые шпаты, иллит, мусковит, кальцит, анатаз. Результаты уточнения по методу Ритвельда хорошо согласуются с элементным (силикатным) анализом, но высокое содержание Fe в некоторых образцах, значительно выше, чем предполагают структурные модели, при этом фаз с очевидно высоким содержанием Fe не выявлено. Однако Fe может быть связано и с другими фазами в качестве изоморфного заместителя в монтмориллоните. Это же подтверждено более низкой термической стабильностью таких глин (ТГ-ДСК), их более высокой удельной ёмкостью катионного обмена. Анализ электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО) также не выявил минералов, характеризующихся высоким содержанием Fe. Нами обнаружена связь между оптическими свойствами и содержанием Fe, изоморфно замещённого в октаэдрических решётках монтмориллонита. В рамках DFT и TD-DFT были смоделированы электронные спектры ячейки монтмориллонита, в которых Al был замещён на Fe. Теоретически рассчитанные и экспериментальные спектры показали хорошее качественное согласие. Таким образом, ЭСДО можно рассматривать как простую и экспрессную методику оценки изоморфного замещения Fe в монтмориллоните.

*Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение № 90 от 12.12.2022). Авторы благодарят ООО «Бентонит Хакасии» за предоставленный для изучения образцы.*

#### **Литература**

1. Белоусов П. Е. и др. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2017. Т. 18. №. 1. С. 135-143.
2. Гуска Р. В., Голубков В. А., Ворожцов Е. П. Обогащение природной бентонитовой глины однозарядными катионами // Межд. журнал ГиЕН. 2020. №. 1-1. С. 201-204.
3. Белоусов П. Е. и др. Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах // Георес. 2020. Т. 22. №. 3. С. 38-47.



**Темплатное получение нитевидных наноструктур свинца****Воронин И.А.<sup>1</sup>, Сотничук С.В.<sup>2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>***Студент, 2 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: [voroninia@my.msu.ru](mailto:voroninia@my.msu.ru)*

Джозефсоновские переходы – сверхпроводящие структуры с тонким слоем изолятора или нормального (несверхпроводящего) металла, в котором за счёт эффекта близости возникает наведённая сверхпроводимость. Известны работы, в которых технология изготовления джозефсоновских переходов основана на использовании единичных металлических нанонитей, закрепленных между сверхпроводящими контактами. В большинстве случаев используют нанонити из нормальных металлов (Au, Cu), в то время как переходам, созданным на основе сверхпроводящих металлических нанонитей, таких как свинец, уделено мало внимания, ввиду сложности их получения. В связи с этим, целью данной работы являлась разработка методики изготовления массивов нанонитей свинца при помощи темплатного электроосаждения.

Темплат представлял собой пористую пленку анодного оксида алюминия (АОА), полученную анодированием алюминия в 0.3 М щавелевой кислоте при 40 В. Основные характеристики темплата: диаметр пор 50 нм, толщина 35 мкм, доля пор в гексагональном окружении 80%.

Свинец осаждали из электролита, содержащего 0.1 М  $Pb(NO_3)_2$  и 0.7 М  $H_3BO_3$ , при постоянном потенциале  $-0.45$  В; в некоторых экспериментах в раствор добавляли 0.3 г/л желатина.

В ходе работы было обнаружено, что осаждение свинца в темплате АОА осложняется особенностями роста нанонитей в ограниченном пространстве: их формирование происходит неравномерно, при этом металл в единичных порах достигает поверхности, экранируя доступ электроактивных частиц к нанонитям, растущим в других порах. Поэтому была предложена методика удаления образовавшихся дендритов с поверхности темплата путём промывания, которое проводилось импульсом раз в восемь минут со скоростью подачи электролита в диапазоне 1.8–3 мл/(с·мм<sup>2</sup>). Использование оптимизированной методики позволило улучшить качество формируемых нанокомпозитов Pb/АОА, а именно увеличить среднюю долю активных пор до 87 % и среднюю длину нанонитей до  $15 \pm 2$  мкм (Рис. 1).

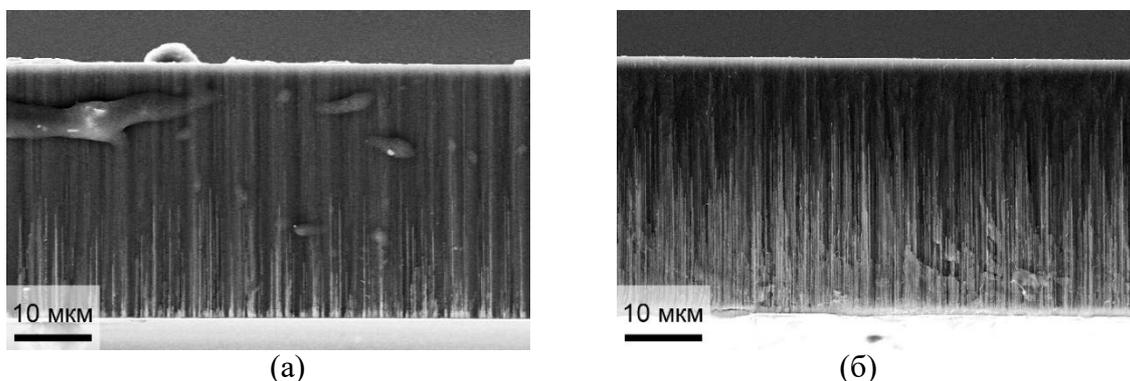


Рис. 1. РЭМ-изображения скола нанокомпозитов Pb/АОА для эксперимента без добавления желатина (а) и для эксперимента с добавлением желатина и удалением металла с поверхности темплата потоком электролита (б)

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-00984.*

## Кристаллическая структура сокристалла гидроксиламина с хлоридом гидроксиламмония $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3\text{O}$

Гавронова А.С.<sup>1,2</sup>, Чернявский Д.Р.<sup>1,3</sup>, Навасардян М.А.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [any.gav@yandex.ru](mailto:any.gav@yandex.ru)

Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  является промежуточным соединением между пероксидом водорода и гидразином, поскольку содержит как  $-\text{OH}$ , так и  $-\text{NH}_2$  в качестве функциональных групп. Оба вещества способны образовывать сольваты с различными органическими и неорганическими соединениями, содержащие атомы с неподеленной электронной парой [1], кроме того, пероксид может быть заменен на изоструктурный гидразин. Следовательно, возможно образование сольватов гидроксиламина.

Известны сольваты гидроксиламина с триазолом [2] и производными фуразана [3], представляющие собой высокоэнергетические ионные соли.

Впервые удалось получить сокристалл гидроксиламина с хлоридом гидроксиламмония состава  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3\text{O}$  (рис. 1). Так, независимая область элементарной ячейки содержит катион гидроксиламмония, хлорид-анион и гидроксиламин в форме  $\text{NH}_3\text{O}$ . Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ .

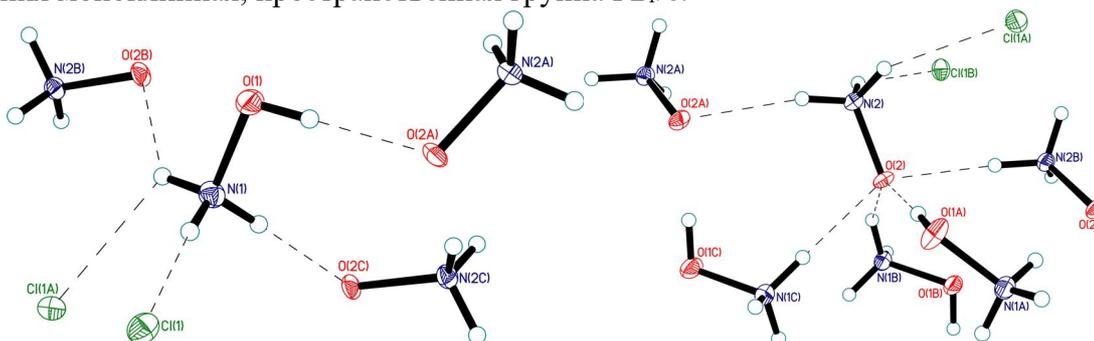


Рис. 1. Водородные связи, образованные катионом гидроксиламмония (слева) и молекулой гидроксиламина (справа) в структуре  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3\text{O}$ .

Водородные связи обозначены штриховыми линиями

Катион гидроксиламмония выступает в роли донора водорода в образовании пяти водородных связей. Интересно, что в структуре выявлено нетипичное бифуркатное взаимодействие типа  $\text{N}_\text{H} \dots \text{O}$  и  $\text{N}_\text{H} \dots \text{Cl}$ . Длины всех водородных связей типа  $\text{N}_\text{H} \dots \text{A}$  ( $\text{A} = \text{O}, \text{Cl}$ ) варьируются в пределах 2.789–3.280 Å.

Молекула  $\text{NH}_3\text{O}$  образует семь водородных связей, причем в трех из них гидроксиламин выступает в роли донора водорода, а в четырех как акцептор, посредством атома кислорода. Водородная связь  $\text{OH} \dots \text{O}$  практически линейная, угол  $\text{OHO}$  составляет  $177.1^\circ$ , а расстояния  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{OH} \dots \text{O}$  соответственно равны 0.844 и 1.739 Å. Водородные связи типа  $\text{N}_\text{H} \dots \text{A}$  находятся в диапазоне 2.944–3.247 Å, а  $\text{H}$ -связи типа  $\text{D}_\text{H} \dots \text{O}_2$  ( $\text{D} = \text{N}, \text{O}$ ) принимают значения в промежутке от 2.583 ( $\text{O}_\text{H} \dots \text{O}$ ) до 2.944 Å.

### Литература

1. Medvedev A.G. *et al.* Crystalline peroxosolvates: nature of the coformer, hydrogen-bonded networks and clusters, intermolecular interactions // *Molecules*. 2020. Vol. 26, № 1. P. 26.
2. Liu Y. *et al.* Imino-bridged N-rich energetic materials:  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_{17}$  and their derivatives assembled from the powerful combination of four tetrazoles // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23, № 31. P. 5377-5384.
3. Klapötke T.M. *et al.* Crystal structures of furazanes // *Crystals*. 2015. Vol. 5, № 4. P. 418-432.



**Синтез и кристаллохимическое исследование галогенид-гидроселенитов  
двухвалентных металлов и органических катионов  
Гришаев В.Ю.<sup>1</sup>, Омельченко Т.А.<sup>2</sup>, Дмитриев Д.Н.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [st095904@student.spbu.ru](mailto:st095904@student.spbu.ru)*

Так называемые «слоистые гидроселениты» двухвалентных металлов и катионов щелочных металлов или органических катионов с протонированными атомами азота принадлежат к семейству соединений с «открытыми структурами», которые могут обладать как необычной кристаллохимией, так и разнообразием важных в прикладном отношении свойств, например, магнитных. Общим элементом их кристаллических структур являются слои состава  $[M(HSeO_3)_2]$ , где  $M = Co, Cu, Zn, Cd$ . В межслоевом пространстве могут располагаться катионы щелочных металлов или протонированные молекулы аминов, а также галогенид- или нитрат-анионы (см. работы [1, 2] и библиографию в них).

В то время как соединения меди, содержащие в межслоевом пространстве катионы щелочных металлов и/или аммония, изучены достаточно полно, возможность внедрения между металл-гидроселенитными слоями органических катионов продемонстрирована лишь на нескольких производных этилендиамина  $(enH_2)[M(HSeO_3)_2Cl_2]$  ( $M = Co, Cu, Cd$ ). Вопрос о возможности получения соединений с другими переходными металлами (в первую очередь  $Mn$  и  $Ni$ ), а также с другими органическими основаниями остается открытым. Имеется лишь единичное указание на существования аналогичного гидроселенит-хлорида кадмия-пиперазиния, но данные о его структуре отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в систематическом поиске новых представителей с катионами этилендиамина ( $enH_2^{2+}$ ), пиперазиния ( $pipH_2^{2+}$ ) и N-метилпиперазиния ( $mpipH_2^{2+}$ ). Синтез проводили раствором методом, исходя из галогенида двухвалентного металла, диамина и селенистой кислоты, взятой в 50 – 100% избытке, в соответствии с литературными данными.

Нами получена и структурно охарактеризована полная серия изоструктурных соединений:  $[enH_2][M(HSeO_3)_2X_2]$  ( $M = Mn, Co, Cu, Zn, Cd, X=Cl, Br$ ); впервые показано образование аналогичных соединений с марганцем. К этому же семейству относятся и производные пиперазиния  $[pipH_2][Cd(HSeO_3)_2X_2]$  ( $X=Cl, Br$ ) и  $[pipH_2][Cu(HSeO_3)_2Cl_2]$ . С катионом N-метилпиперазиния образуются соединения  $(mpipH_2)[M(SeO_3)(Se_2O_5)]$ ; их аналоги при большом избытке селенистой кислоты образуются также с катионами  $enH_2^{2+}$  и  $pipH_2^{2+}$ ; получены также несколько соединений со сложными пористыми каркасами, включающими все компоненты, присутствующие в маточном растворе. Мы полагаем, что факторами, определяющими возможность образования слоистых структур, являются форма темплатирующего органического катиона и количество водородных связей, которое он может формировать с неорганическим каркасом.

#### **Литература**

1. D.O. Charkin, V.Yu. Grishaev, M.R. Markovski, D.O. Nekrasova, O.I. Siidra. Influence of the alkali cation size on the  $Cu^{2+}$  coordination environments in  $(AX)[Cu(HSeO_3)_2]$  ( $A = Na, K, NH_4, Rb, Cs; X = Cl, Br$ ) layered copper hydrogen selenite halides. // *Z. Kristallogr.* 2019. В. 234. S. 739-747.
2. M.R. Markovski, D.O. Charkin, D.O. Nekrasova, O.I. Siidra. Novel layered copper hydrogen selenite nitrates: synthesis, structure, and spectroscopic properties. // *Z. Kristallogr.* 2019. В. 234. S. 749-756.





**Новые галлиды рутения  $RE_2Ru_5Ga_9$  ( $RE = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ )  
и  $RE_5Ru_8Ga_{12}$  ( $RE = Ho, Er$ )**

**Гришина Ю.А., Куренбаева Ж.М., Мурашова Е.В.**

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [grishinachemist@gmail.com](mailto:grishinachemist@gmail.com)

Кристаллическая структура  $Sm_2Ru_5Ga_9$  была описана ранее в [1]. Соединения с другими редкоземельными элементами не были изучены. В области с большим содержанием галлия для соединений состава  $RE_2Ru_5Ga_9$  была получена серия с  $RE = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ , а для соединений состава  $RE_5Ru_8Ga_{12}$  с  $RE = Ho, Er$ . Все соединения серии  $RE_2Ru_5Ga_9$  кристаллизуются в структурном типе  $Sm_2Ru_5Ga_9$  с тетрагональной ячейкой, пр. гр.  $I4/mmm$ ; все соединения серии  $RE_5Ru_8Ga_{12}$  являются производными от  $Sc_5Re_8Si_{12}$  [2] и кристаллизуются в ромбической пр. гр.  $Fmm2$ . Параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные параметры полученных рядов

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$Sm_2Ru_5Ga_9$	6.164(2)	6.164	13.494(8)	512.7(3)
$Gd_2Ru_5Ga_9$	6.1531(8)	6.1531	13.446(3)	509.05(12)
$Tb_2Ru_5Ga_9$	6.1351(16)	6.1351	13.450(7)	506.2(3)
$Dy_2Ru_5Ga_9$	6.1356(11)	6.1356	13.429(3)	505.5(2)
$Ho_2Ru_5Ga_9$	6.1261(3)	6.1261	13.3859(11)	502.36(3)
$Er_2Ru_5Ga_9$	6.1200(8)	6.1200	13.365(3)	500.59(10)
$Ho_5Ru_8Ga_{12}$	15.322(2)	20.019(3)	5.4725(8)	1679.7(4)
$Er_5Ru_8Ga_{12}$	15.3167(14)	20.0036(2)	5.4463(5)	1674.81(2)

Для получения новых интерметаллидов были использованы металлы высокой чистоты (более 99.8 ат.%), взятые в стехиометрических соотношениях. Плавление производилось в электрической дуге в инертной атмосфере с последующим отжигом при 600–700 °С в течение 30 сут.

В полностью упорядоченной элементарной ячейке  $Dy_2Ru_5Ga_9$  имеются три кристаллографических позиции для Ru (Ru1 2b, Ru2 4d, Ru3 4e), две - для Ga (Ga1 16m, Ga2 2a) и одна - для Dy (4c). Структура  $RE_2Ru_5Ga_9$  может быть представлена в виде упаковки искаженных кубов типа CsCl. Кубы с атомами Ga1 в вершинах и атомами Dy, Ru или Ga2 в центре уложены в два типа слоев, перпендикулярных оси четвертого порядка. Слой первого типа состоит из кубов  $Dy[Ga1]_8$ ,  $Ga2[Ga1]_8$ ,  $Ru1[Ga1]_8$ , контактирующих друг с другом общими боковыми прямоугольными гранями. Центральные атомы соседних кубов являются дополнительными вершинами координационных многогранников соседей. Второй слой содержит кубы  $Ru2[Ga1]_8$ ,  $Ru3[Ga1]_8$ , соприкасающиеся друг с другом общими боковыми прямоугольными гранями. С первым слоем все кубы  $Ru[Ga1]_8$  соединены общими основаниями. Структура  $RE_2Ru_5Ga_9$  имеет много общего со структурами  $HoCoGa_5$  и  $CeRuGe_5$  [3].

Структура  $Ho_5Ru_8Ga_{12}$  является трехмерным каркасом, образованным атомами Ru и Ga. Межатомные расстояния Ru-Ga в каркасе находятся в диапазоне 2.537–2.763 Å. Атомы гольмия расположены в пустотах каркаса. Прототипом структуры  $Ho_5Ru_8Ga_{12}$  является  $Sc_5Re_8Si_{12}$  с аналогичным структурным типом, но другой пространственной группой. Структура  $Sc_5Re_8Si_{12}$ , в свою очередь, связана со структурами  $Sc_3Re_2Si_4$  и  $Hf_2Ru_3Si_4$  [2].

### Литература

1. M. Schlüter and W. Jeitschko // Z. Kristallogr. NCS 217. 2002. P. 27-28.
2. B. Chabot, E. Parthe // Acta Crystallogr. Section C 43. 1987. P. 1665-1668.
3. E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Gribanov, D. Kaczorowski // J. Alloys Comp. 701. 2017. P. 626-634.



**Синтез и исследование моноионных магнитов со структурой апатита****Груздев А.С., Карнов М.А., Зыкин М.А., Васильев А.В., Казин П.Е.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [to\\_alexus@mail.ru](mailto:to_alexus@mail.ru)*

Современное развитие информационных технологий требует существенного увеличения быстродействия и ёмкости устройств обработки информации, что реализуется, в том числе, путем перехода к молекулярной электронике, спинтронике и квантовым компьютерам. В этом плане большие перспективы связывают с развитием области моноионных магнитов, способных содержать бит информации в отдельной молекуле и даже в отдельном ионе или атоме металла. С момента открытия первого комплекса марганца в 1993 году энергетический барьер перемагничивания вырос в сотни раз до  $1500 \text{ см}^{-1}$ , а температура блокировки намагниченности достигла  $80 \text{ К}$  [2].

Настоящая работа развивает направление, связанное с созданием магнитных центров на основе ионов f-металлов в кристаллической матрице неорганического соединения. Преимущество таких материалов – их более высокая термическая и химическая стойкость по сравнению с МОС. В образце кальциевого апатита, легированного оксидом диспрозия, значение энергии перемагничивания выше  $1000 \text{ см}^{-1}$ , что сравнимо с мировым рекордом для МОС. Полученное значение можно дополнительно увеличить частичным замещением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на более крупные ионы  $\text{Sr}^{2+}$ .

Для легирования апатита диспрозием предварительно были синтезированы твердофазным методом следующие образцы:

SBD 00 -  $\text{Sr}_5\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , SBD 01 -  $\text{Sr}_{5,0985}\text{Ba}_{5,0985}\text{Dy}_{0,103}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0,103}(\text{OH})_{2,497}$ ,SBD 05 –  $\text{Sr}_{4,8925}\text{Ba}_{4,8925}\text{Dy}_{0,515}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0,515}(\text{OH})_{2,085}$ 

Легирование прекурсоров проводили методом пропитки нитратом диспрозия и последующим ступенчатым отжигом.

В рамках работы были достигнуты следующие результаты:

1) Была получена чистая фаза смешанного апатита как в чистом виде, так и легированная диспрозием, согласно данным РФА;

2) Ниже температуры блокировки в был обнаружен магнитный гистерезис.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00238.*

**Литература**

1. Zykin, M.A., Kazin, P.E., Jansen, M. // Chemistry - A European Journal. 2020. Vol.26(41). P. 8834–8844.
2. Guo, F.S., Day, B.M., Chen, Y.C., Tong, M.L., Mansikkamäki, A., Layfield, R.A. // Science. 2018. Vol. 362(6421). P. 1400–1403.
3. Narasaraju T., Phebe D. // Journal of Materials Science. 1996. Vol. 31. P. 1-21.



## Комплексы титана (IV) с алифатическими феноксииминными лигандами в реакции полимеризации этилена

Давыдов Д.А.<sup>1</sup>, Магомедов К.Ф.<sup>1</sup>, Тускаев В.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия.

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

Феноксииминные комплексы титана (IV) являются одной из наиболее изученных групп пост-металлоценовых катализаторов реакции полимеризации олефинов. С их помощью в качестве продукта возможно получение полимеров с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением [1]. Во многих прошлых работах на иминном азоте лигандов данного типа находился ароматический цикл. Было замечено, что введение атомов фтора в фенилиминный фрагмент лиганда приводит к увеличению молекулярного веса полимера и сужению молекулярно-массового распределения. Природу такого эффекта можно объяснить формированием слабых нековалентных взаимодействий между атомами фтора лиганда и атомами водорода растущей полимерной цепи, что приводит к стабилизации работающей каталитической частицы. Недостатком феноксииминных комплексов титана (IV) является потребность в использовании дорогостоящих сокатализаторов – алкилалюмоксанов и перфторфенилборатов.

В данной работе синтезировали дихлоридные и диалкоксидные комплексы титана (IV) с фторированными и нефторированными алифатическими феноксииминными лигандами и изучили их каталитическую активность в реакции полимеризации этилена в присутствии метилалюмоксана и более доступных Al/Mg сокатализаторов состава  $\{Alk_nAlCl_{3-n} + Bu_2Mg\}$ . Полученные комплексы исследованы методами <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-ЯМР и РСА.

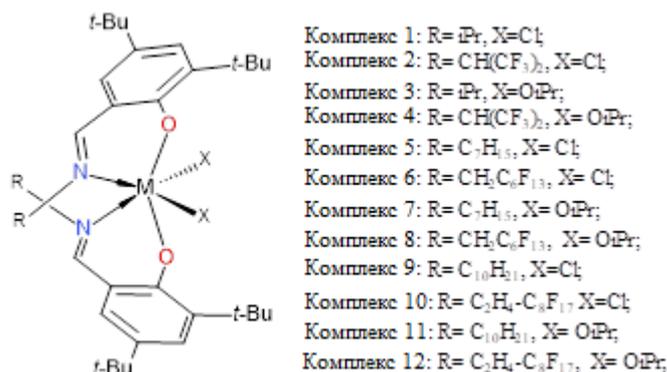


Рис. 1. Структура синтезированных феноксииминных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-00578. ЯМР анализ соединений проводили в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

### Литература

1. Svetlana Ch. Gagieva, Kasim F. Magomedov, Vladislav A. Tuskaev, Vyacheslav S. Bogdanov, Dmitrii A. Kurmaev, New Titanium(IV)-Alkoxide Complexes Bearing Bidentate OO Ligand with the Camphyl Linker as Catalysts for High-Temperature Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Octene Copolymerization // *Polymers*. 2022. Vol.14. P. 4397-4411.

## Синтез и структурное разнообразие

## триметилтриазациклогексановых комплексов лантанидов

Дегтярева С. С.<sup>1,2</sup>, Бардонов Д. А.<sup>1,2</sup>, Ройтерштейн Д. М.<sup>1,2</sup>, Афанасьева А.В.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, РоссияE-mail: [ssdegyareva@edu.hse.ru](mailto:ssdegyareva@edu.hse.ru)

Координационные и металлорганические соединения лантанидов широко используются в различных областях химии.

Среди таких соединений преобладают циклопентадиенильные комплексы. Из-за высокой чувствительности данных соединений к воздуху и влаге их применение затруднено. Известно о применении хлоридов лантанидов в качестве катализаторов различных процессов органического синтеза, однако хлориды РЗЭ плохо растворимы в органических растворителях.

В данной работе мы впервые синтезировали и исследовали строение комплексов хлоридов РЗЭ с триметилтриазациклогексановым лигандом. Данные комплексы отличаются высокой растворимостью в большинстве органических растворителей, включая углеводороды (толуол, бензол). Мы обнаружили большое разнообразие структур комплексов хлоридов РЗЭ с различным ионным радиусом и разным соотношением металл-лиганд.

Мы установили, что хлориды лантанидов начала ряда образуют с триметилтриазациклогексаном структуры сэндвичевого типа (1), лантаниды же конца ряда (Ho-Lu) кристаллизуются в виде ионной пары (2). В ходе реакции хлорида иттрия с триметилтриазациклогексаном в отношении 1 к 1 была получена смесь продуктов (3а и 3б). Реакция хлоридов Sm и Tb с триметилтриазациклогексаном приводит к образованию биядерных комплексов (4). Полученные комплексы Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho демонстрируют люминесценцию в видимой области.

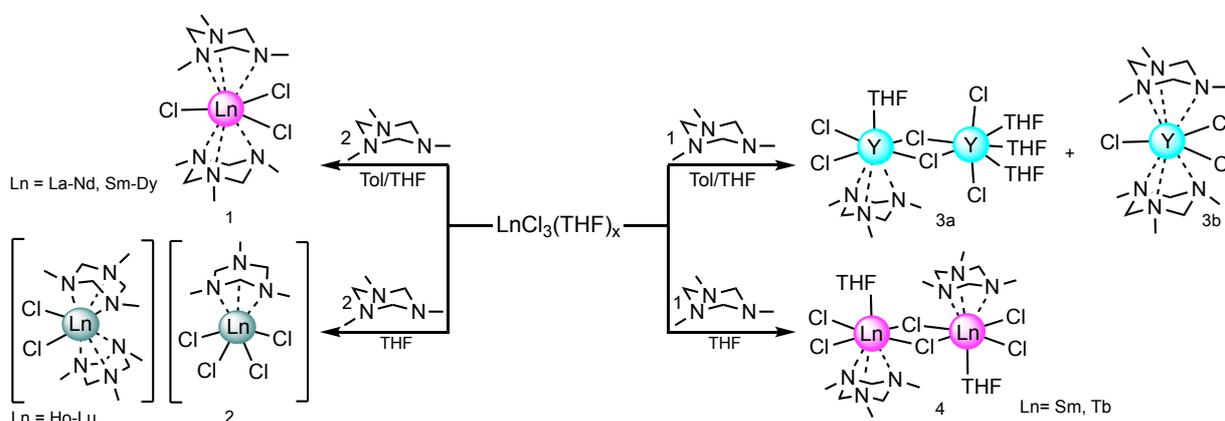


Схема 1. Синтез триметилтриазациклогексановых комплексов лантанидов

Работа выполнена в 2023 г. в рамках гранта РФФ № 22-13-00312.



### Кристаллохимические и магнитные свойства ряда твердых растворов $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{--Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Денищенко А.Д.<sup>1,2</sup>, Бушева Е.В.<sup>1</sup>, Шабунина Г.Г.<sup>1</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратура

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория магнитных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Университет науки и технологий МИСИС, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Москва, Россия.

Email: [artem.denishenko@yandex.ru](mailto:artem.denishenko@yandex.ru)

Интерес к исследованию хромхалькогенидных шпинелей на основе  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  связан с их уникальными магнитооптическими свойствами.  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  – это ферримагнитный полупроводник с  $T_C = 225$  К, для которого наблюдаются гигантские магнитооптические эффекты, Керра и Фарадея [1]. Материал с такими свойствами имеет потенциал для применения в магнитооптике в качестве оптического затвора.  $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$  – это полупроводник, который имеет упорядоченные структурные вакансии, вследствие чего его симметрия  $F\bar{4}3m$ . С магнитной точки зрения  $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$  – является парамагнетиком с переходом в спинстеклятое состояние при температуре «замерзания»  $T_f = 4.5$  К [2].

Керамические образцы твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Ga}_{(2/3-2/3x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$  при  $x = 0.1\text{--}0.9$  (шаг 0.1) получены методом твердофазных реакций. Проведены прецизионные исследования магнитного поведения с целью выявления магнитных фазовых переходов.

Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, и определены параметры решетки для всего ряда. В ходе изучения рентгенограмм было установлено, что ряд твердых растворов  $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{--Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$  является квазинепрерывным. Также в рассматриваемом ряду выявлен концентрационный переход из симметрии  $F\bar{4}3m$  в симметрию  $Fd\bar{3}m$  при концентрации  $x = 0.6$ . В системе выявлено отрицательное отклонение от закона Vegard.

Установлено, что системы с  $x = 0.1\text{--}0.3$  имеют переход, характерный для спиновых стекол, а системы с  $x = 0.4\text{--}0.9$  имеют фазовый переход парамагнетик – ферримагнетик в диапазоне температур 210–220 К. Построены зависимости коэрцитивной силы и температур фазовых переходов от концентрации Co в твердых растворах, а также построена магнитная фазовая диаграмма для системы  $\text{Co}_x\text{Ga}_{(2/3-2/3x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

Таким образом на основании проделанной работы выявлена граничная концентрация Co ( $x \sim 0.3$ ), при которой происходит резкое изменение магнитных свойств полученных образцов. Температуры обнаруженных фазовых переходов позволяют определить рабочий диапазон возможных магнитооптических устройств на основе полученного ряда твердых растворов.

#### Литература

1. K. Dey, A. Indra, A. Karmakar, S. Giri. Multicaloric effect in multiferroic sulpho spinel  $\text{MCr}_2\text{S}_4$  (M = Fe & Co) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 498. P. 166090.
2. Титов В.В., Кеслер Я.А., Гордеев И.В., Ступников В. А. Кристаллохимические свойства  $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  и твердых растворов на его основе // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. №11. С. 1799 – 1803.





**Сенсорные свойства нанокристаллического SnO<sub>2</sub>,  
синтезированного пероксидным методом**  
*Добровольский А.А.<sup>1</sup>, Михайлов А.А.<sup>2</sup>, Платонов В.Б.<sup>1</sup>,  
Румянцева М.Н.<sup>1</sup>, Приходченко П.В.<sup>2</sup>*

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук  
имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

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

Пероксидный метод синтеза оксидов металлов - новый способ получения полупроводниковых наноматериалов с помощью водно-пероксидных растворов пероксокомплексов. В результате их осаждения и последующего разложения при термической обработке получают нанокристаллические оксиды с комплексом физико-химических характеристик, оптимальных для использования в газовых сенсорах.

В данном исследовании получили золь пероксидного прекурсора на основе пероксостанната аммония согласно предыдущей работе [1]. В результате осаждения из водного раствора в атмосфере аммиака, с дальнейшим отжигом (400 °С, 2 ч) синтезировали порошок нанокристаллического SnO<sub>2</sub>. При осаждении прекурсора на поверхности оксида графена под действием аммиака [1] с последующим прокаливанием полученного материала на воздухе и в атмосфере аргона (500 °С, 2 ч), получили образцы двумерного SnO<sub>2</sub>, сохраняющего листовую структуру оксида графена. Удельная площадь поверхности полученных пероксидным методом материалов составила 70–80 м<sup>2</sup>/г. Порошки SnO<sub>2</sub> диспергировали в α-терпинеоле, после чего наносили на рабочую поверхность сенсоров в виде пасты. В дальнейшем чипы выдерживали при 80 °С в течение 24 ч, после чего еще 24 ч нагревали при температуре 400 °С. В качестве материала сравнения использовали SnO<sub>2</sub> с близкой удельной площадью поверхности (~ 110 м<sup>2</sup>/г), полученный прокаливанием в течение 24 ч при 300 °С α-H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, осажденной водным раствором аммиака из SnCl<sub>4</sub>.

Сенсорные свойства синтезированных материалов исследовали по отношению к CO (20 ppm) и NH<sub>3</sub> (20 ppm) в температурном диапазоне 90–300 °С, а также к NO (4 ppm) и NO<sub>2</sub> (1 ppm) в интервале температур от 50–300 °С методом *in situ* измерения электропроводности. Максимальные значения сенсорного отклика по отношению к CO для материалов, полученных без использования оксида графена, соответствовали температуре 240 °С. При этом SnO<sub>2</sub>, синтезированный пероксидным методом, показывал более высокие значения сенсорного отклика по сравнению с образцом сравнения для всех температур. Материалы, полученные с использованием оксида графена, напротив, практически не меняли сопротивление при воздействии CO. При высоких температурах измерений (свыше 200 °С) в присутствии NO и NO<sub>2</sub> электрическое сопротивление SnO<sub>2</sub> уменьшается, что отвечает отклику полупроводников n-типа проводимости на газы-восстановители. При понижении температуры до 200 °С тип отклика меняется на характерный для детектирования газов-окислителей: сопротивление SnO<sub>2</sub> при введении оксидов азота повышается. Сенсоры на основе материалов, полученных пероксидным методом (в том числе с листовой структурой), при этих температурах показывали значительно большие величины сенсорного сигнала по сравнению с образцом сравнения.

#### Литература

1. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Edison E., Srinivasan M., Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Ovadia L. Green Synthesis of a Nanocrystalline Tin Disulfide-Reduced Graphene Oxide Anode from Ammonium Peroxostannate: a Highly Stable Sodium-Ion Battery Anode // ACS Sustain. Chem. & Eng. 2020 Vol. 8. P. 5485-5494.





**Изучение электрохимических характеристик планарного ТОТЭ при варьировании условий формирования катода на основе  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$**

*Добровольский Ю.О.<sup>1</sup>, Лысков Н.В.<sup>2</sup>, Мазо Г.Н.<sup>1</sup>*

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [iurii.dobrovolskii@chemistry.msu.ru](mailto:iurii.dobrovolskii@chemistry.msu.ru)*

В настоящее время актуальной задачей в области альтернативных источников генерации энергии является создание эффективных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в интервале средних температур 600-800°C. Однако в этих условиях ухудшается кинетика окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах таких устройств, что приводит к снижению мощностных характеристик. Для решения этой проблемы требуется использование эффективных катодных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью в интервале средних температур, а также оптимизация условий формирования катода.

В качестве перспективного катодного материала ТОТЭ в настоящей работе был рассмотрен сложный оксид  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (PCO). Для исследования влияния способа формирования катода на электрохимические характеристики топливного элемента были приготовлены топливные ячейки электролит-несущей конструкции состава Ni-YSZ/YSZ/GDC/катод. Нанесение катодного слоя осуществляли методом трафаретной печати при варьировании толщины, пористости и состава слоя. Исследование электрохимических характеристик тестовых ячеек проводили в керамической измерительной ячейке Probostat (NorECs AS, Норвегия) в интервале температур 650-900°C. В качестве топлива использовалась увлажненная (3 об.%) азотно-водородная смесь, окислителем являлась азотно-кислородная смесь, имитирующая воздух.

Результаты исследования мощностных характеристик топливных ячеек с катодами на основе PCO показали, что оптимальной толщиной катодного слоя, позволяющей достичь максимума электрохимической производительности, является 40–50 мкм. Достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см<sup>2</sup> при 850 °С. Вместе с тем переход от однофазного катода к композитному PCO-GDC (60/40 масс.%) обеспечивает увеличение удельной мощности до ~130 мВт/см<sup>2</sup> при 850 °С, при этом динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется по сравнению с однофазным катодом.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 23-19-00506.*



## Изучение *trans-iso* изомеризации димерного кластерного аниона бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ Донцова О.С.<sup>1</sup>, Мартынов Л.Ю.<sup>1</sup>, Матвеев Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Авдеева В.В.<sup>2</sup>, Привалов В.И.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: [olgadoncovasp@gmail.com](mailto:olgadoncovasp@gmail.com)

Известно, что мягкое окисление *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  под действием солей церия(IV) или железа(III) приводит к образованию димерного кластерного аниона  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$  [1, 2]. Под действием УФ-облучения анион  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$  подвергается изомеризации и переходит в *изо*-изомер  $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ , а при нагревании процесс протекает в обратном направлении [3] (рис. 1, а).

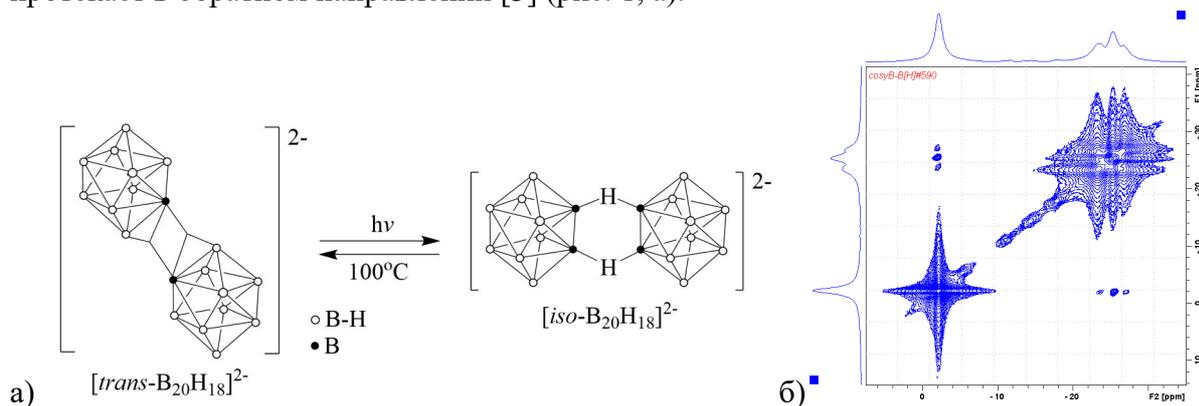


Рис. 1. *trans-iso* изомеризация аниона  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  (а); 2D COSY  $^{11}B$  ЯМР-спектр  $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  (б)

В настоящей работе методом  $^{11}B$  ЯМР-спектроскопии в динамике изучен процесс обратимой изомеризации  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \leftrightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  на примере соли  $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$ . Исследованы во времени как перегруппировка аниона  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$  в  $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  под действием УФ-облучения, так и обратный процесс, протекающий при нагревании. Протекание обратимой изомеризации изучено также методом  $^{11}B$  2D COSY ЯМР-спектроскопии (рис. 1, б).

Полученные данные ЯМР-спектроскопии позволяют предполагать в процессе изомеризации  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  образование переходного состояния, которое, по-видимому, представляет собой анион  $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  с различной длиной связей BHB. Авторами будет продолжено изучение данного состояния, в том числе методами квантово-химических расчетов.

### Литература

- Hawthorne, M. F., Pilling, R. L., Stokely, P. F., Garrett, P. M. The Isolation and Characterization of  $B_{20}H_{19}^{-3}$  and  $B_{20}H_{18}^{-4}$  Ions // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. P. 3704–3705.
- Curtis, Z. B., Young, R., Dickerson, C., Kaczmarczyk, A. By-products of the oxidative coupling of decahydrodecaborate(2-),  $B_{10}H_{10}^{2-}$  // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. P. 1760–1763.
- Hawthorne, M.F.; Pilling, R.L. Photoisomerization of the  $B_{20}H_{18}^{2-}$  Ion // J. Am. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. P. 3873–3874.

**Синтез и высокотемпературные свойства нового оксида  $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$** **Досаев В.А., Истомин С.Я.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [vladikosins@gmail.com](mailto:vladikosins@gmail.com)*

В настоящее время актуальна задача совершенствования методов электрохимической генерации энергии. Одним из способов ее решения стали топливные элементы, в частности, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В последнее время все больший интерес вызывают так называемые протон-проводящие ТОТЭ, в которых в качестве электролита выступает твердый оксид с высокотемпературной протонной проводимостью. К таким материалам относятся допированные оксиды на основе  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а также их аналоги [1]. Преимущество таких ТОТЭ заключается в их более низкой рабочей температуре (600–800 °С против 800–1000 °С), а также в том, что вода в них образуется на стороне катода, благодаря чему водородное топливо не разбавляется парами воды. В настоящей работе нами был впервые получен и изучен новый сложный оксид  $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$  со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера.

Синтез образцов  $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$  проводили при высокой температуре 1300 °С, 96 часов с использованием в качестве исходных веществ карбоната стронция и оксидов ниобия и индия с промежуточным отжигом при 900 °С, 24 часа. В качестве методов исследования использовали рентгенофазовый анализ (РФА), дилатометрию и измерение высокотемпературной электропроводности в сухой и влажной атмосфере.

Из данных рентгенофазового анализа образца  $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$ , следует, что нами была получена новая фаза со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.737(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.760(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.741(3) \text{ \AA}$ . Показано, что в данной фазе происходит упорядочение катионов  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  по В-позициям в кристаллической структуре. Кроме того, с целью создания материалов с высокотемпературной протонной проводимостью на основе этой фазы, нами был получен твердый раствор замещения -  $\text{Sr}_3\text{InNb}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{6.95}(\text{OH})_{0.05}$ . В работе обсуждается высокотемпературная проводимость данных фаз, а также термомеханические свойства.

**Литература**

1. A.V. Kasyanova, A.O. Rudenko, Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev. Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures // Membranes and Membrane Technologies. 2021. Vol. 3, No. 2. P. 73–97.



**Влияние доксорубина на люминесцентные свойства квантовых точек AgInS/ZnS****Душанькова А.В., Оломская В.В., Пономарева Т.С., Горячева О.А., Горячева И.Ю.**

Студент, 4 курс бакалавриат

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет**имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*E-mail: [arina.dushankova@mail.ru](mailto:arina.dushankova@mail.ru)

Доксорубин представляет собой противоопухолевый препарат на основе антрахинона, который широко используется в клинической медицине для лечения рака молочных желез, лимфомы, гемобластозы, рака легкого и др. онкологических заболеваний [1]. Обладает рядом побочных действий на кожу и подкожные ткани, системы кроветворения, иммунную, нервную, сердечно-сосудистую, пищеварительную, мочевыводящую и репродуктивную системы, а также может являться причиной развития вторичных инфекций; часто – сепсиса. В связи с этим необходимо развитие инструментов контроля вводимой пациенту концентрации доксорубина. Среди разнообразных доступных аналитических средств, флуоресцентная спектроскопия обладает преимуществами простых операционных процедур, в первую очередь высокой чувствительностью и быстрым откликом по сравнению с другими методами [2].

В качестве аналитического сенсора мы используем коллоидные квантовые точки состава AgInS/ZnS. Тройные квантовые точки были получены методом водного синтеза путем нагревания коллоидной смеси при температуре кипения растворителя. Для повышения стабильности и квантового выхода (КВ) фотолюминесценции в водной среде в качестве поверхностного лиганда использовали меркаптопропионовую кислоту (МПК) [3]. Разделение на фракции, позволило получить коллоидные растворы квантовых точек разного размера, и, следовательно, с различным диапазоном фотолюминесценции от 560 до 640 нм.

Квантовые точки являются компонентом аналитической системы для детектирования остаточного количества антибиотика в биологических жидкостях. Презентуемый метод основан на эффективности тушения флуоресценции фракций КТ под действием тушителя – доксорубина

*Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10046).*

**Литература**

1. S.A.R. Alavi-Tabari, M.A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh. Simultaneous determination of doxorubicin and dasatinib as two breast anticancer drugs uses an amplified sensor with ionic liquid and ZnO nanoparticle// *Electroanal. Chem.* 2018 Vol. 811. P. 285–295.
2. Algar, W. R., Stewart, M. H., Scott, A. M., Moon, W. J., Medintz, I. L. Quantum dots as platforms for charge transfer-based biosensing: challenges and opportunities// *Journal of Materials Chemistry B.* 2014. Vol. 2. P. 7816-7827.
3. Raevskaya, A.; Lesnyak, V.; Haubold, D.; Dzhagan, V.; Stroyuk, O.; Gaponik, N.; Zahn, D. R. T.; Eychmüller, A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS Quantum Dots// *Journal of Physical Chemistry.* 2017. Vol. 121. P. 9032–9042.



## Эффект разгорания фосфоресценции комплексов платины(II), вызванный их агрегацией в полимерных мицеллах Жарская Н.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st087745@student.spbu.ru](mailto:st087745@student.spbu.ru)

Перспективным подходом к получению люминесцентных биосенсоров является использование преимуществ генерации излучения металлоорганических комплексов в ближней ИК области спектра, вызванной их агрегацией. Циклометаллированные плоско-квадратные комплексы платины(II) структурного типа  $[Pt(C^*N^*N^*C^*)]$ , способные к эффективным межмолекулярным взаимодействиям, проявляют ярко выраженный эффект разгорания фосфоресценции, вызванный их агрегацией при инкапсулировании в полимерный наноноситель – мицеллы на основе амфифильного блок-сополимера капролактона и этиленгликоля (PCL-*b*-PEG), которые дополнительно стабилизируют агрегированные комплексы в водной фазе [1].

В настоящей работе была получена серия мицелл на основе PCL-*b*-PEG, содержащих фосфоресцентные комплексы  $[Pt(C^*N^*N^*C^*)]$  (PtX) (см. Рис. 1); исследованы фотофизические свойства полученных наночастиц. Системы с комплексами Pt1, Pt2 и Pt4, обладающими наименьшим искажением плоско-квадратной структуры, продемонстрировали разгорание люминесценции в ближней ИК области за счет агрегации люминофора в ядрах полимерных мицелл.

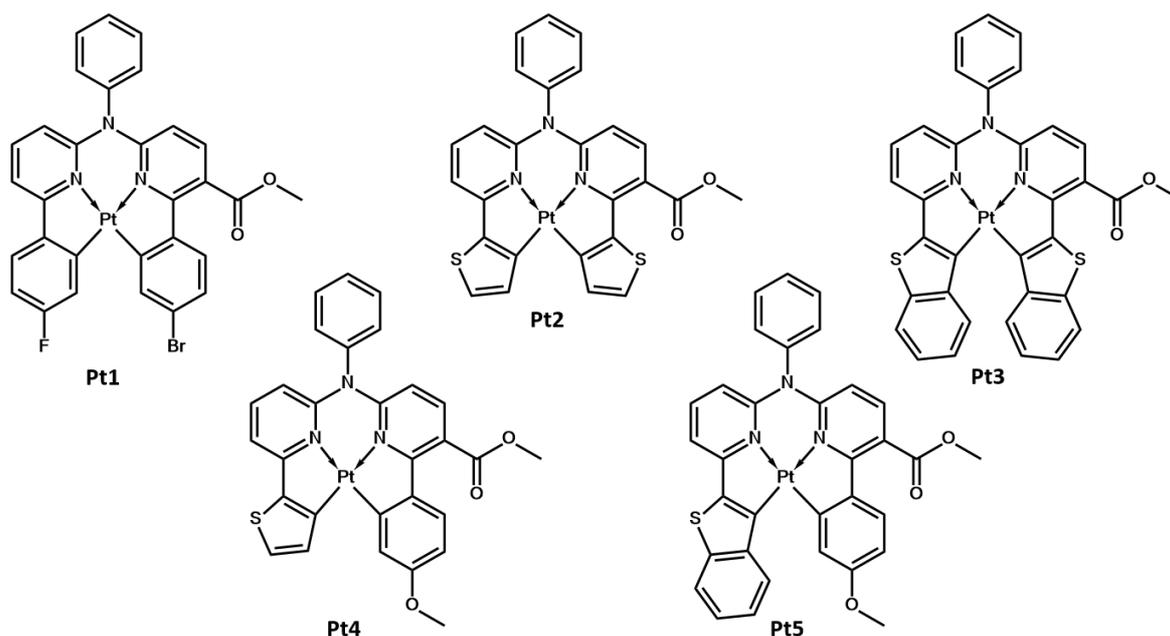


Рис. 1. Химические структуры комплексов PtX (X = 1–5)

Работа поддержана грантами РФФИ-MOST №20-53-S52001 и РФФ №23-13-00259. Автор благодарен научным руководителям: к.х.н. Соломатиной А.И., к.х.н. Челушкину П.С.; Научному парку СПбГУ: РЦ магнитно-резонансных (МРМИ), Оптических и лазерных методов исследования (ОЛМИВ), Методов анализа состава вещества (МАСВ) и Диагностики функциональных материалов (ДФММФН).

### Литература

- Zharskaia, N.A. et al. Aggregation-Induced Ignition of Near-Infrared Phosphorescence of Non-Symmetric  $[Pt(C^*N^*N^*C^*)]$  Complex in Poly(caprolactone)-based Block Copolymer Micelles: Evaluating the Alternative Design of Near-Infrared Oxygen Biosensors // Biosensors. 2022. Vol. 12, 695.



**Анизотропные наночастицы золота: синтез и свойства**  
**Заикин А.С., Звонова А.А., Большакова А.В., Аржакова О.В.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [alekseyyzaikin@yandex.ru](mailto:alekseyyzaikin@yandex.ru)*

В настоящее время большой интерес исследователей вызывают наночастицы золота с ярко выраженной анизотропией (наностержни), что связано с их необычными электронными, оптическими и каталитическими свойствами, проявление которых в значительной степени определяется формой и размерами наночастиц. Возможность тонкой контролируемой настройки этих характеристик обуславливает применения золотых наночастиц при решении широкого круга прикладных задач биомедицины и наноплазмоники.

Существует два эффективных подхода к получению анизотропных наночастиц золота в растворах: затравочный и беззатравочный (или одностадийный) методы. Затравочный метод включает в себя внесение в реакционную систему предварительно синтезированных затравочных частиц золота и постепенное формирование анизотропных наностержней в мицеллах катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) – цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ). В данной работе при синтезе наностержней золота с использованием беззатравочного метода проводили последовательное введение в содержащую ПАВ реакционную систему слабого и сильного восстановителей (гидрохинона и боргидрида натрия соответственно). В этом случае образование зародышевых частиц и их рост в продольном направлении с формированием наностержней происходят в одном сосуде. Установлено, что использование ЦТАБ и его аналогов приводит к образованию золотых наностержней. Проведен анализ влияния длины алкильной цепи бромидов алкилтриметиламмония на морфологию золотых наночастиц при беззатравочном синтезе.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и абсорбционной спектроскопии исследованы структура и свойства синтезированных наностержней золота. Показано, что проведение синтеза наностержней золота в контролируемом режиме при варьировании содержания ПАВ позволяет получать золотые наностержни с большим осевым соотношением (отношение длины к ширине).





## Синтез и исследование анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов на основе смешанного фосфата натрия и ниобия-хрома Зайцева В.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [vall.eq428@gmail.com](mailto:vall.eq428@gmail.com)

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) исследуются как потенциальная альтернатива литий-ионным аккумуляторам, которые сейчас широко используются в портативной электронике и электромобилях. Одной из ключевых задач при разработке НИА является поиск материалов, способных к многоэлектронным процессам при стабильной работе в течение многих циклов заряда-разряда. В связи с этим в последние годы все большее внимание привлекают материалы со структурой NASICON ( $A_xB_2(PO_4)_3$ ) благодаря их способности к обратимой (де)интеркаляции до трех А-катионов на формульную единицу, а также высоким коэффициентам диффузии ионов натрия, термической стабильности и устойчивости структурного каркаса. Согласно литературным данным [1], ниобий в качестве В-катиона в структуре NASICON при циклировании в натриевой ячейке способен к обратимому двухэлектронному переходу ( $Nb^{+5}/Nb^{+3}$ ), который протекает при низких потенциалах. Для реализации трехэлектронного процесса в качестве второго В-катиона в настоящей работе выбрали хром, т.к. соответствующий переход  $Cr^{+3}/Cr^{+2}$ , согласно литературным данным [2], также находится в области низких потенциалов. Кроме того, важным преимуществом хрома является устойчивость его степени окисления +3, что позволяет проводить отжиг образцов на воздухе. Это заметно упрощает и удешевляет синтез, что важно с точки зрения перспектив масштабирования процесса получения материала.

Цель данной работы – синтез анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов на основе смешанного фосфата натрия и ниобия-хрома и их структурное и электрохимическое исследование.

В результате оптимизации условий синтеза с использованием золь-гель метода Печини были получены однофазные образцы, которые были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции с последующим уточнением структуры методом Ритвельда. Параметры элементарной ячейки синтезированного соединения:  $a = 8.557(2)$  Å,  $c = 22.033(3)$  Å,  $V = 1397.3(5)$  Å<sup>3</sup> (пр. гр.  $R-3c$ ) хорошо согласуются со значениями, приведенными в литературе [3].

Катионный состав соединения подтвердили при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. По данным сканирующей электронной микроскопии, в образцах присутствуют частицы размером 200–500 нм. Для создания углеродного покрытия с целью увеличения электропроводности материала полученный фосфат смешивали с полиакрилонитрилом и кратковременно отжигали в токе аргона. По данным циклической вольтамперометрии, материал демонстрирует электрохимическую активность в диапазоне потенциалов 1.1–2.4 В, что соответствует протеканию нескольких редокс-процессов. Структурные трансформации при (де)интеркаляции натрия были дополнительно изучены при помощи рентгеновской дифракции в режимах *ex situ* и *operando*.

### Литература

1. Znaidi L., Launay S., Quarton M. Crystal chemistry and electrical properties of  $Na_{1+x}ScNb(PO_4)_3$  phases // Solid State Ionics. 1997. V. 93. №. 3-4. P. 273-277.
2. Kumar S., Prakash R., Singh P. Eldfellite structured  $NaCr(SO_4)_2$ : A potential anode for Rechargeable Na-ion and Li-ion batteries // Dalton Trans. 2022 Vol. 51. P. 11823-11833.
3. Rangan K., Gopalakrishnan J.  $AM^VM^{III}(PO_4)_3$ : New Mixed-Metal Phosphates Having NASICON and Related Structures // Inorg. Chem. 1995. V.34. P.1969-1972.



**Сложные бромиды в тройной системе CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub>****Иброхимов М.М., Юлдошев Дж.З., Камиллов Р.Х.**

Студент, 1 курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, РоссияE-mail: [ibrohimov-00@bk.ru](mailto:ibrohimov-00@bk.ru)

Материалы со структурой перовскита вызвали огромный интерес в фотоэлектрических приложениях, достигая эффективности преобразования энергии 25.8 % [1]. Помимо применения в качестве активного слоя в солнечных элементах, материалы из перовскита используются для производства светодиодов, датчиков, фотопроводников и других электрохимических применений. Галогенидные двойные перовскиты имеют общую химическую формулу  $A_2B^+B^{3+}X_6$  и привлекают внимание благодаря удачному сочетанию оптических и электрических свойств [2].

Не смотря на большое количество предсказанных составов с удивительными свойствами, в настоящее время экспериментально синтезированы лишь незначительное число двойных перовскитов. Также интерес представляет в том числе состав  $Cs_2CuSbBr_6$ , который ранее не был синтезирован, изучен только теоретически, и имеет ширину запрещенной зоны 1.6 эВ.[3]. **Целью научно-исследовательской работы** является уточнение фазовых равновесий в тройной системе CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub>, а также изучение условий формирования фазы  $Cs_2CuSbBr_6$  и исследование её оптических свойств.

Был проведен ампульный синтез образцов теоретического состава  $Cs_2CuSbBr_6$ . Образцы синтезировали при варьировании температур отжига в интервале от 200 до 650 °С, а время отжига составляло 12 ч.

Образцы, полученные ампульным методом в интервале температур (200–650 °С), исследовали методом рентгенофазового анализа. По результатам РФА образцов теоретического состава  $Cs_2CuSbBr_6$  содержат бромантимоната (III) цезия  $Cs_3Sb_2Br_9$ , а также исходные бромиды CuBr и SbBr<sub>3</sub>. Предположительно, образование фазы  $Cs_2CuSbBr_6$  затруднено в связи с большей устойчивостью фазы  $Cs_3Sb_2Br_9$  при условиях синтеза. Также полученные образцы были исследованы методами СЭМ и РСМА. По результатам РСМА видно, что в верхней части образцов, полученных температурах 300 и 500 °С преимущественно находятся фазы  $Cs_3Sb_2Br_9$ , SbBr<sub>3</sub>, а в нижней CuBr, что соответствует фазового состава по результатам РФА. Морфология образцов при изменении температуры меняется, в верхнем слое можно охарактеризовать как игольчатую или дендритную при низкой температуре и гексагонально-призматическую при 650 °С. Гексагональные призмы означают кристаллизацию структуры с осью 3го порядка (предположительно, фаза  $Cs_3Sb_2Br_9$ ).

**Литература**

1. Ghosh S., Shankar H., Kar P. Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field // Mater. Adv. Royal Society of Chemistry, 2022. № 1. P. 3742–3765.
2. Tailor N.K. et al. Lead-Free Halide Double Perovskites: Fundamentals, Challenges, and Photovoltaics Applications // Adv. Mater. Technol. 2022. Vol. 2200442. P. 1–15.
3. Volonakis G. et al. Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals // J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7, № 7. P. 1254–1259.



## Синтез и кристаллическая структура нового тройного сульфата гуанидиния – железа (II, III) и его аналога путем замещения Fe(II) на Zn

Иванов С.А.<sup>1</sup>, Горбачевская Д.А.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [simonivanov585@gmail.com](mailto:simonivanov585@gmail.com)

Катионы гуанидиния нередко являются образующим элементов нецентросимметричных структур, в частности среди сложных сульфатов, часть из которых обладает высокой нелинейно-оптической активностью.

В настоящей работе получен и структурно охарактеризован новый тройной сульфат гуанидиния – железа состава  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Черные гексагональные пластинки размером до 1 мм выросли при изотермическом испарении раствора, содержащего сульфаты гуанидиния и железа (II) в 20 % растворе серной кислоты. По всей видимости, имеет место частичное окисление  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  кислородом воздуха. Поиск изоструктурных аналогов в аналогичных условиях оказался успешным при частичной замене  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  с образованием  $(\text{CN}_3\text{H}_6)[(\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Оба соединения кристаллизуются в нецентросимметричной группе  $P6_3$  с параметрами элементарных ячеек  $a = 9.1976(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.1060(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 667.13(8) \text{ \AA}^3$  (**1**) и  $a = 9.1468(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0789(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 657.81(9) \text{ \AA}^3$  (**2**). Кристаллическая структура **1** представлена на Рис. 1.

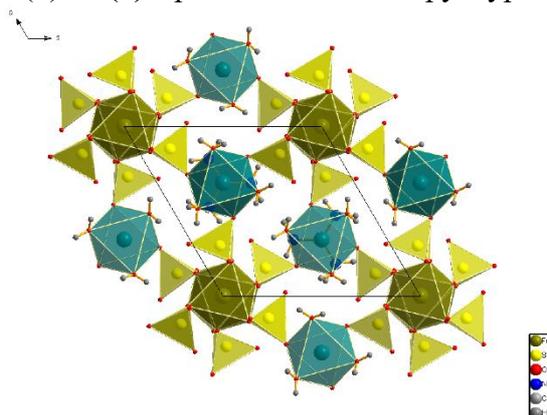


Рис.1. Структура нового тройного сульфата  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В кристаллической структуре **1** атомы железа занимают две кристаллографически независимые позиции. Обе позиции характеризуются октаэдрическим окружением из атомов кислорода, но характер этого окружения различен. Атомы железа в позиции  $2a$  окружены только атомами кислорода, входящими в состав сульфатных анионов. Расстояния Fe–O составляют  $1.974(3) \text{ \AA}$  ( $\times 3$ ) и  $2.016 \text{ \AA}$  ( $\times 3$ ), что хорошо соответствует  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Атомы железа в позиции  $2b$  окружены тремя атомами кислорода молекул воды и тремя – сульфатных групп. Расстояния Fe – O составляют  $2.118(2) \text{ \AA}$  ( $\times 3$ ) и  $2.156(3) \text{ \AA}$  ( $\times 3$ ), что хорошо соответствует  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Таким образом, в структуре полученного соединения имеется упорядочение катионов железа в разных степенях окисления, однако их присутствие в одной структуре может привести к обмену через сульфатную группу и частичному переносу заряда, чем мы объясняем интенсивную окраску нового соединения. В пользу этого предположения свидетельствует и практическое отсутствие окраски у соединения **2**, в структуре которого позиция  $2b$  преимущественно заселена катионами  $\text{Zn}^{2+}$ , для которых обменные взаимодействия невозможны.

**Комплексы галогенидов кадмия с тиосемикарбазидом****Иванова Т.В.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>,  
Нагайцев А.И.<sup>3</sup>, Белусь С.К.<sup>4</sup>, Кожухова Е.И.<sup>4</sup>**

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт Теоретической и Экспериментальной Биофизики РАН, Пуцино, Россия<sup>4</sup>НИЦ - «Курчатовский институт» - ИРЭА, Москва, РоссияE-mail: [taru-lankinen@bk.ru](mailto:taru-lankinen@bk.ru)

Соединения кадмия, несмотря на их токсичность, находят применение в различных областях, в частности, они проявляют биологическую активность путем вызова апоптоза из-за ингибирования активности протеасом [1]. Наночастицы оксида кадмия [2] и некоторые его комплексы [3] демонстрируют противоопухолевую активность. Тиосемикарбазид (Tsc, NH<sub>2</sub>-CS-NH-NH<sub>2</sub>) и его производные обладают интересными биологическими свойствами, такими как антивирусная, антиоксидантная, противораковая активности [4]. Для подробного изучения свойств комплексов хлорида и бромиды кадмия с тиосемикарбазидом нами были получены соединения, ранее не описанные в литературе.

Синтезы проводились в кипящей водно-спиртовой смеси (1:1 по объему) из прекурсоров – хлорида или бромиды кадмия и тиосемикарбазиды, взятых в мольном соотношении 1:2. Показано, что в первом случае получалось только одно соединение – [Cd(Tsc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>2</sub>] (**1**), а во втором одновременно образовывались два комплекса – бесцветные кристаллы [Cd(Tsc)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (**2**) и призматические коричневые [Cd(Tsc)(H<sub>2</sub>O)Br<sub>2</sub>] (**3**). Индивидуальность соединений была подтверждена с помощью рентгенофазового и элементного анализов. Согласно данным РСА, комплекс (**2**) является молекулярным соединением. Координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр, 4 координационных места в котором заняты двумя бидентантными лигандами Tsc (координация через атом серы и атом азота амино-группы), и двумя бромид-ионами в *цис*-положении. Комплекс (**3**), возможно, представляет собой координационный полимер с мостиковыми бромид-ионами, подобно описанному в [5]. Данные ИК-спектроскопии подтверждают координацию лиганда через атом серы и атом азота. Данные ESI-MS-спектроскопии свидетельствуют об образовании нескольких подобных фрагментов для всех трех комплексов: CdHal<sub>x</sub> (Hal = Cl (**1**), Br (**2-3**), x = 1–4) и частиц [Cd(Tsc)<sub>x</sub>Hal<sub>y</sub>] (x = 1–3, Hal = Cl (**1**), Br (**2-3**), y = 1–2). Цитотоксическую активность выделенных соединений изучали с помощью МТТ-теста на стволовых клетках пульпы зуба человека (DPSC) и клеточной линии рака молочной железы MCF-7. Показано, что цитотоксичность соединений носит дозозависимый характер для обоих типов клеток.

**Литература**

1. Zhang N., Fan Y., Huang G., et al. l-Tryptophan Schiff base cadmium(II) complexes as a new class of proteasome inhibitors and apoptosis inducers in human breast cancer cells // *Inorg Chim Acta*. 2017. Vol.466. P. 478–485.
2. Zahera M., Khan S. A., Khan I. A., et al., Cadmium oxide nanoparticles: An attractive candidate for novel therapeutic approaches // *Colloids Surf. A Physicochem Eng*. 2019.124017.
3. Karmakar T., Kuang Y., Neamati N., Baruah J.B. Cadmium complexes and cocrystals of indium complexes of benzothiazole derivatives and anticancer activities of the cadmium complexes // *Polyhedron*. 2013. Vol.54. P. 285-293.
4. Acharya P.T., Bhavsar Z.A., Jethava D.J., Patel D.B., Patel H.D. A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: Recent advances // *J Mol Struct*. 2020. 129268.
5. Wang W. S., Sutter K., Bosshard C. et al. Optical Second-Harmonic Generation in Single Crystals of Thiosemicarbazide Cadmium Bromide Hydrate (Cd(NH<sub>2</sub>NHCSNH<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O) // *Jpn J Appl Phys*.1988. Vol.27(7). P.1138–1141.



**Влияние условий синтеза на размеры перовскитных квантовых точек****Ильина Н.О., Кинев В.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [ilina.nad@yandex.ru](mailto:ilina.nad@yandex.ru)

Перовскитные квантовые точки (ПКТ) были предложены для настройки светового излучения в узком диапазоне. ПКТ обладают улучшенными оптоэлектронными свойствами. КТ перовскита характеризуются яркой и узкой фотолюминесценцией, превышающей 90 %, и обеспечивают перестраиваемый спектральный диапазон [1].

Для исследования фотофизических свойств ПКТ с различных размеров в статье [2] синтезировали ПКТ  $\text{MAPbBr}_3$  методом осаждения путем регулирования температуры растворителя на стадии осаждения. При увеличении размер ПКТ, полоса поглощения и пик флуоресценции соответственно смещаются в красную область, указывая на уменьшение ширины запрещенной зоны. Эта тенденция наблюдается для  $\text{CsPbBr}_3$  [3].

Как правило синее излучение обычно характерно для  $\text{CsPbCl}_3$  или  $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{(1-x)}$ . Но при добавлении небольшого количества органических хлоридов аммония с короткой алкильной цепью или просто использовать амин с короткой цепью при синтезе, можно получить  $\text{CsPbBr}_3$ , имеющие синее излучение [4]. Причем, чем больше доля короткого амина, тем больше сдвиг в синюю область на спектре поглощения.

В ходе экспериментальной части, мы варьировали соотношение реагентов, добавляя по 100мкл, 200мкл  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{CsPb}$ , а также заменив олеиламин на октадецен.

Спектр поглощения синих ПКТ имел два экситонных пика на 430 нм и 390 нм, что связано с разными размерами ПКТ. Пик более крупных КТ смещен в красно волновую область. Спектры флуоресценции снимались при длине волны возбуждения 370 нм. При добавлении 100 мкл  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{CsPb}$  на спектре флуоресценции наблюдалось два пика на 520 нм и 433 нм, которые соответствовали ПКТ разных размеров. При добавлении 200 мкл  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{CsPb}$  на спектре флуоресценции наблюдался один пик на 521 нм, что говорит об одномерных ПКТ, имеющие зеленое свечение.

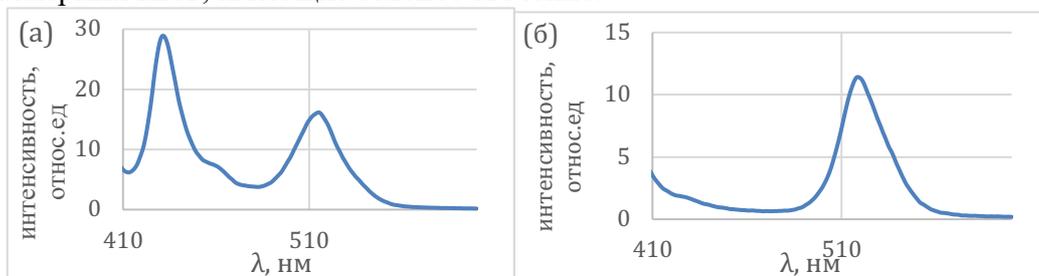


Рис.1. а — спектр флуоресценции  $\text{CsPbBr}_3$  при добавлении 100 мкл  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{CsPb}$ ,  
б — спектр флуоресценции  $\text{CsPbBr}_3$  при добавлении 200 мкл  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{CsPb}$

**Литература**

1. Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals //Science. – 2017. – V. 358. – №. 6364. – P. 745-750.
2. Kim T. et al. Elucidation of photoluminescence blinking mechanism and multiexciton dynamics in hybrid organic–inorganic perovskite quantum dots //Small. – 2019. – V. 15. – №. 33. – P. 1900355.
3. Brennan M.C. et al. Origin of the size-dependent stokes shift in  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals //Journal of the American Chemical Society. – 2017. – V. 139. – №. 35. – P. 12201-12208.
4. Luo H. et al. Ionic liquid assisted pure blue emission  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots with improved optical properties and alkyl chain regulated stability //Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 430. – P. 132790.



**Комплексы тиоцианатов меди(II) и цинка с никотинамидом:  
синтез, структура и цитотоксическая активность**  
**Каберник Н.С.<sup>1</sup>, Давыдова Г.А.<sup>2</sup>, Гребешкова Н.А.<sup>2</sup>, Бармашов А.Е.<sup>3</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Россия*

<sup>3</sup>*ФГБУ НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина Минздрава России, Москва, Россия*

*E-mail: [kabernik.nikita@yandex.ru](mailto:kabernik.nikita@yandex.ru)*

Настоящая работа посвящена получению и исследованию свойств ранее не изученных комплексных соединений тиоцианатов цинка и меди(II) с никотинамидом, перспективных для разработки новых противораковых препаратов, альтернативных применяющимся в настоящее время комплексам платины, которые проявляют также ряд побочных эффектов [1-4].

Комплексные соединения  $[Zn(Nia)_2(NCS)_2]$  (**1**) и  $[Cu(Nia)_2(NCS)_2]$  (**2**) синтезированы в водных растворах из хлоридов цинка или меди (II), никотиамида и тиоцианата калия, взятых в мольном соотношении 1:2:2 соответственно. Полученные соединения идентифицированы с помощью различных методов физико-химического анализа. В молекулярном комплексе (**1**) атом цинка расположен в центре искаженного тетраэдра, образованного двумя пиридиновыми атомами азота молекул никотиамида и атомами азота двух тиоцианатных фрагментов, а молекулярный комплекс (**2**) имеет плоскоквадратное строение с двумя атомами азота пиридиновых фрагментов лиганда в *транс*-положении. Цитотоксическую активность полученных соединений изучали методом МТТ-теста [5] на постнатальных стволовых клетках пульпы зуба человека (DPSC) и клеточной линии рака молочной железы MCF-7, а также на клетках аденокарциномы легкого (A549), рака простаты (PC3), Т-клеточной лейкемии (JURCAT) и рака толстой кишки человека (HCT-116) при концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Цитотоксичность соединений (**1**) и (**2**) демонстрирует дозозависимый характер для клеток DPSC и MCF-7. Цитотоксичность соединений (**1**) и (**2**) для мезенхимальных стволовых клеток DPSC выше, чем для клеточной линии рака молочной железы MCF-7. Было обнаружено, что при концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л высокая цитотоксичность проявляется для соединения (**2**) по отношению к линиям клеток A549, PC3, JURKAT, HCT-116, MCF-7. При этом токсичность соединения (**1**) для клеток (PC3, HCT-116) проявляется в меньшей степени либо вовсе не проявляется (A549, JURKAT, MCF-7).

#### Литература

1. Ferlay J., Ervik M., Lam F., et al. Global Cancer Observatory: Cancer Today. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer; 2020 Available from: <https://gco.iarc.fr/today>, accessed [14.02.2023].
2. Ndagi U., Mhlongo N., Soliman M. E. Metal complexes in cancer therapy - an update from drug design perspective // Drug Des., Dev. Ther. 2017. Vol. 11. P. 599-616.
3. Boer D. R., Canals A., Coll M. DNA-binding drugs caught in action: the latest 3D pictures of drug-DNA complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2009. Vol. 38. P. 399-414.
4. Deo K. M., Pages B. J., Ang D. L. et al. Transition Metal Intercalators as Anticancer Agents—Recent Advances // Int. J. Mol. Sci. 2016. Vol. 17(11), 1818. P. 1-17.
5. Poltavtseva R. A., Nikonova Yu. A., Selezneva I. I., et al. Mesenchymal stem cells from human dental pulp: isolation, characteristics, and potencies of targeted differentiation // Bull. Exp. Biol. Med. 2014. Vol. 158. P.164-169.



## Изотермическое сечение трехкомпонентной системы Co-Zr-Re при 1375 К и содержании кобальта более 45 ат.%

Казора Т.Б., Федораев И.И.

Студент, 1 курс специалитета

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

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

Ренийсодержащие кобальтовые сплавы могут являться основой для разработки новых жаропрочных материалов [1], однако дисперсионное упрочнение сплавов на основе кобальта интерметаллидами связано с рядом трудностей. В работе [2] была предложена система легирования, где в качестве упрочняющих рассматриваются фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ . Хотя в присутствии рения эти соединения являются метастабильными, введение переходных металлов IV группы должно способствовать их стабилизации. Необходимо отметить, что выбор оптимальных составов сплавов невозможен без использования фазовых диаграмм.

Целью данной работы являлось построение изотермического сечения трехкомпонентной системы Co-Zr-Re при 1375 К в области, богатой кобальтом.

Образцы синтезировали в электродуговой печи в атмосфере аргона из навесок металлов следующей чистоты: Co (99.99 мас. %), Zr (97.84 мас. %) и Re (99.95 мас. %). Полученные сплавы отжигали в печах сопротивления при  $1375 \pm 5$  К в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 240 ч со средней скоростью охлаждения при закаливании порядка  $\sim 10\,000$  К/мин. Образцы исследовали методами: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Экспериментально установлены два трехфазных равновесия: ( $\gamma_{\text{Co}} + (\text{Re}) + \text{Zr}_2\text{Co}_{11}$ ) и ( $\lambda + (\text{Re}) + \text{Zr}_6\text{Co}_{23}$ ), микроструктуры которых представлены на Рис.1А и Рис.1В. Исходя из характера двухфазных равновесий также можно сделать вывод о существовании в данной системе трехфазного равновесия ( $(\text{Re}) + \text{Zr}_2\text{Co}_{11} + \text{Zr}_6\text{Co}_{23}$ ). Растворимость циркония в твердых растворах на основе  $\gamma$ -кобальта и рения при 1375 К близка к нулевым значениям. РФА однофазного ренийсодержащего сплава, относящегося к фазе Лавеса  $\lambda$  показывает наличие рефлексов, соответствующих структурным типам  $\text{MgCu}_2$  и  $\text{MgZn}_2$ , являющихся политипами.

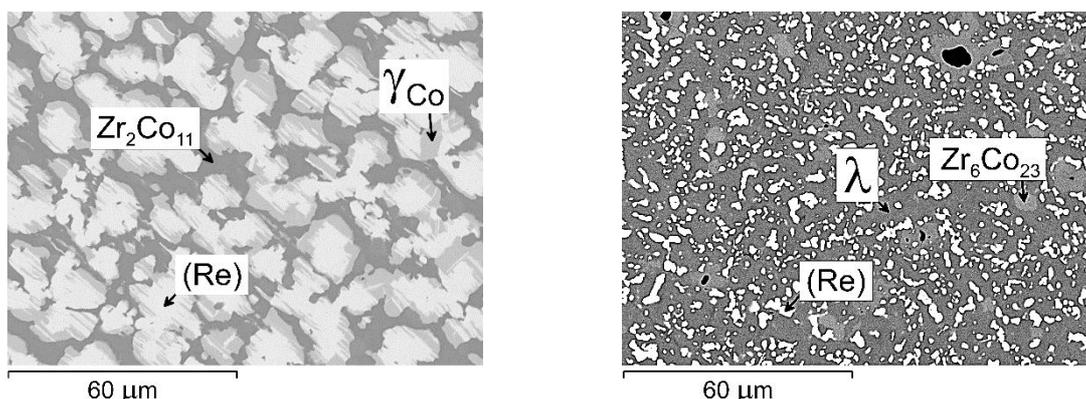


Рис. 1. Микроструктуры сплавов составов:  $\text{Co}_{81.3}\text{Zr}_{7.5}\text{Re}_{11.2}$  (А);  $\text{Co}_{62.2}\text{Zr}_{23.9}\text{Re}_{13.9}$  (В)

Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

### Литература

1. Davis, J. R. et al. (ed.). Nickel, cobalt, and their alloys. – ASM international, 2000.
2. Федораев И.И. и др. Особенности распада ГЦК-твердого раствора в кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах, легированных рением. – Екб.: ООО «ДжиЛайм», 2022. – С. 359–361.

**Кристаллическая структура и магнитные свойства новых 2D-материалов** **$\text{FeAl}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$** **Каниболоцкий А.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Чередниченко К.А.<sup>2</sup>,****Богач А.В.<sup>1,3</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>***Студент, 3 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, Россия**E-mail: [kanibolotskiya@list.ru](mailto:kanibolotskiya@list.ru)*

2D-материал – кристаллическое вещество, состоящее из одного слоя атомарной толщины. Если взять любой материал, обладающий магнитными свойствами, и сделать из него пластинку толщиной в одну кристаллическую решётку, то при комнатной температуре магнитные свойства вероятнее всего исчезнут. Это происходит из-за тепловых флуктуаций, которые легко разрушают магнитный порядок. Недавно получены первые магнитные 2D-материалы, но большинство из них неустойчивы на воздухе, что мешает их практическому применению. Данные соединения демонстрируют новые магнитоэлектрические и магнитооптические свойства, которые крайне важны для спинтроники.

Целью настоящей работы является синтез новых слоистых магнитных соединений  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$ , исследование их строения и свойств. Объёмные кристаллы целевых соединений можно использовать для получения 2D-материалов с помощью механического отслаивания, поскольку структурные слои, ограниченные атомами серы или селена, связаны между собой только слабыми ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. В докладе будут представлены условия синтеза поликристаллических образцов, а также роста крупных объёмных кристаллов с помощью химических транспортных реакций. Кристаллическое строение изоструктурных соединений  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$  изучено с помощью порошковой рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Измерения магнитных свойств объёмных образцов показывают низкотемпературное поведение типа спинового стекла с замороженными магнитными моментами, которое было бы интересно реализовать в новых двумерных устройствах спинтроники.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.*



## Исследование реакций присоединения MeI к ациклическим диаминокарбеновым комплексам Pt(II) и Pd(II)

Карчевский А.А., Каткова С.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [andrkarcheuski@gmail.com](mailto:andrkarcheuski@gmail.com)

Окислительное присоединение (ОП) алкилгалогенидов к переходным металлам платиновой группы является одним из способов повышения степени окисления и координационного числа комплексов. Известно, что ОП протекает по механизму типа  $S_N2$ , где металл выступает в качестве нуклеофила [1]. С этой точки зрения плоские и достаточно стабильные *C,N*-хелатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с ациклическими диаминокарбеновыми (ADC) лигандами, полученные на основе металлопрототируемого сочетания изоцианидных комплексов с *N,N'*-дифенилгуанидином, представляют собой неплохие субстраты для осуществления ОП алкилиодидов [2]. Кроме того, реакции ОП и восстановительного элиминирования (ВЭ) входят в каталитический цикл реакций кросс-сочетания. Так, наряду с циклом Pd(0)/Pd(II) возможен альтернативный путь Pd(II)/Pd(IV) [3], поэтому исследование реакций ОП к диаминокарбеновым комплексам является актуальным, поскольку последние являются одними из высокоэффективных катализаторов реакций кросс-сочетания [2].

В данной работе исследовано ОП MeI к Pt(II)-ADC **1a–d** и Pd(II)-ADC **3a–b**. В случае Pt(II)-ADC наблюдается образование комплексов Pt(IV) **2a–d**, а Pd(II) аналоги при ОП приводит к металлопрототируемому ВЭ с образованием мостиковых комплексов **4a–b**.

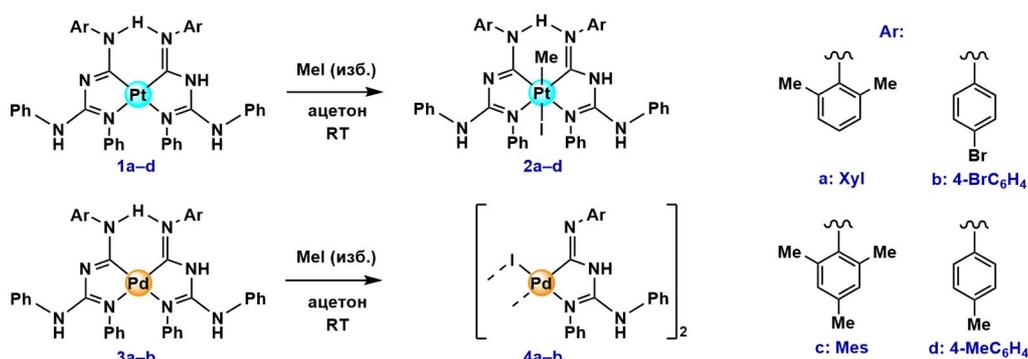


Рис. 1. Схема реакций

Полученные соединения охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ , ИК спектроскопия), а также РСА монокристаллов в твердой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-23-00621). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

### Литература

- Shahsavari H.R., et al Combined Kinetic-Mechanistic and Theoretical Elucidation of the Oxidative Addition of Iodomethane to Cycloplatinated(II) Complexes: Controlling the Rate of trans/cis Isomerization // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, P. 2682-2690.
- Katkova, S.A., et al Diversity of Isomerization Patterns and Protolytic Forms in Aminocarbene Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> Complexes Formed upon Addition of *N,N'*-Diphenylguanidine to Metal-Activated Isocyanides // *Organometallics* 2017. Vol. 36(21). P. 4145-4159.
- Vicente J., et al Synthesis of a Palladium(IV) Complex by Oxidative Addition of an Aryl Halide to Palladium(II) and Its Use as Precatalyst in a C–C Coupling Reaction. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 6896-6899.

**Синтез и исследование серии твердых растворов  $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$** **Киреев В.Е.***Студент, 1 курс магистратуры**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: [kvad@yandex.ru](mailto:kvad@yandex.ru)*

Благодаря высокой поляризуемости и наличию стереохимически неподеленной электронной пары у свинца его соединения обладают различными перспективными свойствами, среди которых следует отметить нелинейно-оптическую активность [1], прозрачность в широком спектральном диапазоне (особенно в ИК-области [2]) и т.д. Помимо этого, стереохимическая активность неподеленной электронной пары катиона  $Pb^{2+}$  способствует образованию низкоразмерных структур [3], что также приводит и к понижению размерности проявляемых свойств.

В рамках изучения бинарной системы  $PbO-PbI_2$  ранее было обнаружено и изучено новое соединение с химической формулой  $Pb_8O_7I_2$  [4], которое обладает необычной кристаллической структурой, содержащей одномерно протяженные трубчатые  $[Pb_8O_7]$ -ленты, образованные реберносвязанными  $OPb_3$ -треугольниками и  $OPb_4$ -тетраэдрами. Как и другие оксоиодиды свинца, оно обладает оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн от 550 до 2000 нм. Новый оксоиодид  $Pb_8O_7I_2$  является также полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\sim 2.6$  эВ, что объясняет его интенсивную желтую окраску. При этом, есть предположения, что частичная замена  $I^-$  в структуре данного соединения на другие галогениды (например,  $Br^-$ ) может привести к контролируемому изменению свойств и, в частности, увеличению диапазона оптической прозрачности и ширины запрещенной зоны.

Методом твердофазного синтеза в кварцевых ампулах при  $T = 625-675$  °C получен твердый раствор  $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$  ( $x = 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6$ ). Рентгенограммы полученных образцов схожи между собой и близки к рентгенограмме  $Pb_8O_7I_2$ , что указывает на гомогенность образцов и отсутствие фазовых переходов при замене  $I^-$  на  $Br^-$  в кристаллической структуре. Параметры элементарных ячеек и их объем закономерно уменьшаются при возрастании значения  $x$ , что согласуется с ионными радиусами  $I^-$  и  $Br^-$ . В то же время, поскольку мольный процент галогенида свинца по отношению к оксиду свинца в составе исследуемого твердого раствора невелик, относительные изменения параметров элементарных ячеек весьма незначительны, равно как и смещения положений наиболее интенсивных пиков на их рентгенограммах.

**Литература**

1. S. V. Krivovichev, O. Mentré, O. I. Siidra, M. Colmont, and S. K. Filatov, Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // Chem Rev, vol. 113, no. 8, pp. 6459–6535.
2. X. Chen, Q. Jing, and K. M. Ok,  $Pb_{18}O_8Cl_{15}I_5$ : A Polar Lead Mixed Oxyhalide with Unprecedented Architecture and Excellent Infrared Nonlinear Optical Properties. // Angewandte Chemie International Edition, vol. 59, no. 46, pp. 20323–20327.
3. N. V. Chukanov et al., Erikjonssonite,  $(Pb_3O_2I)(V,Si,Mo,As)O_4$ Cl<sub>9</sub>, a new mineral from the Kombat mine and structural classification of layered lead oxychlorides related to litharge // European Journal of Mineralogy, vol. 31, no. 3, pp. 619–628.
4. D. O. Charkin et al., Highly transparent  $Pb_8O_7I_2$ , a novel lead oxyiodide, // J Solid State Chem, vol. 312, p. 123277.



**Одномерные циклометаллированные полимеры иридия(III)****Киселева М.А.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>2</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, РоссияE-mail: [marina.kiseleva@chemistry.msu.ru](mailto:marina.kiseleva@chemistry.msu.ru)

Дикетонатные бис-циклометаллированные комплексы иридия(III) могут быть использованы как более стабильная потенциальная замена комплексов на основе Ru(II) в качестве фотосенсибилизирующего красителя для солнечных элементов, однако, их эффективность в ячейках все еще остается недостаточной даже при сопоставимых оптических и электрохимических характеристиках. В таких устройствах краситель вступает в контакт с иод-содержащим медиатором (редокс-парой I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>), и, вероятно, протекание побочных процессов снижает эффективность комплексов иридия(III).

Для выяснение природы таких взаимодействий выбраны модельные комплексы иридия(III), содержащие 2-фенилпиридин или 2-арилбензимидазолы в составе циклометаллированного фрагмента. Изучение взаимодействий β-дикетонатных циклометаллированных комплексов иридия(III) с иодом привело нас к неожиданному получению 1D циклометаллированных полимеров иридия(III) с мостиковыми трииодид-анионами. Предварительные результаты показали, что данные соединения характеризуются простотой получения, высокой термической устойчивостью, не разрушаются при длительном хранении на воздухе. Образование полимеров в виде монокристаллов позволяет охарактеризовать их при помощи РСА и РФА. Использование этих методов в совокупности с ТГА/ДСК предоставляет возможность выявить корреляции структура – термическая устойчивость. Анализ упаковок установил ключевую роль C–H⋯π и Cl⋯π взаимодействий на температуру разложения исследуемых веществ.

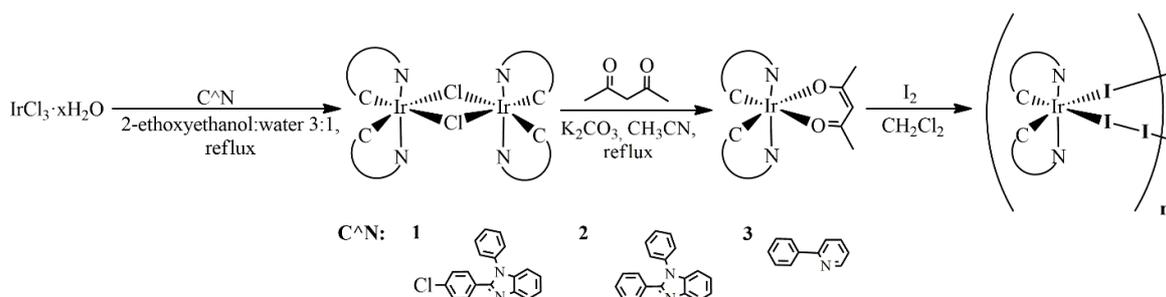


Схема 1. Синтез 1D циклометаллированных полимеров иридия(III)

**Синтез тонких плёнок  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> химическим осаждением из газовой фазы****Козлов Л.В.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [lennnnny1508@gmail.com](mailto:lennnnny1508@gmail.com)*

В настоящее время в материаловедении большую роль играют мультиферроики – материалы, характеризующиеся одновременным присутствием двух типов упорядочений (магнитного и сегнетоэлектрического). Сферой их применения является изготовление датчиков переменного магнитного поля и материалов для магнитоэлектрических устройств. Недавно открытый метастабильный  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1] является перспективным мультиферроиком, поскольку обладает большим значением коэрцитивной силы и способностью к естественному ферромагнитному резонансу в субтерагерцовом диапазоне частот (100–300 ГГц) [2]. Фаза  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в объёмном виде термодинамически неустойчива, вследствие чего при синтезе необходимо ограничивать размер частиц (10–200 нм), что достигается в наночастицах [3] и тонких плёнках, эпитаксиально стабилизированных на монокристаллической подложке [4].

Данное исследование посвящено получению тонких пленок  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических прекурсоров (MOCVD). Все образцы были получены с использованием летучего прекурсора трис-дипивалоилметаната железа (Ш). В качестве параметров напылений в работе варьировались температура напыления (800–970 °С), время напыления (10–30 минут), скорость подачи прекурсора в реактор (0.2–2 мг/мин) и парциальное давление кислорода (1–4 мбар). В качестве подложек использовались ориентированные монокристаллические подложки STO (111), YSZ (100) и *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характеризацию образцов проводили методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

На каждой из выбранных в работе подложек были получены ориентированные тонкие плёнки  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что на STO (111) и YSZ (100) образование целевого продукта происходит при повышенных температурах, а на *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при пониженных, что связано с разным механизмом роста тонких пленок на этих подложках. Сделан вывод о том, что наиболее подходящей монокристаллической подложкой для образования фазы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является STO (111). Кроме этого, установлено, что в зависимости от выбранной подложки, температуры напыления и скорости подачи прекурсора можно получать ориентированные плёнки разных полиморфных модификаций Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) и  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001).

Методом РЭМ был проведён анализ микроморфологии плёнок  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) на подложке STO (111). Показано, что поверхность  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несплошная и имеет ярко выраженный островковый характер. Размер микрокристаллитов пленки составил 75–350 нм, что частично согласуется с известным из литературы размерным диапазоном существования  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако превышает этот диапазон, что, видимо, связано с эпитаксиальным характером полученной пленки, что также подтверждается ростом в тех же условиях сплошной пленки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) на подложке *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Литература**

1. Неорганическая химия в трёх томах, том 3, книга 2 / под ред. Ю.Д. Третьякова – Москва: Академия, 2008. – 399 с.
2. Gorbachev E. Tuning the particle size, natural ferromagnetic resonance frequency and magnetic properties of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by a rapid sol–gel method // Journal of Materials Chemistry C. – 2021.
3. Yalçın O. Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications // IntechOpen, 2013. - 250 p.
4. Gich M. Epitaxial stabilization of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) thin films on SrTiO<sub>3</sub> (111) // Applied Physics Letters. - 2010. – 4 p





**Получение высокодисперсных медных осадков  
путем восстановления электроосажденного оксида меди (I)**

**Кокин А.А.<sup>1</sup>, Никитина В.А.<sup>1,2</sup>, Левин Э.Е.<sup>1,3</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Центр энергетических технологий,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Москва, Россия*

*E-mail: [aleksandr.kokin@chemistry.msu.ru](mailto:aleksandr.kokin@chemistry.msu.ru)*

Мировая тенденция к переходу к экологическим и энергосберегающим технологиям повышает интерес к технологиям декарбонизации, в основе которых лежат электрокаталитические процессы на газодиффузионных электродах [1]. Одним из интенсивно изучаемых электрокатализаторов является медь, на которой возможно глубокое восстановление  $\text{CO}_2$  до C2 и C3 продуктов (например, спиртов). Актуальной задачей является получение высокодисперсных медных осадков методом электроосаждения, поскольку данный метод позволяет наносить электрокатализатор на подложку в одну стадию. Однако, требуется оптимизация и апробация методов электроосаждения для получения не только высокодисперсных, но и стабильных при потенциалах протекания реакции восстановления  $\text{CO}_2$  медных осадков.

В настоящей работе медные осадки с высокой истинной поверхностью получали путём электровосстановления электроосаждённого  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Электроосаждение  $\text{Cu}_2\text{O}$  проводили из растворов, содержащих ацетат- или лактат-ионы [2,3]. Фазовый состав осадков контролировали рентгенографически. Восстановление осадков проводили в разбавленных щелочных растворах. Морфологию осадков до и после восстановления исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для оценки истинной поверхности использовали метод, основанный на дофазовом осаждении атомов свинца.

Установлено, что фазовый состав, морфология и величины факторов шероховатости  $R_f$  полученных осадков находятся в сильной зависимости от состава, pH, температуры раствора, а также потенциала осаждения и времени осаждения.  $R_f$  составляли не более 70 для медных осадков, полученных восстановлением оксида меди, осажденного из ацетатных растворов. Для образцов молочнокислой серии значения  $R_f$  достигали 950. Установлено, что морфология полученных высокодисперсных медных осадков значительно не изменяется после потенциостатической поляризации при не слишком отрицательных (выше  $-0.65$  В ОБЭ) потенциалах восстановления  $\text{CO}_2$  в бикарбонатных растворах.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00096, <https://rscf.ru/project/22-13-00096/>.*

### Литература

1. Hernandez-Aldave S., Andreoli E. Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolysers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities // Catalysts. 2020. V. 10. P. 713.
2. Li G., Huang Y., Fan Q., Zhang M., Lan Q., Fan X., Zhou Z., Zhang C. Effects of bath pH on structural and electrochemical performance of  $\text{Cu}_2\text{O}$  // Ionics. 2016. V. 22. P. 2213-2223.
3. Zhou Y., Switzer J. A. Electrochemical Deposition and Microstructure of Copper (I) Oxide Films // Scr. Mater. 1998. V. 38. P. 1731-1738.





## Влияние содержания ионов редкоземельных элементов на морфологию и свойства гетерометаллических терефталатов $(Eu_xLn_{1-x})_2(1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ( $Ln = Lu, Gd, La$ )

Колесник С.С., Носов В.Г.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [staphylinuscaesareus@gmail.com](mailto:staphylinuscaesareus@gmail.com)

Терефталаты редкоземельных элементов получили широкое распространение благодаря своим люминесцентным свойствам. Данные металл-органические каркасные структуры в могут быть использованы в качестве сенсоров на ионы тяжелых металлов в воде [1], входить в состав препаратов для диагностики раковых заболеваний [2].

Ранее было показано, что гетерометаллические терефталаты редкоземельных элементов обладают уникальными свойствами по сравнению с чистыми терефталатами соответствующих элементов [3]. В данной работе из разбавленных растворов с использованием ультразвукового метода синтеза были получены микрокристаллические частицы состава  $(Eu_xLn_{1-x})_2(1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$  ( $Ln = Lu, Gd, La$ ). Размеры частиц, измеренные с помощью СЭМ, в зависимости от соотношения европия и РЗЭ при  $Ln = La$  находятся в пределах 4–7 мкм, при  $Ln = Gd$  — 4–9 мкм, а при  $Ln = Lu$  образуется два типа частиц: размером 100–400 нм и 4–13 мкм. Морфология частиц связана с кристаллической структурой полученных образцов, которая была исследована с помощью РФА и ТГА. Так, все соединения состава  $(Eu_xLn_{1-x})_2(1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$  ( $Ln = Gd, La$ ) кристаллизуются в фазе  $Tb_2(1,4-bdc)_3 \cdot 4H_2O$ , а  $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$  в зависимости от соотношения металлов образуют фазы с разным количеством воды.

В работе также были исследованы люминесцентные свойства полученных соединений. Полученные образцы испускают свет при 615 нм из-за  ${}^5D_0-{}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) переходов иона  $Eu^{3+}$  вследствие возбуждения терефталат-иона в  $1\pi\pi^*$  состояние излучением с длиной волны 280 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-10040, <https://rscf.ru/project/22-73-10040/>. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

### Литература

1. Kolesnik S. S. и др. Ultrasound-assisted synthesis of luminescent micro- and nanocrystalline eu-based mofs as luminescent probes for heavy metal ions // *Nanomaterials*. 2021. Т. 11. № 9.
2. Nosov V. G. и др. Heterometallic Europium(III)–Lutetium(III) Terephthalates as Bright Luminescent Antenna MOFs // *Molecules*. 2022. Т. 27. № 18.
3. Sun S. и др. Lanthanide-based MOFs: synthesis approaches and applications in cancer diagnosis and therapy // *J Mater Chem B*. 2022. Т. 10. № 46. С. 9535–9564.





**Синтез и свойства новых нитрозильных комплексов железа  
с лигандами ряда бензолдиметантиола – доноров оксида азота (NO)**

**Конюхова А.С.**

*Студентка, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: [askonyukhova@gmail.com](mailto:askonyukhova@gmail.com)*

Низкомолекулярные нитрозильные комплексы железа (НКЖ), содержащие функциональные серосодержащие лиганды, представляют собой перспективный класс агентов – доноров оксида азота (NO) – молекулы с высокой реакционной способностью и широким спектром физиологического действия [1-2]. Существует устойчивое мнение, основанное на многочисленных экспериментальных доказательствах, что соединения–доноры NO представляют перспективный класс пролекарств для химиотерапии различных социально-значимых заболеваний [3].

В настоящей работе впервые синтезированы биядерные НКЖ с ароматическими дитиоловыми лигандами: 1,2-бензолдиметантиолом (**1**), 1,3-бензолдиметантиолом (**2**) и 1,4-бензолдиметантиолом (**3**) реакцией нитрозирования соли железа в присутствии соответствующего лиганда с выходами ~ 70 %. Изучены строения и свойства в твердой фазе (методами элементного анализа, ЭПР-, ИК-, ЯГР спектроскопии и квантово-химических расчетов) и в растворах (методом амперометрии в аэробных и анаэробных условиях), включая биологическую активность.

По данным амперометрического анализа с помощью сенсорного электрода amINO-700 системы “inNO Nitric Oxide Measuring System” (Innovative Instruments, Inc., Tampa, FL, USA) установлено, что синтезированные НКЖ в 1 % водных растворах ДМСО при pH = 7.0 генерируют NO без дополнительной активации: выделение NO при разложении комплексов наблюдается спустя 20–25 секунд после растворения. НКЖ **2** является более эффективным NO-донорным агентом, чем остальные представители этого ряда: в анаэробных и аэробных условиях кинетические зависимости высвобождения NO для НКЖ **2** выходят на “плато” к 200 секунде с максимумами 22.4 нМ и 21.4 нМ, соответственно, что, по-видимому, обусловлено образованием долгоживущих нитрозильных интермедиатов, которые могут отвечать за пролонгированную NO-донорную активность.

Установлено, что НКЖ **1-3** в диапазоне концентраций от 0.1 до 0.001 мМ оказывают ингибирующее действие на активность ФДЭ цГМФ. При этом НКЖ **2** является лидером в данном ряду: комплекс тормозит активность фермента в концентрации 0.1 мМ на 38.8 %. Для сравнения НКЖ **3** (31.0 %) и НКЖ **1** (18.0 %). Таким образом, показано, что в зависимости от положения метандитиоловых заместителей в бензольном кольце, НКЖ в разной степени донируют NO и ингибируют активность ФДЭ цГМФ. Установлено, также, что НКЖ **2** является слаботоксичным агентом (для неопухолевых клеток IC50 = 380.59 ± 10.57 для линии FetMSC и IC50 = 305.32 ± 7.56 для линии Vero через 72 часа действия), несмотря на его высокую NO-донирующую активность, и поэтому может быть использован как эффективный вазодилататор — нетоксичный кардиопротектор, нового поколения.

### **Литература**

1. Huang Z, et al. Nitric Oxide Donor-Based Cancer Therapy: Advances and Prospects // J Med Chem. 2017, vol. 60, № 8, p. 7617-7635.
2. A.F. Vanin, Dinitrosyl Iron Complexes As a “Working Form” of Nitric Oxide in Living Organisms // Cambridge Scholars Publishing: Newcastle, UK, 2019, p. 279.
3. С.М. Алдошин, Н.А. Санина, «Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии», Том 1. под ред. А.И. Григорьева и Ю.А. Владимирова. М.:, МАКС Пресс. 2015. с.72-102



## Разнолигандные ароматические β-дикетонаты европия и иттербия для OLED с двойной эмиссией

Корников А.И., Козлов М.И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [andrey.i.kornikov@gmail.com](mailto:andrey.i.kornikov@gmail.com)

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED). Одной из развивающихся областей применения OLED является пульсоксиметрия – спектрофотометрическое измерение пульсирующей крови на двух разных длинах волн, при которых коэффициенты поглощения гемоглобина и оксигемоглобина значительно различаются. Пульсоксиметрия требует создания OLED с эмиссией в видимом и в ближнем ИК диапазонах, и ионы европия и иттербия являются подходящими кандидатами для использования в таких светодиодах, так как они обладают узкими полосами люминесценции с идеальными для оксиметрии длинами волн. Кроме того, использование твёрдых растворов КС европия и иттербия позволит создать устройство с одним светодиодом вместо двух, что упростит структуру пульсоксиметра. Ранее нашей группой на основе КС  $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{VPhen}$  были получены OLED с двойной эмиссией, которые были протестированы в прототипе пульсоксиметра. Исходя из этого, было предложено изучить люминесцентные свойства различных разнолигандных комплексов европия и иттербия, излучающих в красной и ИК-областях спектра, для получения наиболее эффективного OLED для применения в пульсоксиметрии.

Для выбора лигандов были синтезированы КС  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Q}$  и  $\text{Yb}(\text{L})_3\text{Q}$ , где L – анионный лиганд, Q – нейтральный лиганд, и измерены их фотолюминесцентные свойства. Таким образом, для получения твёрдых растворов КС европия и иттербия в качестве нейтральных лигандов были выбраны триадиазолофенантролин (TDZP) и ((оксис(2,1-фенилен))бис(дифенилфосфин оксид)) (DPEPO), способные сенсibilизировать люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$ . В качестве анионных лигандов были выбраны дибензоилметанат- ( $\text{dbm}^-$ ), теноилтрифторацетонат- ( $\text{tta}^-$ ) и бензоилтрифторацетонат-анионы ( $\text{btfa}^-$ ) (Рис. 1), КС европия с которыми обладают эффективной электролюминесценцией. Объектами исследования стали разнолигандные комплексы  $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$ , а целью работы стало изучение люминесцентных свойств этих КС и создание OLED на их основе.

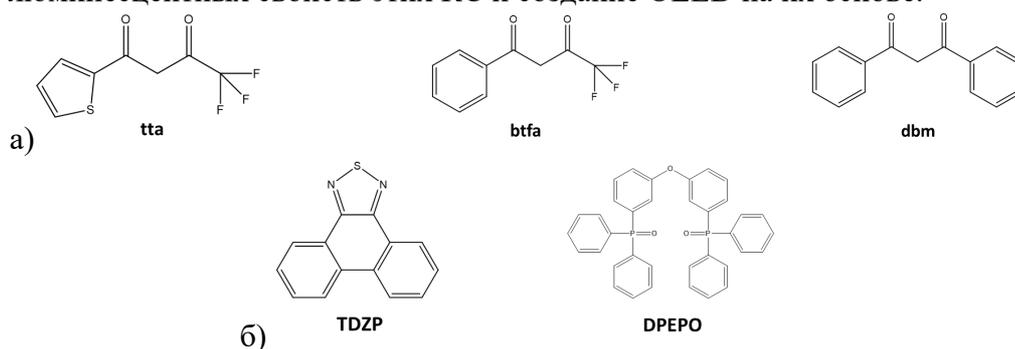


Рис. 1 Структурные формулы а) анионных и б) нейтральных лигандов

Состав полученных КС был определён данными ТГА, ИК-спектроскопии, РСМА и ЯМР-спектроскопии. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных твёрдых растворах достигли 1 и 35 % соответственно, что соизмеримо с квантовыми выходами индивидуальных соединений. Полученные КС  $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$  были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию и в видимой, и в ближней ИК-области. Таким образом, комплексы  $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$  являются перспективными соединениями для применений в пульсоксиметрии.

## Супрамолекулярные сборки, построенные за счёт галогенных связей с участием биядерных комплексов платины (II)

Крюков Д.М., Катленок Е.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st096902@student.spbu.ru](mailto:st096902@student.spbu.ru)

Биядерные комплексы платины с металл-металл связью обладают повышенной основностью  $d_z^2(\text{Pt})$  орбиталей, за счёт наличия металлофильного взаимодействия, что делает их перспективными акцепторами  $\sigma$ -дырочных взаимодействий.

В данной работе были синтезированы циклометаллированные биядерные комплексы  $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-N}^{\wedge}\text{Ch})_2]$  с халькогенсодержащими мостиковыми лигандами (Ch = S, Se;  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  – 2-фенилбензотиазол (pbt);  $\text{N}^{\wedge}\text{Ch}$  – бензотиазол-2-тиол (btSH), бензотиазол-2-селенол (btSeH), пиридин-2-тиол (pySH), пиридин-2-селенол (pySeH), N-метилимидазол-2-тиол (imiSH), N-метилимидазол-2-селенол (imiSeH) (рис. 1), а также получены супрамолекулярные аддукты этих комплексов с донором галогенной связи 1,4-FIB (1,4-диiod-,2,3,5,6-тетрафторбензол). Обнаружены и охарактеризованы три типа супрамолекулярной организации донора и акцептора нековалентных взаимодействий: полимер, построенный за счёт галогенных связей  $\text{I}\cdots\text{Pt}(\cdots\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{I}-\text{Ar}^{\text{F}}-\text{I}\cdots\text{Pt}^{\text{II}}\cdots)$ , триада с участием  $d_z^2(\text{Pt})$  орбиталей ( $\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{I}-\text{Ar}^{\text{F}}-\text{I}\cdots\text{Pt}^{\text{II}}$ ) и триада без участия  $d_z^2(\text{Pt})$  орбиталей ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}\cdots\text{I}-\text{Ar}^{\text{F}}-\text{I}\cdots\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ). Полимерная супрамолекулярная сборка была получена сокристаллизацией  $[\text{Pt}(\text{pbt})(\mu\text{-imiSe})_2]$  с 1,4-FIB (рис. 2), где наблюдались галогенные связи  $\text{I}\cdots\text{Pt}$  длиной 3.10–3.15 Å с углами  $\text{C}-\text{I}\cdots\text{Pt}$  173–177°, а также обнаружено сокращение металлофильной связи Pt–Pt по сравнению со свободным комплексом на 0.02–0.05 Å и сильное искажение геометрии 1,4-FIB. Триада с участием  $d_z^2$  орбиталей  $\text{Pt}^{\text{II}}$  наблюдалась в аддукте  $[\text{Pt}(\text{pbt})(\mu\text{-PyS})_2]$  с 1,4-FIB, длина галогенной связи  $\text{I}\cdots\text{Pt}$  составила 2.85 Å, а угол  $\text{C}-\text{I}\cdots\text{Pt}$  174°, при этом также наблюдалось сокращение металлофильной связи на 0.04 Å. При сокристаллизации  $[\text{Pt}(\text{pbt})(\mu\text{-btSe})_2]$  с 1,4-FIB была получена триада без участия  $d_z^2$  орбиталей  $\text{Pt}^{\text{II}}$  построенная за счёт двух галогенных связей  $\text{I}\cdots\text{C}^{\wedge}\text{N}$ , которые составили 3.40 Å и 3.48 Å с углами  $\text{C}-\text{I}\cdots\text{Pt}$  163° и 170° соответственно, при этом наблюдалось увеличение длины связи Pt–Pt на 0.04 Å. Наличие супрамолекулярных аддуктов в растворе было подтверждено методами ЦВА,  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР и молекулярной спектроскопии.

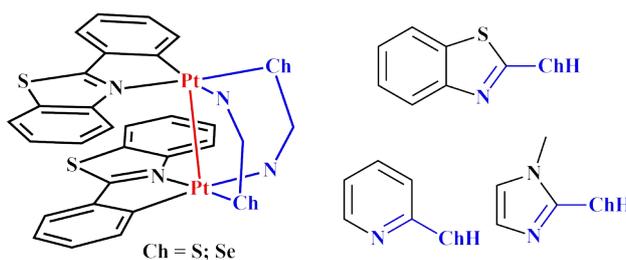


Рис. 1. Структурные формулы комплексов  $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\mu\text{-N}^{\wedge}\text{Ch})_2]$

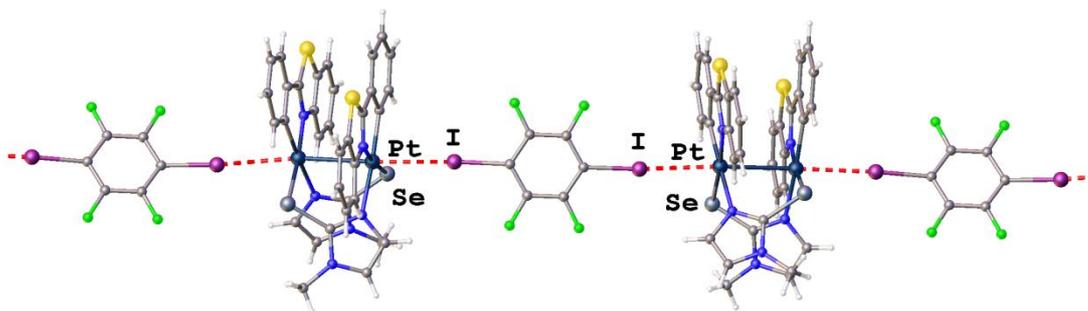


Рис. 2. Структура полимерного аддукта  $[\text{Pt}(\text{pbt})(\mu\text{-imiSe})_2]$  и 1,4-FIB  
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-00056.



**Высокотемпературные свойства электродного материала  
на основе молибдата неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  для ТОТЭ**

*Кузнецов Д.В.<sup>1</sup>, Лысков Н.В.<sup>2</sup>, Мазо Г.Н.<sup>1</sup>*

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [dmtr\\_3@mail.ru](mailto:dmtr_3@mail.ru)*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – высокоэффективные и экологически чистые электрохимические источники энергии. Однако существуют проблемы, ограничивающие широкую коммерциализацию ТОТЭ, в частности, это их высокая рабочая температура до 1000 °С и высокая себестоимость их производства. Для решения этих проблем в настоящее время ведется поиск новых электродных материалов для ТОТЭ.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературных свойств флюоритоподобного сложного оксида  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (NMO) для определения перспективности его использования в качестве электродного материала для ТОТЭ.

В ходе работы впервые было проведено измерение электропроводности NMO в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$  четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 373–1173 К при охлаждении образца, а также определен коэффициент термического расширения на воздухе и в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  в температурном интервале 298–1173 К. Полученные значения КТР находятся в хорошем соответствии с КТР традиционных твердых электролитов  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) и  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$  (YSZ). Показана термохимическая устойчивость NMO по отношению к электролитам GDC и YSZ при нагревании до 950 °С. Методом импедансной спектроскопии определены величины поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) для границы NMO/GDC и NMO/YSZ в диапазоне 773–1173 К на воздухе и в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования NMO как электродного материала для симметричного ТОТЭ, так и в качестве анодного материала.

Для изучения эффективности работы ТОТЭ была приготовлена симметричная тестовая ячейка электролит-поддерживающей конструкции состава NMO/GDC/YSZ/GDC/NMO и ячейки с материалами стандартных катодов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) состава LSM/GDC/YSZ/GDC/NMO и LSCF/GDC/YSZ/GDC/NMO. Проведено измерение вольтамперных и мощностных характеристик с использованием керамической измерительной системы Probostat™ (NorECs AS) в диапазоне температур 923–1173 К. Осуществлен сравнительный анализ электрохимических характеристик электродных материалов.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 23-19-00506.*



## Условия формирования зон Гинье-Престона в кобальт-ниобий-ренийевых сплавах на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора

Куракин Д.П., Федораев И.И.

Студент, 1 курс специалитета

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

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

Кобальтовые сплавы могут быть перспективной заменой никелевым жаропрочным материалам в авиакосмической промышленности [1]. В работе [2] в качестве основы таких материалов были предложены кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора, распад которого приводит к формированию зон Гинье-Престона (ГП) и последующему образованию дисперсных частиц упрочняющих фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ . Добавление рения способствует выпадению данных интерметаллических соединений, так как стабилизирует ГПУ-модификацию кобальта, которой они когерентны [2].

Целью настоящей работы являлось уточнение условий формирования зон Гинье-Престона в кобальт-ниобиевых и кобальт-ниобий-ренийевых сплавах на основе ГЦК-кобальта.

Для приготовления образцов сплавов использовали Co (99.99 масс.%), Nb (99.84 масс.%) и Re (99.95 масс.%). Образцы готовили в электродуговой печи в атмосфере аргона. Полученные образцы отжигали в печах сопротивления при  $1375 \pm 5\text{K}$  в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 40 ч со средней скоростью охлаждения порядка  $\sim 10\,000\text{ K/мин}$ . Сплавы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), а также проводили измерение твердости сплавов по Виккерсу.

Установлено, что формирование зон ГП в сплавах с содержанием около 3 ат.% рения (Рис. 1А) наблюдается после охлаждения сплавов со скоростью  $\sim 10\,000\text{ K/мин}$ , тогда как в отсутствие рения (Рис. 1В) этот процесс происходит при более медленном охлаждении (порядка  $\sim 1000\text{ K/мин}$ ) [2]. Причина данного различия может быть объяснена увеличением параметров элементарной ячейки  $\gamma_{\text{Co}}$ -фазы при добавлении рения, в результате чего образование зон ГП сопровождается меньшими искажениями ГЦК-кобальтовой матрицы и не затруднено. В пользу данной модели свидетельствует также тот факт, что выделение зон ГП не приводит к увеличению твердости сплава при добавлении рения  $\sim 3\text{ ат.}\%$ .

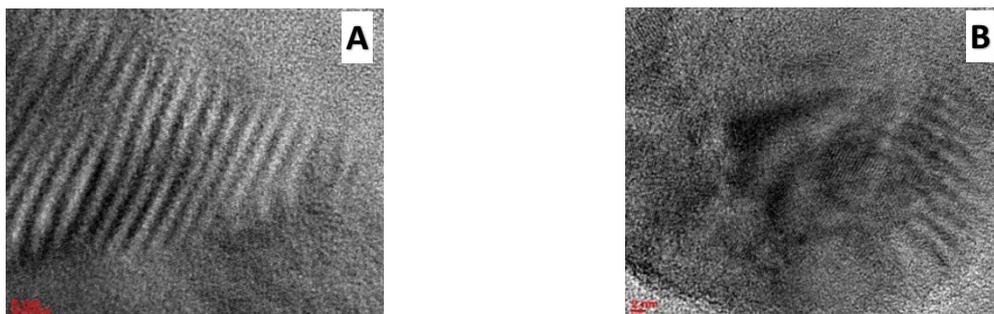


Рис. 1. Монокристаллы состава (ат.%) в светлом поле:  $\text{Co}_{95.9}\text{Nb}_{4.1}$  (А);  $\text{Co}_{92.1}\text{Nb}_{4.1}\text{Re}_{3.8}$  (В)

Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9). Авторы выражают благодарность вед. специалисту каф. физ. химии, к.х.н. С.В. Максимова.

### Литература

1. Reed R. C. The superalloys: fundamentals and applications. – Cambridge university press, 2008.
2. Федораев И.И. и др. Особенности распада ГЦК-твердого раствора в кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах, легированных рением. – Екб.: ООО «ДжиЛайм», 2022. – С. 359–361.

**Возможности синтеза с использованием металлического флюса  
для поиска новых интерметаллидов в системах X-Ni-Y  
(где X = металл 4 группы, Y = металл 13 группы)**

**Лукачева С.М.**

*Студент, 3 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru](mailto:sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru)*

В таких системах как Ti-Ni-Ga, Zr-Ni-Ga, Ti-Ni-In, Hf-Ni-Ga, Hf-Ni-In недостаточно изучена область, где преобладающим элементом является металл 13 группы. При попытке синтеза однофазных объемных образцов трудно предугадать то, насколько закладываемая стехиометрия будет соответствовать полученному соединению, поэтому невозможно исключить появление примесей. При этом тривиальный поиск новых соединений по треугольнику составов бывает слишком трудо- и ресурсоемок. Для решения этой проблемы предложено получать монокристаллы из избытка легкоплавкого металла 13 группы (Ga, In).

В системе Ti-Ni-Ga таким способом получено два тройных интерметаллида разных составов. Кристаллы одного из них –  $Ti_2Ni_3Ga_9$  – обнаружены во всех образцах, независимо от закладываемого соотношения Ti:Ni. Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение MoK $\alpha$ ) показал, что данное соединение кристаллизуется в собственном структурном типе (пр. гр. *Cmmm*,  $a = 8.1338(9)$  Å,  $b = 12.3552(14)$  Å,  $c = 4.0535(5)$  Å,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.058$ ,  $wR_2 = 0.151$ ,  $GoF = 1.229$ ). Его состав подтверждён методом локального рентгеноспектрального анализа (сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490 LV). Также структурно охарактеризован второй интерметаллид состава  $Ti_{0.28(1)}Ni_{0.72(1)}Ga_3$  (пр. гр. *P4<sub>2</sub>/mnm*,  $a = 6.2471(4)$  Å,  $c = 6.5172(5)$  Å,  $Z = 1$ ,  $R_1 = 0.0199$ ,  $wR_2 = 0.0467$ ,  $GoF = 1.070$ ).

В системе Zr-Ni-Ga получены монокристаллы с усредненным составом  $Zr_{1.00(4)}Ni_{1.00(1)}Ga_{4.66(3)}$ . Такое соотношение элементов в этой системе не упоминалось в литературе, хотя в смежных системах (Ti-Ni-Ga, Hf-Ni-Ga) присутствует похожее – 1 : 1 : 5 (структурный тип HoCoGa<sub>5</sub>, пр. гр. *P4/mmm*).

В остальных перечисленных выше системах также получены кристаллы разных составов, что подтверждает перспективность данного подхода для поиска новых сложных интерметаллидов.

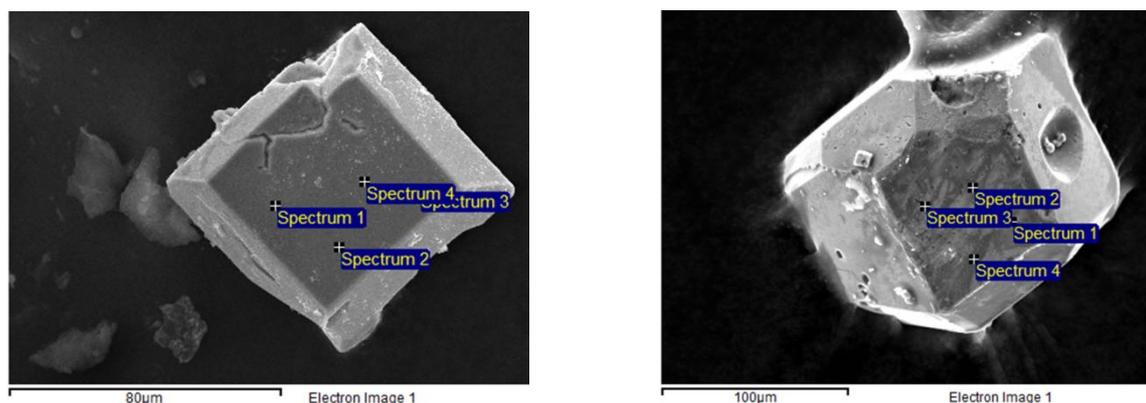


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов, полученных в системе Ti-Ni-Ga (слева), в системе Zr-Ni-Ga (справа)

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО\_а).*

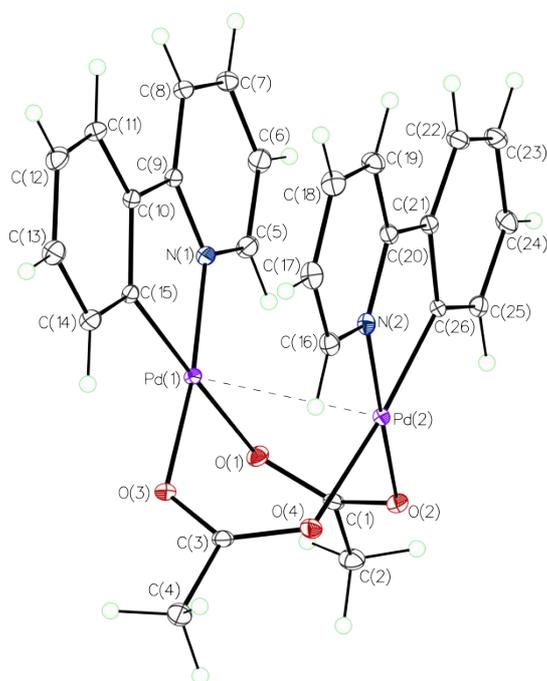
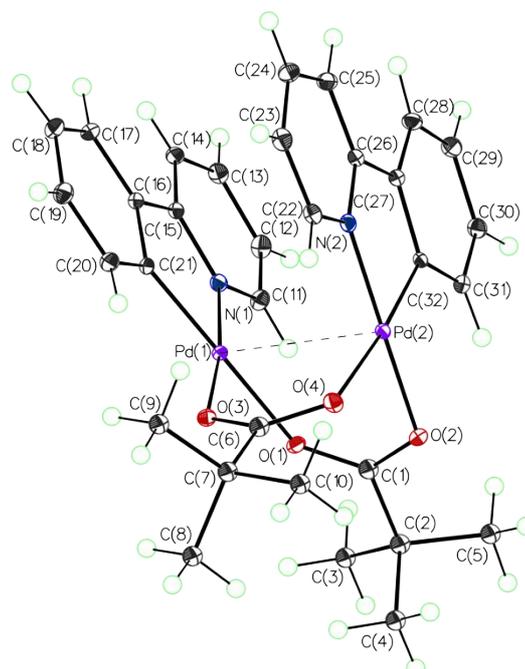
**Новые подходы к синтезу циклометаллированных комплексов Pd(II)****Макаревич Ю.Е.<sup>1,2</sup>, Гавронова А.С.<sup>1,2</sup>, Якушев И.А.<sup>1</sup>**

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, РоссияE-mail: [jul.mcr@yandex.ru](mailto:jul.mcr@yandex.ru)

Новые соединения платиновых металлов со связью М–С являются перспективными соединениями, т.к. они являются перспективными предшественниками нанесенных катализаторов [1], а также проявляют люминесцентные свойства [2]. Ранее было изучено, что использование гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия вида Pd(OOCMe)<sub>4</sub>M(OH)<sub>2</sub>, где М = Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II) являются прекурсорами для получения соединений со связью Pd–С [3].

Циклометаллированные комплексы содержат N-, С- донорные лиганды, связанные с металлами через углерод и другие донорные атомы. Показано, что биметаллические карбоксилатные комплексы палладия(II) легко вступают в реакции комплексообразования с подходящими лигандами (2-фенилпиридин, азобензол), образуя монометаллические биядерные комплексы палладия. Реакция Pd(OOCR)<sub>4</sub>Co с 2-фенилпиридином в мягких условиях (Т=Т<sub>к</sub>) приводит к образованию циклометаллированных комплексов (рис. 1,2) с высоким выходом. Дополнительный металл (кобальт), выделяющийся в виде соли соответствующей карбоновой кислоты, легко отделяется при перекристаллизации. Особенностью строения этих соединений является наличие связи металл–металл с расстоянием между атомами палладия составляет ~2.873 Å.

Рис. 1. Структура [(OOCMe)Pd(PhPy)]<sub>2</sub>Рис. 2. Структура [(OOCtBu)Pd(PhPy)]<sub>2</sub>**Литература**

1. Fernandez J.L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 357.
2. Ortiz R.J. et al. // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – №. 22. – P. 16881-16894.
3. Nefedov S.E. et al. // *Inorg. Chem. Comm.* – 2009. – V. 12. – №. 6. – P. 454-456.



## Синтез и исследование свойств $\text{LaFeO}_3$ и материалов на его основе как материалов для газовых сенсоров

*Малинин Н.М.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [malinin2123@gmail.com](mailto:malinin2123@gmail.com)*

В последнее время в качестве газовых сенсоров большой интерес привлекают сложные оксиды со структурой типа перовскита  $\text{ABO}_3$ . Их важным преимуществом по сравнению с другими материалами является возможность регулировать в широких пределах сенсорные свойства путем частичного замещения одних ионов на другие в катионных позициях перовскита.

Волокна  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05$ ) были получены методом электроспиннинга (ЭС) из прекурсорсодержащего полимерного раствора с дальнейшим отжигом. Для определения оптимальной температуры отжига была проведена термическая обработка материалов на основе чистого  $\text{LaFeO}_3$  в диапазоне  $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  с последующим анализом полученных веществ методом порошковой дифракции (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и исследованием сенсорных свойств.

Изучение фазового состава серии образцов из чистого  $\text{LaFeO}_3$  показало, что формирование фазы со структурой перовскита (ICDD [37-1493]) завершается в ходе отжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению неидентифицированной фазы и увеличению ОКР  $\text{LaFeO}_3$ . Исследование состава поверхности образцов методом ИК-Фурье спектроскопии подтвердило неполное разложение полимера в ходе отжига при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . В спектрах регистрируются как колебания связей целевого соединения, так и различных функциональных групп, связанных с адсорбцией на поверхности молекул из воздуха ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Изображения, полученные методом СЭМ, свидетельствуют о том, что материалы имеют трехмерную губчатую структуру, состоящую из волокон со средним диаметром  $250 \pm 20$  нм. Результаты сенсорных измерений при детектировании газов-восстановителей ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ) показали, что материал, отожженный при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , обладает наибольшей сенсорной чувствительностью и характеризуется наименьшей рабочей температурой в отношении всех газов-аналитов, а также проявляет селективную чувствительность по отношению к ацетону. На основе полученных результатов температура  $600\text{ }^\circ\text{C}$  была выбрана в качестве оптимальной для дальнейшего синтеза волокон  $\text{LaFeO}_3$  и перовскитов на его основе.

Далее методом ЭС была получена серия образцов  $\text{LaFeO}_3$  с различным содержанием стронция (согласно данным элементного анализа 1, 1.7 и 3 ат.%). Анализ фазового состава показал, что введение стронция в состав  $\text{LaFeO}_3$  не привело к появлению дополнительной фазы, что может свидетельствовать о внедрении Sr в катионную подрешётку перовскита. При этом увеличение содержания стронция в материале привело к уменьшению ОКР, что можно объяснить сегрегацией аморфной фазы, содержащей стронций, не вошедший в кристаллическую структуру, на поверхности  $\text{LaFeO}_3$ , что препятствует диффузионному росту частиц основной фазы. Допированные стронцием волокна  $\text{LaFeO}_3$  сохранили трехмерную губчатую структуру. ИК-спектры для серии образцов со Sr полностью совпали со спектром чистого  $\text{LaFeO}_3$ . Исследования сенсорных свойств показали значительное увеличение сенсорного сигнала в отношении ацетона, при этом сигнал на  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$  практически не изменился. Наилучшие свойства проявил образец, содержащий 1 ат.% Sr.





## Синтез и исследование координационных соединений нитрата и перхлората никеля(II) с некоторыми амидными лигандами

*Малушко Е.Б.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия*

*E-mail: [malushko2003@mail.ru](mailto:malushko2003@mail.ru)*

Координационные соединения переходных элементов с различными органическими лигандами, в том числе и амидами, представляют большой интерес с точки зрения прикладной химии, поскольку могут обладать рядом важнейших свойств, например, люминесцентными, магнитными и фотокаталитическими [1].

В настоящей работе представлен синтез, выделение и идентификация координационных соединений нитрата и перхлората никеля(II) с карбамидом, ацетамидом, N,N-диметилформамидом, N,N-диметилацетамидом, формамидом и фенидоном. Синтез представленных соединений осуществляли путем смешивания навесок соответствующих кристаллогидратов нитрата и перхлората никеля(II) с выбранными амидами в различных мольных соотношениях. Выбор мольных соотношений определяли на основе анализа диаграмм растворимости (в случае карбамида и ацетамида) и на основании литературных данных (в случае N,N-диметилацетамида, N,N-диметилацетамида, формамида и фенидона). Для гомогенизации полученных смесей к ним добавляли 5–10 мл дистиллированной воды; для смеси с фенидоном в качестве растворителя использовали 1,4-диоксан. Кристаллизацию соединений осуществляли при комнатной температуре 23–25 °С. Идентификацию целевых продуктов осуществляли совокупностью методов анализа: элементный анализ, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термический анализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия). По результатам проведенных исследований, была установлена структура 3 соединений:  $[\text{Ni}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$ ,  $[\text{Ni}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Ni}(\text{DMFA})_6](\text{ClO}_4)_2$ , структура данных соединений ранее установлена.

Метод ИК-спектроскопии оказался информативным при определении характера координации нитрат- и перхлорат-ионов. Для комплексов нитрата никеля(II) в ИК-спектре наблюдаются соответствующие полосы поглощения, говорящие о том, что нитрат-ион не координирован (от 821 до 826  $\text{cm}^{-1}$   $\pi$ , от 1385 до 1401  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_d$ , от 689 до 697  $\text{cm}^{-1}$   $\delta_d$ ). Для комплексов перхлората никеля(II) координация перхлорат-иона отсутствует для соединений предполагаемого состава  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{AA}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{DMF}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{Ur}$ .

Было показано, что полученные соединения являются перспективными при получении наночастиц оксида никеля(II).

### Литература

1. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition // Inorg. Chim. Acta. 2022., V. 532., P. 120759.



**Синтез нового борат-нитрата серебра состава  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)\text{B}_3\text{O}_6$** **Манелис Л.С.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия.**E-mail: [l.manelis@mail.ru](mailto:l.manelis@mail.ru)*

Исключительные свойства боратов (нелинейно-оптическая активность, прозрачность в широком оптическом диапазоне, включая УФ-область), высокая термическая и химическая стойкость и многие другие характеристики делают бораты одним из самых перспективных материалов для нелинейно-оптических приложений. Введение в состав дополнительных анионов, в частности галогенов, существенно расширяет возможности поиска новых материалов. Наиболее подробно изучены соединения элементов 1 группы, как показывают данные недавних исследований, не менее перспективны и галогенид-бораты серебра [1].

В настоящей работе монокристаллы нового бората серебра состава  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)\text{B}_3\text{O}_6$ , получены двухэтапным синтезом. На первом этапе нитрат серебра и борную кислоту, взятые в мольном соотношении 1 : 3, тщательно перетирали, помещали в платиновые тигли и нагревали до удаления воды и следов нитратов. Полученный прекурсор брутто-состава  $\text{AgB}_3\text{O}_5$  смешивали с 10 – молярным избытком нитрата серебра и медленно нагрев до 250 °С выдерживали при этой температуре. На данный момент ведутся работы по получению однофазного образца.

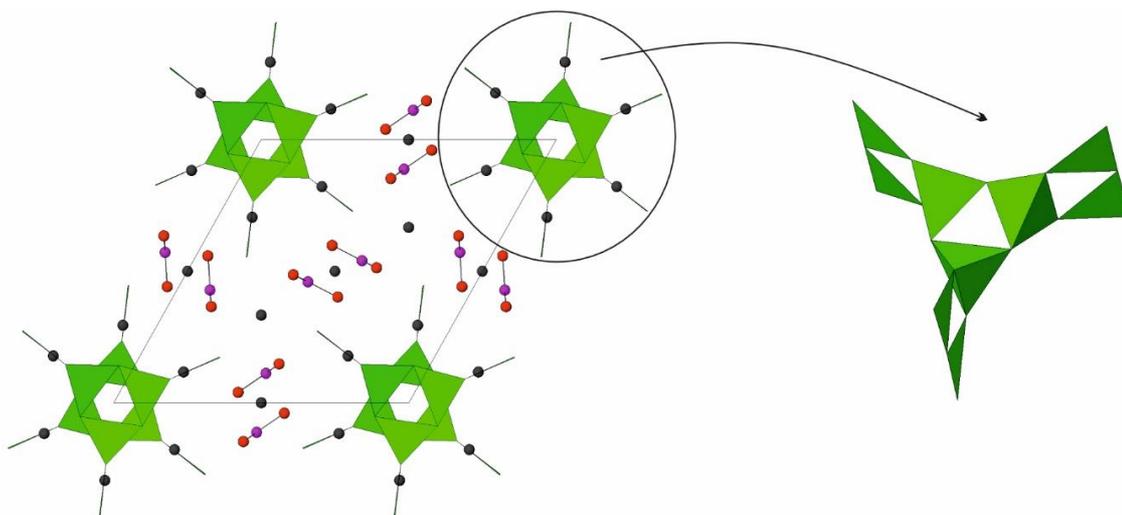


Рис. 1. Структура  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)\text{B}_3\text{O}_6$ . Атомы серебра показаны черным цветом,  $\text{NO}_3$  группа – красный (кислород) и фиолетовый (азот). Борокислородный каркас дан в полиэдрическом представлении.

Кристаллическая структура  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)\text{B}_3\text{O}_6$  относится к гексагональной сингонии ( $P6_3/m$ ,  $a = b = 11.2907(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6694(3) \text{ \AA}$ ) и не имеет аналогов. В структуре этого соединения обнаружен новый тип жестких борокислородных групп [ $\text{B}_9\text{O}_{18}$ ].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00216.*

**Литература**

1. Volkov S.N., Charkin D.O., Arsent'ev M.Y., Povolotskiy A.V., Stefanovich S.Y., Ugolkov V. L., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovskikh V.V., Bubnova R.S., Bridging the salt-inclusion and open-framework structures: the case of acentric  $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) borate halides. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. (2020) 2655–2658.

**Синтез, структура и интеркаляционные свойства новых титанониобатов****(Li,H)TiNbO<sub>5</sub> и (Na,H)TiNbO<sub>5</sub>****Маренко А.П.<sup>1</sup>, Алексеева А.М.<sup>1</sup>, Дрожжин О.А.<sup>1</sup>, Антипов Е.В.<sup>1,2</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия**E-mail: [marenko.andrey@mail.ru](mailto:marenko.andrey@mail.ru)*

На данный момент наиболее востребованными накопителями энергии являются металл-ионные аккумуляторы (МИА). Совершенствование литий-ионных аккумуляторов, а также разработка натрий-ионных аккумуляторов, во многом зависят от создания новых анодных материалов, способных обеспечить безопасное использование МИА при различных условиях. Материалы на основе оксидов титана, а также смешанных оксидов титана и ниобия (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) являются наиболее конкурентоспособными анодным материалам на основе различных форм углерода [1].

Новые титанониобаты лития и натрия, (Li,H)TiNbO<sub>5</sub> и (Na,H)TiNbO<sub>5</sub>, получены многостадийным синтезом с применением ионного обмена. На первом этапе твердофазным методом синтезировали образец KTiNbO<sub>5</sub>. Далее KTiNbO<sub>5</sub> подвергли ионному обмену путем выдерживания в 1 М растворе HNO<sub>3</sub> для получения «твёрдой кислоты» HTiNbO<sub>5</sub>, кристаллизующейся в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*, *Z* = 4) с параметрами элементарной ячейки, указанными в таблице 1. В структуре HTiNbO<sub>5</sub> октаэдры [(Ti,Nb)O<sub>6</sub>] соединены ребрами и вершинами в зигзагообразные слои, между которыми расположены атомы водорода [2]. Отжигом HTiNbO<sub>5</sub> в эвтектической смеси LiOH/LiNO<sub>3</sub> и расплаве глутамата натрия получены титанониобаты (Li,H)TiNbO<sub>5</sub> и (Na,H)TiNbO<sub>5</sub>, соответственно. При ионном обмене Li/H и Na/H сохраняется структурный мотив «твёрдой кислоты», но изменяется взаимное расположение слоев октаэдров, что приводит к моноклинному искажению структуры (пр. гр. *P2<sub>1</sub>/m*, *Z* = 2, таблица 1).

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки соединений HTiNbO<sub>5</sub>, (Li,H)TiNbO<sub>5</sub> и (Na,H)TiNbO<sub>5</sub>

Состав	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\beta$ , °	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
HTiNbO <sub>5</sub>	6.5359(2)	3.7767(1)	16.692(1)		412.02(3)
(Li,H)TiNbO <sub>5</sub>	6.421(1)	3.7698(5)	8.108(3)	92.26(2)	196.10(9)
(Na,H)TiNbO <sub>5</sub>	6.4721(9)	3.7856(4)	8.841(2)	90.39(1)	216.60(6)

Интеркаляционные свойства полученных соединений исследованы в условиях электрохимической Li-ионной и Na-ионной интеркаляции методом хронопотенциометрии. Обратимая емкость анодных материалов на основе HTiNbO<sub>5</sub> и (Li,H)TiNbO<sub>5</sub> в литий-ионной электрохимической ячейке составила ~120 мА·ч/г. Оптимизация методов синтеза позволила получить образец HTiNbO<sub>5</sub> с размером частиц ~400–800 нм, для которого в условиях литиевой интеркаляции обратимая емкость достигла 240 мА·ч/г при потенциале 1.5 В отн. Li/Li<sup>+</sup>.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 19-73-10078).*

**Литература**

1. Griffith K.J., Harada Y., Egusa S., Ribas R.M., Monteiro R.S., Von Dreele R.B., Cheetham A.K., Cava R.J., Grey C.P., Goodenough J.B. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries // Chem. Mater. 2021. Vol. 33. P. 4-18.
2. Rebbah H., Pannetier J., Raveau B. Localization of hydrogen in the layer oxide HTiNbO<sub>5</sub> // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 41. P. 57-62.



**Циклометаллированные комплексы иридия (III) с жесткими  
дибензофеназиновыми лигандами донорно-акцепторного типа**  
**Мещерякова Е.А.<sup>1,2</sup>, Татарин С.В.<sup>1,2</sup> Беззубов С.И.<sup>2</sup>**

*Студент, 3 курс специалитета*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: [elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru](mailto:elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru)

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия (III), благодаря своей стабильности, оптическим свойствам и широкому потенциалу их модификации, являются перспективными люминофорами [1], однако низкие квантовые выходы люминесценции в области низких энергий препятствуют их активному применению в качестве эмиттеров в инфракрасных светоизлучающих диодах.

Безызлучательная внутримолекулярная колебательная релаксация является одной из основных причин снижения эффективности люминесценции. Использование дибензохинолинового каркаса в качестве жесткого полиароматического лигандного фрагмента должно привести к повышению квантового выхода люминесценции соответствующих ЦМК иридия (III). В то же время внедрение донорных морфолиновых фрагментов в данную лигандную систему позволит модулировать длину волны эмиссии комплексов.

В настоящей работе представлены два дибензофеназиновых лиганда и соответствующие гетеролептические комплексы иридия(III) с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда. Целевые соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (<sup>1</sup>H ЯМР, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых получены кристаллические структуры с помощью рентгеноструктурного анализа.

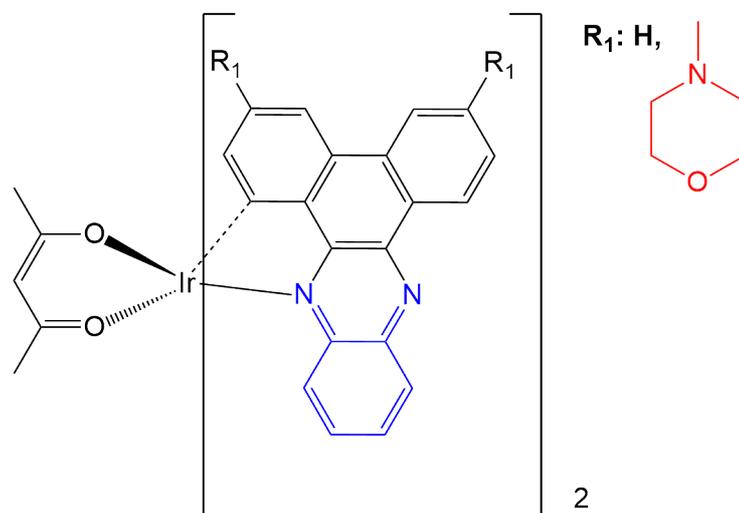


Рис. 1. Комплексы, синтезированные в данной работе

### Литература

1. Y.Zhang, J.Qiao. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications. // iScience. 2021. Vol. №24.

## Синтез комплексов иридия(III) с различными N<sup>N</sup> лигандами и их использование в качестве фосфоресцентных сенсоров молекулярного кислорода

Михневич В.Г., Критченков И.С.

Студентка, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,

Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: [st076006@student.spbu.ru](mailto:st076006@student.spbu.ru)

Оксиметрия является актуальным направлением в современной науке. Новый метод определения содержания кислорода PLIM (phosphorescence lifetime imaging) является очень перспективным. В данном методе широко используются комплексы переходных металлов, так как им характерны большие Стоксовы сдвиги и значения времен жизни, а также их возбужденное состояние имеет триплетный характер, поэтому их эмиссия эффективно тушится молекулярным кислородом. Октаэдрические комплексы иридия (III) хорошо проявляют себя в качестве фосфоресцентных датчиков, поэтому именно они были исследованы в данной работе.

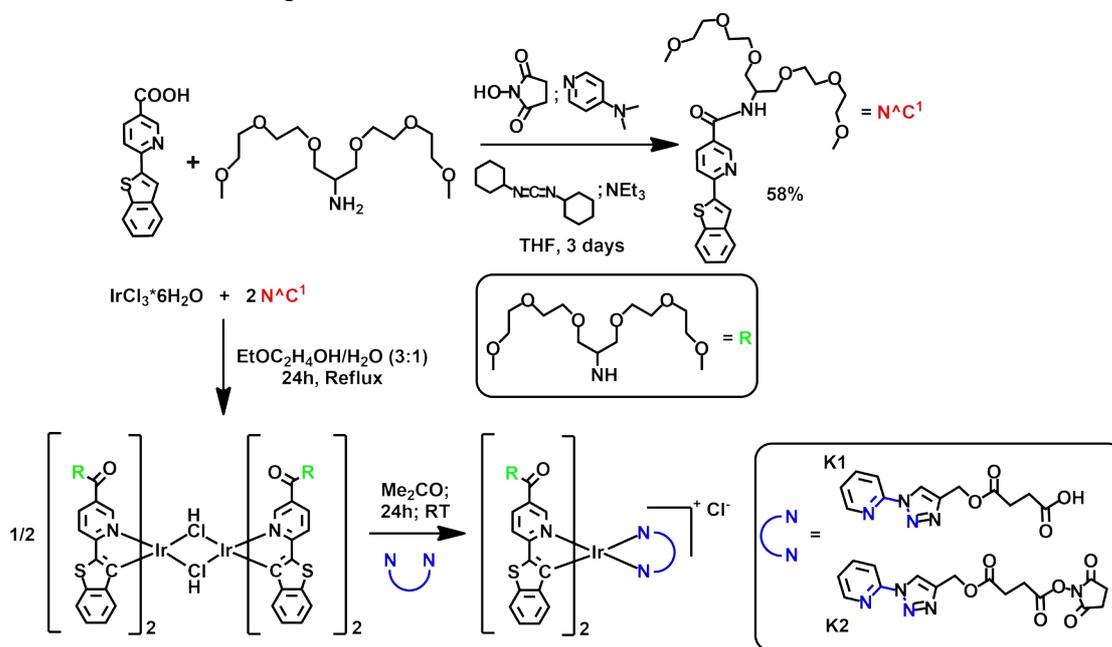


Рис. 1. Синтез циклометаллирующего N<sup>C</sup> лиганда и комплексов иридия(III)

В данной работе был проведён синтез модифицированного N<sup>C</sup> лиганда, промежуточного димера, а после серии из двух комплексов с различными N<sup>N</sup> лигандами. Были исследованы их фотофизические свойства в аэрированных и дегазированных растворах, а также в модельных биологических средах.

Эта работа была выполнена при поддержке РФФ (номер гранта 18-73-10021-П). Исследования были проведены в Ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ.

### Литература

1. T. Yoshiharaa, Y. Hirakawa, M. Hosakac, M. Nangakub, S. Tobitaa. Oxygen imaging of living cells and tissues using luminescent molecular probes // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2017. Vol. 30. P. 71–95.
2. Y. You. Phosphorescence bioimaging using cyclometalated Ir(III) complexes // Current Opinion in Chemical Biology. 2013. Vol. 17. P. 699–707.

**Нанокристаллы новой кубической фазы  $\text{Si}_3\text{P}_4$** **Никифорова П.К.<sup>1</sup>, Бубёнов С.С.<sup>1</sup>, Платонов В.Б.<sup>1</sup>, Кононов Н.Н.<sup>2</sup>, Дорофеев С.Г.<sup>1</sup>**

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, РоссияE-mail: [npkonstantinovna@gmail.com](mailto:npkonstantinovna@gmail.com)

В 21 веке продолжается процесс миниатюризации электронных устройств, в связи с чем возникают новые вызовы в области химии и физики полупроводниковых материалов. Электрические, оптические и магнитные свойства нанокристаллов можно настраивать за счёт контроля их размера, формы, распределения примесей и поверхностной химии. В нашем исследовании исходной целью был контроль распределения фосфора как легирующей добавки при отжиге с гидрогенизированными наночастицами кремния (НК Si), из предположения влияния природы пассивации поверхности на процесс диффузии фосфора. Однако в результате синтеза при 670 °С происходит полное фазовое превращение несмотря на несопоставимо малую по сравнению с размером частиц диффузионную длину [1, с. 375].

По результатам РФА нами была получена фаза, отличная от кремния Рис.1. Для определения интервала температур, в котором формируется данная фаза, были проведены отжики гидрогенизированных НК Si с красным фосфором при 400 °С и 900 °С. Результаты данных синтезов показали образование той же фазы. Все наблюдаемые рефлексы можно отнести к кубической сингонии, на основании РФА был определён параметр ячейки ( $a=5.04 \text{ \AA}$ ), размер кристаллита ( $d=40 \text{ \AA}$ ). Ширина запрещённой зоны составила 1.25 эВ. Параметр ячейки для впервые экспериментально полученной кубической фазы  $\text{Si}_3\text{P}_4$  оказался близким к ранее теоретически рассчитанному параметру ячейки  $a=5.038 \text{ \AA}$  [2].

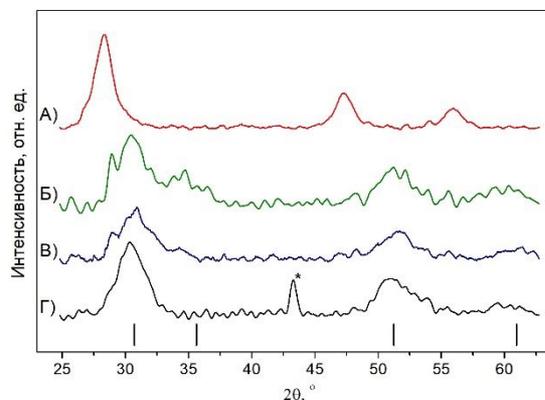


Рис. 1. рентгеновские дифрактограммы А) наночастиц кремния; наночастиц фосфида кремния, полученные при Б) 900 °С В) 670 °С Г) 400 °С.

Кубическая фаза была получена в виде наночастиц, что позволяет применять её при изготовлении микросхем путём предоставления фосфора в качестве донора при диффузионном легировании пластин, в литий-ионных аккумуляторах в связи с наличием пустого пространства между частицами для расширения материала анода, а также в качестве прекурсора для синтеза других фосфидов кремния.

**Литература**

1. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М., Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991. с.1232.
2. Xu M., Wang S., Yin G., Chen L.; Jia Y. Theoretical investigation of the electronic and optical properties of pseudocubic  $\text{Si}_3\text{P}_4$ ,  $\text{Ge}_3\text{P}_4$ , and  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  // Opt. Express 2006. Vol. 14, No. 2, P. 710–716.

## Получение и свойства аналогов минералов вергасоваита и купромолибдита

**Николаевич Г.В.**

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: [gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru](mailto:gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru)

Впервые успешно выполнен синтез аналога минерала вергасоваита ( $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4]\text{SO}_4$ ): получен поликристаллический агрегат с содержанием до 85% по массе, выделены отдельные кристаллы. Проведены монокристалльные исследования природных и синтетических образцов.

Синтез аналога вергасоваита проводили двумя способами: в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 675 °С из  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$  и  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ , а также в трубчатой печи в токе влажного хлороводорода при температуре около 800 °С, т.е. с имитацией природных условий образования [1] из  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{MoO}_3$ .

Установлен химический состав и определены параметры элементарных ячеек.



Рис. 1. Кристаллы синтетического аналога вергасоваита

Равновесный состав синтетических кристаллов, полученных при длительном отжиге и медленном охлаждении, укладывается в диапазон описанных для природных образцов. При резком охлаждении отношение  $\text{Mo}:\text{S}$  в составе кристаллов меняется: сульфатных анионов оказывается больше по сравнению с идеализированной формулой.

Найдено, что синтетические кристаллы, не содержащие примесей цинка и ванадия, начинают разлагаться при более низких температурах в отличие от природных, в которых эти примеси присутствуют. Мы предполагаем, что небольшие количества  $\text{Zn}$  и  $\text{V}$  (возможно, за счет изоморфного распределения катионов меди и цинка) способствуют повышению термической устойчивости кристаллов. Для получения синтетических кристаллов, легированных  $\text{Zn}$  и  $\text{V}$ , из расплава также требуются заметно более высокие температуры. Исследования этих кристаллов планируются в ближайшем будущем.

В ходе политермического кристаллографического эксперимента при нагревании удалось зафиксировать перекристаллизацию вергасовита в купромолибдит с потерей серы, но без разрушения кристалла.

Цели дальнейшей работы – повышение чистоты образцов и более тщательное изучение их свойств: температурной устойчивости и магнитной восприимчивости, а также синтез кристаллов, наиболее приближенных к природным по химическому составу.

### Литература

1. I.V. Pekov, N.V. Zubkova, D.Yu. Pushcharovsky. // Acta Cryst. 2018. V. B74. P. 502–518.

**Восстановительная обработка  $MnO_2$  боргидридом натрия****Николенко С.К., Архипова Е.А.**

Студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [stanislavnikolenko6@gmail.com](mailto:stanislavnikolenko6@gmail.com)

Грядущая четвёртая промышленная революция вместе с повышением качества жизни несёт в себе и новые вызовы для человечества. Искусственный интеллект, роботы, электрический транспорт, энергетическая и информационная безопасность – сферы будущего, требующие надёжных, безопасных, экологичных и недорогих источников тока. На их роль претендуют суперконденсаторы – высокомошные, долговечные и быстрозаряжаемые элементы питания, запасующие энергию благодаря образованию двойного электрического слоя и протеканию окислительно-восстановительных реакций. Многообещающими материалами для электродов суперконденсаторов служат оксиды переходных металлов. Среди таких соединений выделяется  $MnO_2$ . В отличие от  $RuO_2$ , он намного дешевле и экологичнее. Одним из недостатков  $MnO_2$  является его низкая электропроводность и высокая насыпная плотность, которые могут приводить к снижению энергетических и ёмкостных характеристик суперконденсаторов на основе  $MnO_2$ . Введение токопроводящих добавок, а также кислородных вакансий позволяет преодолеть существующие ограничения [1, 2].

Данная работа посвящена гидротермальному синтезу оксида марганца (IV) и изучению влияния длительности восстановительной обработки боргидридом натрия на фазовый состав, морфологические характеристики и пористость материала. Синтез  $MnO_2$  проводили в автоклаве с использованием  $KMnO_4$  в присутствии 0.2 М раствора азотной кислоты при температуре 160°C в течение 2 ч. После охлаждения полученный материал последовательно промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, а затем сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы в течение 24 ч. Согласно данным рентгено-фазового анализа (РФА), полученный гидротермальным методом оксид марганца представляет собой  $\delta$ - $MnO_2$  со структурой К-бирнессита (JCPDS # 80–1098). С целью модификации фазового состава проводили восстановительную обработку  $MnO_2$  3 М водным раствором  $NaBH_4$ , варьируя продолжительность реакции (1, 2, 6 и 12 ч). Исследование образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РФА показало, что с увеличением длительности обработки поверхность наноллистов  $MnO_2$  покрывается сферическими частицами, состоящими из восстановленных форм оксида марганца –  $Mn_3O_4$ . Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, модификация  $\delta$ - $MnO_2$  боргидридом натрия приводит к частичному восстановлению  $Mn^{4+}$  до  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  при больших временах обработки, о чем свидетельствует плечо в  $Mn2p$  спектре при энергии связи около 640 эВ. Пористые характеристики изучены методом низкотемпературной порометрии. Показано, что восстановительная обработка приводит к увеличению удельной площади поверхности материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 21-43-00023).

**Литература**

1. Arkhipova E. A., Ivanov A. S., Isaikina O. Ya., Novotortsev R. Yu., Stolbov D. N., Xia H., Savilov S. V. Application of  $MnO_2$ /MWCNT composite in supercapacitors // Mater. Today Proc. 2022. V. 60. P. 1008–1011.
2. Zhai T., Xie S., Yu M., Fang P., Liang C., Lu X., Tong Y. Oxygen vacancies enhancing capacitive properties of  $MnO_2$  nanorods for wearable asymmetric supercapacitors // Nano Energy. 2014. V. 8. P. 255–263.



## Синтез производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsкими карбоксильными группами

Новиков С.С.<sup>1</sup>, Матвеев Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>1,2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: [exsergion@gmail.com](mailto:exsergion@gmail.com)

В настоящее время в различных областях науки и медицины свое применение находят производные *клозо*-боратных анионов  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) [1,2]. Особый интерес вызывают замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона с отделенными от борного кластера (пendantsкими) функциональными группами. В качестве последних может выступать обширный круг частиц, в том числе различные фрагменты органических молекул, способные к дальнейшей модификации [3].

В настоящей работе показано, что при взаимодействии 1,4-диоксанового производного *клозо*-декаборатного аниона с  $CH_2(COOCH_2CH_3)_2$  в присутствии основания происходит раскрытие циклического заместителя с присоединением фрагмента малонового эфира в качестве пendantsкой группы (рис.1).

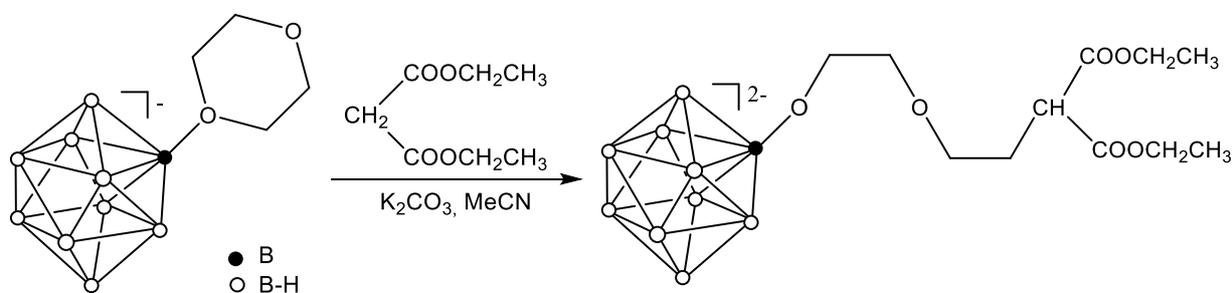


Рис. 1. Взаимодействие  $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$  с малоновым эфиром.

В ходе дальнейших исследований полученное соединение путем кислотного гидролиза было превращено в производное *клозо*-декаборатного аниона с пendantsкой карбоксильной группой, которое представляет значительный интерес с точки зрения дальнейшей функционализации. Применение такого подхода позволяет синтезировать биологически активные соединения на основе аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ .

Полученное соединение было исследовано с помощью различных физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-, мультядерная ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия). Производные *клозо*-декаборатного аниона подобного строения могут быть использованы в медицине, а также в качестве селективных экстрагирующих агентов для разделения катионов металлов.

### Литература

1. Compounds B. B. Potential and Emerging applications in Medicine //by E. Hey-Hawkins, C. Viñas Teixidor (John Wiley & Sons Ltd., 2018). 2018. V. 10. P. 9781119275602.
2. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. Boron chemistry for medical applications //Molecules. 2020. V. 25. №. 4. P. 828.
3. I.B. Sivaev, A.A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjoberg, V.I. Bregadze //Polyhedron. 2000. V.9, № 6. P. 627-632

## Координационные полимеры 4f-металлов (Dy(III), Er(III), Tb(III), Yb(III)) с анионами замещённых малоновых кислот

Новикова В.А.<sup>1,2</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>2</sup>, Вологжанина А.В.<sup>3</sup>, Ерёмченко И.Л.<sup>2,3</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт  
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: [veronikanovikova02@mail.ru](mailto:veronikanovikova02@mail.ru)

В век информационных технологий потребность в усовершенствованной технике растёт с каждым годом. Задача, которая стоит перед учеными в наши дни – внедрение квантовых технологий для решения актуальных проблем. Например, спинтроника, где используются материалы со свойствами молекулярных магнетиков. Одними из активно исследуемых соединений с такими свойствами являются координационные полимеры 4f-металлов.

В результате работы была получена серия гетерометаллических координационных полимеров 4f-металлов с анионами диметилмалоновой кислоты  $[ZnM^{III}_2(H_2O)_4(Me_2Mal)_4]_n$ , где  $M^{III} = Er$  (1), Yb (2), Tb (3), Dy (4). Строение соединений было установлено с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Все соединения изоструктурны, строение указанных соединений продемонстрировано на примере полимера Yb<sup>III</sup> (рис.1-2).

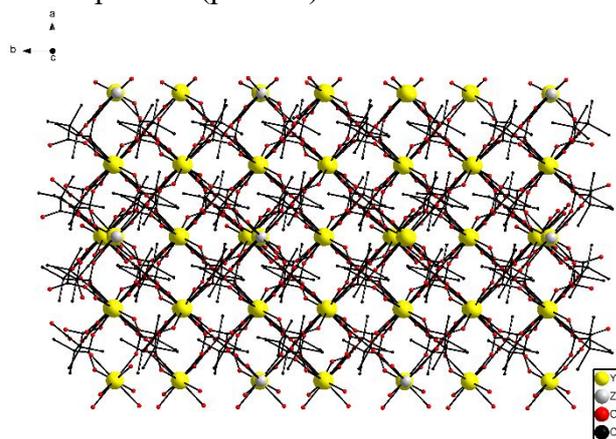


Рис. 1. Каркас соединения (2)

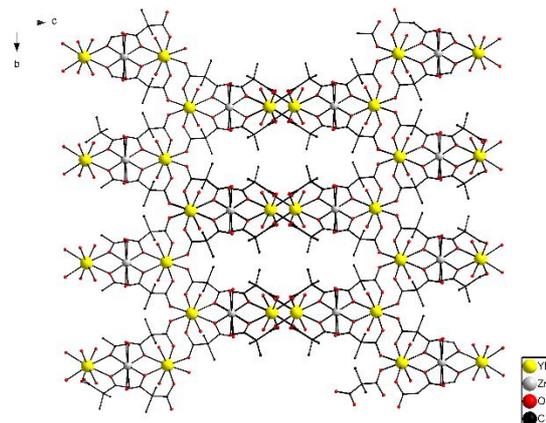


Рис. 2. Слой соединения (2)

Использование дополнительных N-донорных лигандов привело к получению координационных соединений диспрозия(III) с анионами малоновой, диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот  $(Hbpe)^+[Dy(H_2O)_4(Mal)_2] \cdot 2.25H_2O$  (5)  $[Dy(OAc)(Et_2Mal)] \cdot bpe)_n$  (6) и  $[Dy_2(H_2O)_2(OAc)_2(Me_2Mal)_2(bpe)]_n$  (7). В соединениях (5) и (6) N-донорный лиганд не координирован к атому металла. Для соединения 6 были изучены магнитные свойства.



## Изучение зависимости морфологии наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$ ) от природы и концентрации допанта.

Носов В.Г., Богачёв Н.А., Бетина А.А., Булатова Т.С.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [nosoff.vitia2018@yandex.ru](mailto:nosoff.vitia2018@yandex.ru)

Ряд соединений  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$ ), содержащих 20 и 40 ат.% допанта, был синтезирован гидротермальным методом в автоклавах при температуре 180°C. Согласно данным рентгенофазового анализа, все полученные соединения имеют гексагональную структуру  $\beta\text{-NaYF}_4$  (JCPDS №16-0334). Уточнённые методом Ритвельда объёмы элементарных ячеек линейно зависят от ионного радиуса лантаноида.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было обнаружено, что размеры частиц менялись от 80 до 1100 нм. При этом прямой корреляции между радиусом допирующего иона и размером частицы не оказалось. Данный эффект объясняется тем, что изменение ионного радиуса влияет и на скорость образования зародышей в растворе, и на скорость роста кристаллов. В случае  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}^{3+}$  наблюдался минимальный размер частиц за счёт минимального отношения скорости роста к скорости образования зародышей. Все наблюдаемые явления были объяснены, исходя из механизма роста кристаллов [1].

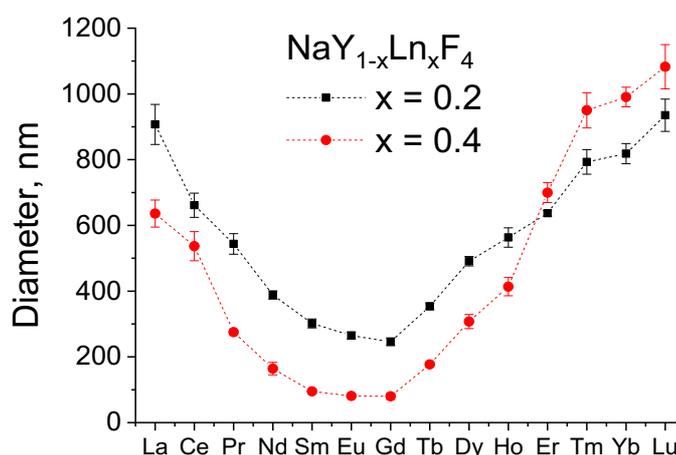


Рис. 1. Зависимость внутреннего диаметра частицы от природы допанта.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-1191.2022.1.3)

### Литература

1. Bogachev N.A. et al. Lanthanide-Ion-Doping Effect on the Morphology and the Structure of  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  Nanoparticles // *Nanomaterials*. MDPI, 2022. Vol. 12, № 17.



## Синтез, строение и оптические свойства комплексов иридия(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом и N,O- и N,N-гетероциклическими лигандами

Ныхрикова Е.В.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: [nihrikova.kate@yandex.ru](mailto:nihrikova.kate@yandex.ru)

Циклометаллированные комплексы иридия являются интересными объектами исследования благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам и их вариативности в зависимости от используемых лигандов. В последние годы возрос интерес к изучению таких комплексов ввиду их потенциального применения для решения актуальных задач фотовольтаики, сенсорики, катализа и биоимиджинга.

Ранее в нашей лаборатории было выявлено, что использование стерически загруженного 1,2-дифенилфенантроимидазола в качестве циклометаллированного лиганда приводит к получению пентакоординированного комплекса  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]\text{Cl}$  [1], а при дальнейшем комплексообразовании данного соединения с дикетонатными лигандами целевые комплексы демонстрируют повышенную реакционную способность, что вызвано большими напряжениями в структуре. Развивая представления о том, как структурные напряжения могут влиять на свойства комплексов, в данной работе синтезированы комплексы со следующими дополнительными лигандами: 2-пиридинкарбоновой кислотой, 2-пиридинметанолом, 2-пиколиламином и 2-(2-пиридил)этанолом. Комплексы охарактеризованы <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопией, РСА, РФА, УФ-спектроскопией, циклической вольтамперометрией.

Полученные комплексы являются катионными (не происходит депротонирования ни одного из дополнительных лигандов) и имеют различные размеры металлоцикла, образующегося в ходе показанной на рис. 1. реакции. В свою очередь, за счет конформационной подвижности данных лигандных фрагментов влияние этого эффекта на структуры оказалось не столь значительным. При этом в спектрах поглощения всех целевых соединений наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения по сравнению с их пентакоординированным предшественником.

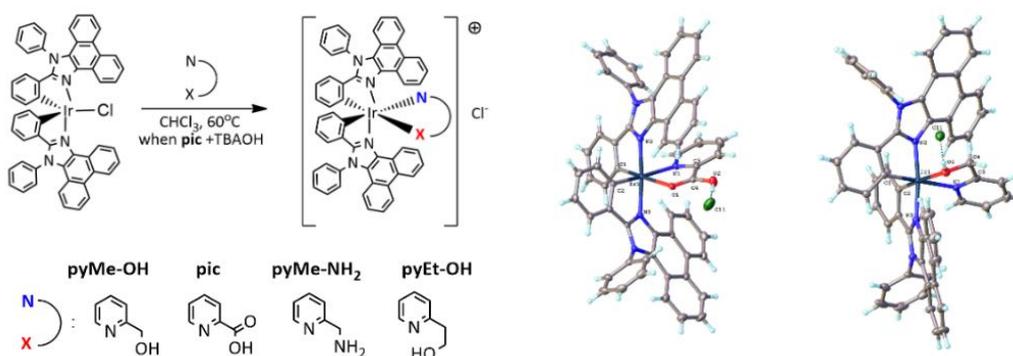


Рис. 1. Схема синтеза и молекулярные структуры некоторых комплексов иридия(III).

### Литература

1. Bezzubov S.I. et al. Overcoming the Inertness of Iridium(III) in a Facile Single-Crystal to Single-Crystal Reaction of Iodine Vapor with a Cyclometalated Chloride Monomer // Chem. - A Eur. J. 2018. Vol. 24, № 49.

**Синтез и термические свойства  $trans$ -[PtPy<sub>2</sub>(FcCOO)<sub>2</sub>]****Огаркова Н.К., Попова А.С., Медведев А.Г., Якушев И.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: [ogarkova-nadya00@mail.ru](mailto:ogarkova-nadya00@mail.ru)

Изучение гетерометаллических координационных соединений платиновых металлов, их структурных особенностей и взаимосвязи структура-свойства представляет интерес в связи с возможностью использования этих соединений в качестве гомогенных катализаторов и каталитически активных функциональных наноматериалов [1]. Применение карбоксилатных комплексов обусловлено отсутствием трудноудаляемых лигандов [2].

Ранее предложенный метод синтеза гетерометаллических карбоксилатных комплексов платины(II) [3] с ферроценкарбоновой кислотой, которые являются структурными аналогами каталитически активных комплексов [Pd(L)<sub>2</sub>(FcCOO)<sub>2</sub>], позволил применить методику к синтезу комплексов [Pt(Py)<sub>4</sub>(FcCOO)<sub>2</sub>], ведущий к образованию гетероядерных катионно-анионных комплексов на основе катиона тетрапиридинплатины(II) с металлсодержащей ферроценкарбоновой кислотой.

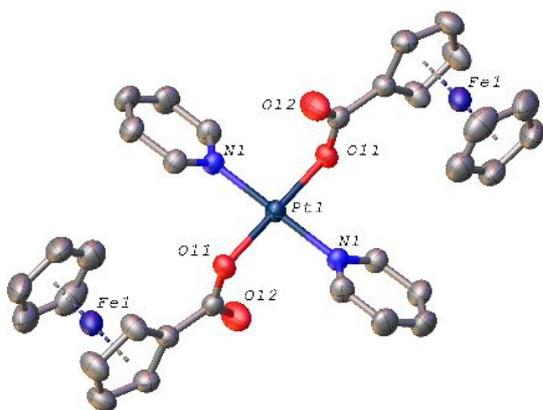


Рис 1. Структура  $trans$ -[PtPy<sub>2</sub>(FcCOO)<sub>2</sub>]

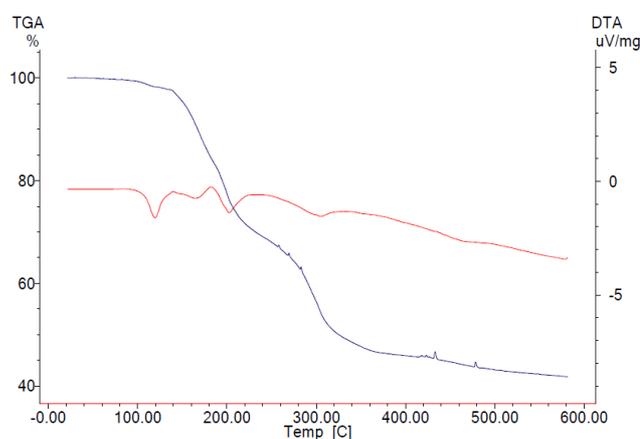


Рис 2. Термолиз  $trans$ -[PtPy<sub>2</sub>(FcCOO)<sub>2</sub>]

Изучены процессы изменения типа координации ферроценкарбоксилат-анионов и синтезированы гетерометаллические комплексы на основе Pt(II) и ферроценкарбоксилатных анионов: [PtPy<sub>4</sub>](FcCOO)<sub>2</sub>·2MeCOOH (I) и  $trans$ -[PtPy<sub>2</sub>(FcCOO)<sub>2</sub>] (II) [4]. Анализа данных ДСК-ТГА для II показал, что при нагревании в инертной среде не наблюдается существенных термических эффектов, а происходит только потеря массы при 160–360 °С. Методом XAFS спектроскопии в режиме *in situ* установлено, что термораспад комплекса II в восстановительной среде до 400 °С приводит к образованию биметаллических PtFe частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

**Литература**

1. S. Wang, D. Zhang, Y. Ma, H. Zhang, J. Gao, Y. Nie and X. Sun // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. P. 12429.
2. J. Váňa, J. Bartáček, J. Hanusek, J. Roithová and M. Sedlák, // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. P. 12746.
3. I. A. Yakushev, M. Yu. Nesterenko, P. V. Dorovatovskii, A. B. Kornev, A. D. Maximova, A. S. Popova, N. V. Cherkashina, A. V. Churakov, M. N. Vargaftik, // Russ. J. Coord. Chem. 2022. Vol. 48. P. 935-947.
4. I. A. Yakushev, N. K. Ogarkova, E. V. Khramov, N. S. Smirnova, M. Y. Nesterenko, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, A. S. Popova // Mendeleev Commun. 2023. in press.



## Пиренаты иттербия-гадолиния: эффективная ИК люминесценция и ее зависимость от морфологии порошка

Орлова А.В.<sup>1</sup>, Кожевникова В.Ю.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [lea.rosa.17@mail.ru](mailto:lea.rosa.17@mail.ru)

В последнее время все большее внимание привлекают сенсорные материалы на основе люминесцирующих соединений, так как они обеспечивают неинвазивность, высокую чувствительность, а также простоту создания измерительного устройства. Наибольшую точность обеспечивают люминофоры, обладающие узкими эмиссионными полосами и высокой интенсивностью люминесценции, такие как координационные соединения (КС) лантанидов. Несмотря на объём уже известных соединений, задача получения достаточной для практических применений интенсивности люминесценции пока что решена только для люминофоров видимого диапазона. В то же время, ИК-излучатели, в особенности соединения иттербия, незаменимы для биологических исследований, однако всё еще демонстрируют крайне низкую интенсивность люминесценции из-за подверженности многим видам тушения.

Среди основных тушителей люминесценции принято рассматривать колебательное тушение, тушение на дефектах, а также концентрационное тушение, которое, однако, для соединений иттербия считается нехарактерным из-за его электронного строения. В результате принято считать, что влияние кристалличности на люминесценцию КС незначительно.

В своих работах мы, однако, заметили, что это не так, и целью данной работы стало выявление влияния морфологии на люминесцентные свойства КС иттербия. Для этого необходимо получение эффективной ИК люминесценции, поэтому в качестве лиганда был выбран высокосопряженный пиренат-ион с низкой энергией триплетного состояния ( $T_1=14\,600\text{ см}^{-1}$ ): мы ожидали, что он обеспечит эффективную передачу энергии на резонансный уровень  $\text{Yb}^{3+}$ , высокое поглощение и минимальное колебательное тушение. Кроме того, чтобы избавиться от концентрационного тушения, получены биметаллические комплексы  $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{pyr})_3$ .

Комплексы  $\text{Yb}(\text{pyr})_3$ , полученный при комнатной температуре, оказался аморфным и обладал крайне слабой люминесценцией, однако после кипячения осадка действительно наблюдалась его постепенная кристаллизация, сопровождаемая увеличением квантового выхода с 0.1 до 1.5%. Аналогичная зависимость наблюдалась и для биметаллических комплексов, что позволило добиться рекордного значения квантового выхода иттербия в порошке среди КС – 6% для соединения  $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$ , полученного в результате кипячения.

Такая эффективная ИК люминесценция позволила протестировать пиренат иттербия для люминесцентной термометрии и биовизуализации. Использование в качестве температурнозависимого параметра интенсивности люминесценции позволило получить обратимый термометр с чувствительностью вплоть до  $0.15\% \text{K}^{-1}$  при температурах до  $300\text{ °C}$ . Для получения биометок была успешно использована суспензия  $\text{Yb}(\text{pyr})_3$  в водном растворе альгината натрия, обладающая высокой интенсивностью люминесценции, подходящим для клеточных применений размером частиц, а также низкой цитотоксичностью.



## Синтез циклометаллированных комплексов рутения (II) с 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридином и различными 2-арилбензоксазолами

Павлова Е.А., Лаврова М.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

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

Комплексы платиновых металлов имеют обширную область применения, и особенно интересным является использование комплексов рутения (II) в солнечных элементах, сенсibilизированных красителем (DSSC) – ячейках Грэтцеля. Одним из подходов к поиску новых красителей служит варьирование донорно-акцепторной природы заместителей в C<sup>N</sup> лигандах. Циклометаллированные комплексы рутения (II) являются перспективными соединениями из-за возможности тонкой настройки их фотофизических и электрохимических свойств. Настройка свойств реализуется с помощью модификации лигандов путем подбора нужных заместителей, поэтому анализ факторов, влияющих на свойства комплексов, является актуальной задачей.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы рутения (II) с 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой и 2-арилбензимидазолами [1]. В этой работе мы решили проверить, как будет замена гетероатома (одного азота на кислород) влиять на свойства комплексов. В качестве донорных C<sup>N</sup> лигандов в данной работе были выбраны бензоксазолы. Выбранные лиганды (L-R) имеют в составе сильно различающиеся по донорно-акцепторным свойствам хромофорные группы (R= 4-N(Me)<sub>2</sub>; 3,4-OMe; 4-H; 4-NO<sub>2</sub>; 4-F). В качестве акцепторного лиганда был выбран диметилловый эфир 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислоты (dmdcbp).

Полученные комплексы состава [Ru(L-R)(dmdcbp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> охарактеризованы спектрами <sup>1</sup>H ЯМР, исследованы электронной спектроскопией поглощения, люминесцентной спектроскопией и циклической вольтамперометрией.

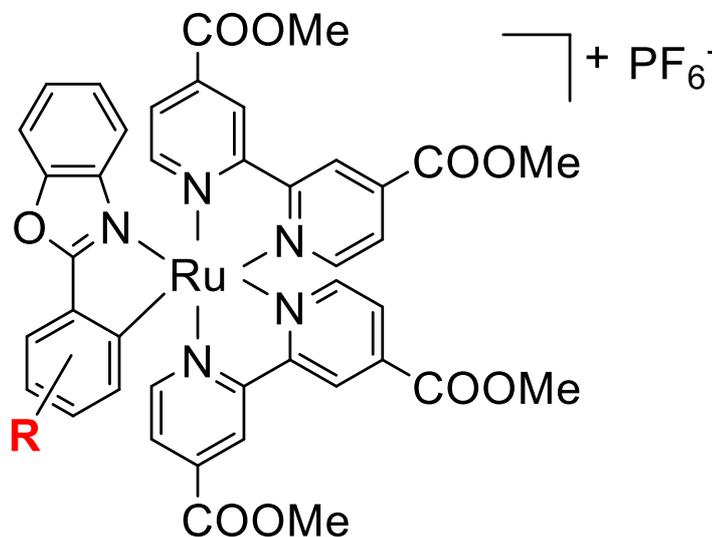


Рис. 1. Исследуемый комплекс состава [Ru(L-R)(dmdcbp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, где (R= 4-N(Me)<sub>2</sub>; 3,4-OMe; 4-H; 4-NO<sub>2</sub>; 4-F)

### Литература

1. Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.

**Электроосажденные сплавы систем кобальт – молибден и никель – вольфрам.****Анализ состава и свойств****Перковский Е.А., Касьянов Ф.В.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [s\\_samneko\\_s@mail.ru](mailto:s_samneko_s@mail.ru)*

Основными факторами при выборе материала электрода являются его каталитическая активность и стойкость к коррозии в используемых растворах. Из литературных данных известно, что этим требованиям отвечают сплавы переходных металлов, а именно молибденовые и вольфрамовые сплавы металлов подгруппы железа, которые проявляют электро-каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода, как в кислоте, так и в щелочных водных растворах. Использование электрохимического метода нанесения тонких сплавных покрытий позволяет снизить стоимость электродных материалов и, следовательно, стоимость получаемого водорода. В настоящей работе был проведен синтез сплавов систем Co – Mo и Ni – W путём электрохимического осаждения и сравнительный анализ состава полученных сплавов. Электрохимическое осаждение из раствора проводилось в гальваностатическом режиме на медную подложку с использованием трехэлектродной ячейки.

Анализируя систему Co – Mo по следующим параметрам: содержание Co и Mo, а также меди и кислорода в осажденном сплаве, состав электролита, время и скорость осаждения, состояние поверхности полученного сплава — можно заключить, что оптимальным является образец состава (57.7 масс.% Co и 29.9 масс.% Mo), синтезированный из электролита следующего состава:  $\text{CoSO}_4$  – 0.1 М,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – 0.01 М,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 0.2 М,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0.5 М,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – 0,2 М, при плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup> в течение 10 минут и значении pH = 7.9. Вышеназванный сплав, в состав для осаждения которого в качестве комплексообразователя был введен пирофосфат натрия, имеет однородную поверхность и толщину (40.66 нм).

В электроосажденных покрытиях Ni – W с ростом силы тока осаждения и концентрации соли вольфрама количество никеля (ат.%) увеличивается. Массовая доля кислорода уменьшается с ростом силы тока осаждения. Рост силы тока соответствует снижению доли меди как по ат.%, так и по масс.%, что говорит об увеличении толщины покрытия. Доля вольфрама меняется нелинейно. Особенно высокими показателями обладает образец, полученный при наименьшем значении плотности тока.

Установлена корреляция между химическим и электрохимическим соосаждением молибдена и вольфрама с гидроксоформами металлов триады железа. Определены составы и параметры осаждения сплавов с максимальным содержанием основных элементов и минимальным содержанием продуктов недовосстановления, а также оптимальной толщиной. Сплавы системы никель - вольфрам могут послужить альтернативой твердым покрытиям конструкционных изделий на основе хрома, при нанесении которых используются токсичные соединения для человека и окружающей среды. Эти материалы вызывают особый интерес благодаря своим физико - химическим свойствам, таким как износостойкость, сопротивляемость коррозии, поверхностная и термическая устойчивость, пластичность, а также электрокаталитическая активность. Таким образом, нанокристаллические сплавы никель - вольфрам перспективны как для инженерного использования в качестве коррозионноустойчивых покрытий, так и для фундаментальных исследований.



**Новые интерметаллиды  $\text{MoSb}_{2-x}\text{E}_x$  ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) структурного типа  $\text{OsGe}_2$** **Пленкин Д.С., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [danil.plenkin@chemistry.msu.ru](mailto:danil.plenkin@chemistry.msu.ru)*

Интерметаллические соединения представляют собой широкий класс неорганических веществ, богатый различными кристаллическими структурами. В то же время экспериментально доказано, что один и тот же структурный тип часто характеризуется строго определенным диапазоном количества валентных электронов на формульную единицу соединения. Существующая взаимосвязь между кристаллической и электронной структурой в конечном итоге определяет функциональные свойства веществ. Среди интерметаллических соединений можно выделить небольшую группу веществ, проявляющих аномальные неметаллические свойства. Как правило, в состав этих полупроводниковых интерметаллидов входят d-металл и элемент p-блока. Взаимодействие различных по симметрии и энергии d-орбиталей переходного металла и s- и p-орбиталей p-элемента приводит к формированию острых максимумов плотности состояний вблизи уровня Ферми, а в ряде случаев и к раскрытию энергетической щели. При определенном заполнении электронных энергетических уровней и попадании уровня Ферми в запрещенную зону соединение будет проявлять неметаллические свойства. Данная особенность электронной структуры и связанное с ними неметаллическое поведение данной группы интерметаллидов позволяет рассматривать эти вещества в качестве перспективных термоэлектрических материалов [1].

Структурный тип  $\text{OsGe}_2$ , помимо бинарных интерметаллических соединений ( $\text{TaP}_2$  [2] и  $\text{NbSb}_2$  [3]), включает и тройные фазы ( $\text{TiMoAs}_4$ ,  $\text{TiMoSb}_4$  [3]), обладающие 15-16 валентными электронами на формульную единицу. В то же время интерметаллид  $\text{MoSb}_2$ , имеющий 16 электронов на формульную единицу, не может быть синтезирован из простых веществ. При построении зонной структуры данного гипотетического соединения в структурном типе  $\text{OsGe}_2$  уровень Ферми находится выше по энергии характерного минимума плотности состояний, что позволяет выдвинуть гипотезу о возможном гетеровалентном замещении сурьмы на атом другого p-элемента с меньшим числом валентных электронов для уменьшения заполнения электронных энергетических уровней и смещения уровня Ферми. Синтезы, проведенные в системах  $\text{Mo-Sb-E}$  ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), подтверждают наличие фазы на основе  $\text{MoSb}_2$  структурного типа  $\text{OsGe}_2$ . При уточнении кристаллической структуры показано, что атом p-элемента замещает атом сурьмы только в одной ее кристаллографической позиции.

В рамках данной работы мы сообщаем о существовании квазибинарных соединений  $\text{MoSb}_{2-x}\text{Sn}_x$ ,  $\text{MoSb}_{2-x}\text{Ga}_x$  и  $\text{MoSb}_{2-x}\text{Ge}_x$  структурного типа  $\text{OsGe}_2$ , а также приводим их синтез, кристаллическую и электронную структуру.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.*

**Литература**

1. Likhanov M. S., Shevelkov A. V. // *Rus. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. P. 2231-2255.
2. Lomnytska Ya. et al. // *Journal of Solid State Chemistry.* 2019. Vol. 277. P. 77-82.
3. Derakhshan S. et al. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 1459-1463.



**Координационные соединения нитрата уранила с амидами:****синтез, структура, свойства****Полухин М.С.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>***Студент, 2 курс бакалавриата*

<sup>1</sup> *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–  
Российский технологический университет, фундаментальная и прикладная химия,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
E-mail: [polukhin.max2019@yandex.ru](mailto:polukhin.max2019@yandex.ru)*

Координационные соединения нитрата уранила с различными органическими лигандами, в том числе и с амидами представляют большой интерес для прикладной химии и материаловедения, поскольку могут обладать высокими электрофизическими, каталитическими и люминесцентными свойствами.

Синтез координационных соединений нитрата уранила осуществлялся путем смешивания навесок дигидрата нитрата уранила с выбранными амидами: N,N-диметилацетамидом, ацетамидом, N-метилмочевиной, бензамидом, амидами валериановой и пропановой кислот в мольных соотношениях 1:2. Выбор мольных соотношений определяли на основании литературных данных [1]. Для гомогенизации полученных смесей к ним добавляли 5–10 мл воды в случае N,N-диметилацетамида, ацетамида и амида пропановой кислоты и 5–10 мл раствора этанола для бензамида, N-метилмочевины и амида валериановой кислоты. Кристаллизацию соединений осуществляли при комнатной температуре 23–25 °С.

Состав, фазовую чистоту и строение выделенных соединений определяли совокупностью методов анализа: элементный анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. В результате проведенных исследований было показано, что полученные соединения имеют следующий состав:  $[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$ , где L – выбранные амидные лиганды.

Методом рентгеноструктурного анализа, для  $[UO_2(AA)_2(NO_3)_2]$ ,  $[UO_2(MeUr)_2(NO_3)_2]$  было показано, что комплексы кристаллизуются в моноклинной ( $a = 7.7649(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.2125(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6123(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.060(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 613.25(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) и триклинной сингонии ( $a = 6.4585(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3095(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6202(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.584(2)^\circ$ ,  $\beta = 94.363(3)^\circ$ ,  $\gamma = 112.190(2)^\circ$ ,  $V = 323.88(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ) соответственно. Координационное число в представленных комплексах равно 8, тип координационного полиэдра – гексагональная бипирамида. Было показано, что за счет развитой системы водородных связей в структурах полученных комплексов формируются протяженные полости. Это обстоятельство позволяет использовать полученные комплексы для интеркалирования некоторых ионов из растворов.

*Благодарность выражается Караваеву И.А. за предоставление интересной тематики.*

**Литература**

1. T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda. Correlation between intermolecular hydrogen bonds and melting points of uranyl nitrate complexes with cyclic urea derivatives. // Polyhedron. 2015. V. 96. P. 102-106,



## Синтез монокристаллов NbSe<sub>2</sub> методом химических транспортных реакций

**Попов Л.Н., Сергеев А.И.**

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: [lioniaeee@gmail.com](mailto:lioniaeee@gmail.com)

Одним из интенсивно развивающихся направлений физики и химии твердого тела является поиск и исследование новых материалов, демонстрирующих уникальные электронные свойства. Одним из таких материалов являются слоистые халькогениды переходных металлов, в частности NbSe<sub>2</sub>, способный становится сверхпроводником при температуре 7.2 К. Это важно для создания гетероструктур, например, с халькогенидами висмута, которые, в свою очередь, проявляют свойства топологических изоляторов.

Для получения таких гетероструктур необходимо получить достаточно совершенные монокристаллы NbSe<sub>2</sub>. Высокая температура плавления и отсутствие точной линии ликвидуса на фазовой диаграмме Nb–Se [1] не позволяет использовать методы роста монокристаллов из их расплава (метод Бриджмена и Чохральского). В качестве метода синтеза был выбран метод химических транспортных реакций (ХТР) [2], позволяющий использовать не слишком высокую температуру. А впоследствии тем же способом нанести слой Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

За основу были выбраны условия синтеза, приведенные в работе [3], с рабочими температурами 850 °С в зоне испарения и 800 °С в зоне кристаллизации.

Для улучшения качества кристаллов была предложена технология инжектора. Инжектор состоит из двух капилляров, которые разделяют пространство ампулы на две зоны и разделяют потоки веществ, проходящих в ампуле, что должно облегчить прохождение синтеза, ускорить его и увеличить качество полученных монокристаллов. Действительно, так были получены наиболее совершенные кристаллы NbSe<sub>2</sub> (рис. 1).

Также методом ХТР на поверхности монокристаллов NbSe<sub>2</sub> удалось добиться переноса Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с образованием тройной фазы состава NbBiSe<sub>3</sub>, которая, по мнению авторов [4], представляет собой чередование слоёв BiSe и NbSe<sub>2</sub>.

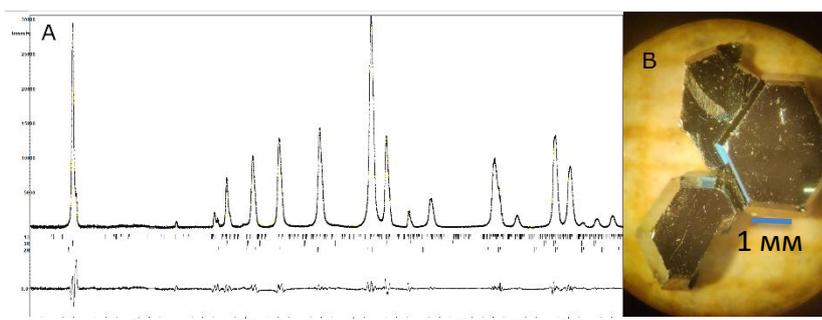


Рис. 1. А Дифракционная картина для перетертых монокристаллов NbSe<sub>2</sub>;  
В фото монокристаллов NbSe<sub>2</sub>

### Литература

1. Massalski, T.B. (editor-in-chief): "Binary Alloy Phase Diagrams", Second Edition, Vol. 3, T.B. Massalski (editor-in-chief), Materials Information Soc., Materials Park, Ohio (1990)
2. Г. Шефер. Химические Транспортные реакции / Пер. с нем., под ред. Н. П. Лужной, М., "Мир", 1964, 190 с.
3. R. Vaidya, M. Dave, S. G. Patel, A. R. Jani. // Indian J Phys. 2005. V. 79(1). P. 85 – 87.
4. Kamminga, M. E., Batuk, M., Hadermann, J., Clarke, S. J. Misfit phase (BiSe)<sub>1.10</sub>NbSe<sub>2</sub> as the origin of superconductivity in niobium-doped bismuth selenide. // Communications Materials. 2020. V. 1(1).

**Комплексы меди(II) и никеля(II) с диметилглиоксимом****Проконова О.В.<sup>1</sup>, Волчкова Е.В.<sup>1</sup>, Андреева Н.А.<sup>2</sup>***Студент, 2 курс магистратуры*<sup>1</sup>*МИРЭА — Российский технологический университет Москва, Россия*<sup>2</sup>*ИМЕТ РАН, Москва, Россия**E-mail: [olgaprokopova1998@mail.ru](mailto:olgaprokopova1998@mail.ru)*

Купраты с перовскитной структурой перспективны в электронной промышленности в качестве высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамических покрытий [1]. Впервые ВТСП-керамика была получена в 1986 г. Й. Беднорцем и К. Мюллером. Эта керамика была изготовлена на основе лантана, бария и оксида меди ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ), и обладала высокой температурой сверхпроводящего перехода  $T = 35$  К. На сегодняшний день можно обнаружить множество работ, посвященных исследованию купратов, содержащих данные о структурах, а также сведения об их физико-химических свойствах в области низких температур ( $T < 300$  К). Однако, в литературных источниках сведения о проведении синтезов медьсодержащих сложных оксидов в высокотемпературной области (500–800 °С) достаточно ограничены.

Нами был предложен метод получения ВТСП нанесением на керамическую подложку раствора гетерометаллического координационного соединения (ГМКС) с последующим пиролизом покрытия [2]. ГМКС синтезировали двумя аналогичными способами с использованием различных растворителей в мольном соотношении  $\text{Ni}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{L} = 1 : 1 : 2$ .

В обезвоженный этанольный раствор диметилглиоксима ( $\text{DH}_2$ ) по каплям добавили гомогенную смесь хлорида никеля(II) и хлорида меди(II). В результате получен красно-коричневый комплекс, где, предположительно, происходит нарушение внутримолекулярных водородных связей с координацией молекул лиганда через атом кислорода оксимной группы.

Аналогичный синтез проводили в среде обезвоженного ацетона. Выделен однородный мелкокристаллический осадок зеленого цвета. В течение двух недель на дне маточного раствора образовались кристаллы стержневидной формы. На воздухе начинается процесс гидролиза продукта и деструкция органического лиганда, результатом которого наблюдалось образование розового комплекса - диметилглиоксимата никеля(II).

Полученные соединения охарактеризованы данными ИК-спектроскопии, термогравиметрического исследования и элементного анализа. Фазовый состав продукта пиролиза, полученного при 900 °С представлен основной фазой  $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ .

*Работа выполнена в рамках бюджетной тематики (Госзадание 075-00947-20-00). Исследования выполнены в рамках инициативной темы №145-ИТХТ (МИРЭА-Российский технологический университет)*

*Синтезы соединений проведены в рамках Госзадания №075-00328-21-00*

**Литература**

1. А. с. 1830396 СССР, С 25 D 15/00, 5/50, С 23 с 18/38. Способ получения сверхпроводящих керамических покрытий типа купратов с перовскитной структурой / А.В. Рычагов, Ю.П. Ипатов, В.Е. Дозорцев, В.Е. Сытников, В.И. Яшнов (СССР) 4667322/02 ; заявл. 23.03.89 ; опубл. 30.07.93 ; Бюл. 28. – 3 с.
2. Пат. 2757656 Российская Федерация МПК С23С 26/00 (2006.01), С01G 53/00 (2006.01), С01G 23/00 (2006.01) и т.д. Способ получения покрытия из однофазного титаната никеля на корундовой подложке/И.В. Фадеева; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН). - №2757656/С1; заявл. 19.10.21; опубл. 19.10.2021, Бил. №29-2 с.



**BaAg<sub>1,8</sub>Bi<sub>2</sub> и BaAu<sub>1,8</sub>Bi<sub>2</sub>: синтез, строение и свойства****Рахманов Е.О., Шилов А.И., Лысенко К.А., Хадиятова А.А., Морозов И.В.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [ra-jenya@yandex.ru](mailto:ra-jenya@yandex.ru)

Слоистые соединения состава  $ATM_2Y_2$ , где А-щелочной металл, ЩЗЭ или РЗЭ, ТМ – переходный элемент, Y – p-элемент 14 или 15 группы, привлекают внимание исследователей, благодаря интересным физическим свойствам. Например, они могут демонстрировать сверхпроводимость и переходы в состояние упорядоченных волн спиновой плотности (SDW) [1], или зарядовой плотности (CDW) [2].

Монокристаллы  $Ba(TM)_{1,8}Bi_2$  ( $TM=Au, Ag$ ) синтезировали из расплава собственных компонентов с соотношением реагентов  $Ba : (Au; Ag) : Bi = 1 : 2 : 6$ . Приготовление навесок выполняли в сухом аргоновом боксе. Все реагенты помещали в алундовый тигель, который заваривали в атмосфере аргона в ниобиевый контейнер. Контейнер запаивали при пониженном давлении в вакуумированную кварцевую ампулу. Ампулу нагревали в печи до температуры 1050 °С, выдерживали 24 часа, а затем охлаждали со скоростью 3 °С/ч до температуры 400 °С. Тигель извлекали и аккуратно раскалывали, после чего избыток висмута удаляли центрифугированием при 400 °С. В результате были получены пластинчатые монокристаллы  $Ba(TM)_{1,8}Bi_2$  с линейными размерами до 7 мм.

Монокристаллы исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа, посредством которого удалось подтвердить наличие дефицита по Au и Ag. Дальнейшие исследования методом РСА позволили определить структуру  $BaAu_{1,8}Bi_2$  и уточнить структуру  $BaAg_{1,8}Bi_2$ , показав наличие ранее не наблюдавшегося разупорядочения.

Оба соединения являются изоструктурными, при этом в структуре присутствует чередование слоев, в которых висмут, имеющий тетраэдрическое окружение из атомов благородного металла, образует квадратную сетку, и инвертированных слоев, где благородный металл, разупорядоченный по 4 позициям, окружен 4 атомами висмута.

Между слоями находятся позиции атомов висмута с заселенностью 0,2, заполненные только в том случае, когда в вершинах тетраэдров как верхнего, так и нижнего слоя есть вакансии.

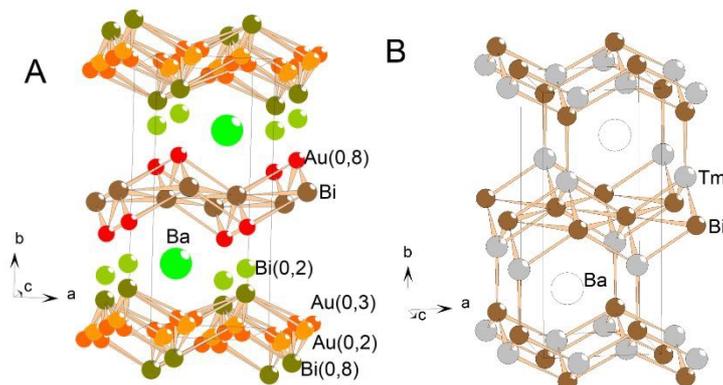


Рис. 2. Кристаллическая структура  $BaAu_{1,8}Bi_2$  с учетом разупорядочения **A**; идеализированная структура  $Ba(TM)_{1,8}Bi_2$  **B**.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант № 22-43-02020 и частичной поддержке фонда Фольксваген.

**Литература**

1. M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide  $BaFe_2As_2$  // *Physical Review B*. 2008. Vol. 78. 020503(R).
2. R. Gupta, A. Thamizhave, K. P. Rajeev, Z. Hossain. A brief review of the physical properties of charge density wave superconductor  $LaPt_2Si_2$  // *Supercond. Sci. Technol.* 2022. Vol. 35. 084006



## Термическое разложение продуктов взаимодействия нитрата и перхлората кобальта (II) с ацетамидом и карбамидом

*Родригес Пинеда Р.А.<sup>1</sup>, Бузанов Г.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет»,

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*E-mail: [rodriguez.pineda@yandex.ru](mailto:rodriguez.pineda@yandex.ru)*

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в том числе его модификация, известная как метод «горения растворов» (solution combustion synthesis, SCS) [1], является одним из перспективных методов получения наноксидов и материалов на их основе, обладающих уникальным спектром физико-химических свойств [2]. В качестве окислителей, как правило, используются нитраты соответствующих металлов, а в качестве восстановителей, играющих роль топлива, различные органические соединения. Очевидно, что при взаимодействии этих веществ в растворе формируются координационные соединения, которые составляют ключевое звено при протекании процесса SCS.

В ходе данной работы были выделены и идентифицированы координационные соединения нитрата и перхлората кобальта(II) с карбамидом (Ur) и ацетамидом (AA) в различных мольных соотношениях. Фазовая чистота и предполагаемый состав целевых продуктов доказаны совокупностью методов исследования, таких как, элементный анализ, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия. Анализ полученных результатов говорит о формировании соединений следующих составов:  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{AA}$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$ .

Для выделенных соединений был проведен комплексный термический анализ, включающий термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию. Было показано, что при разложении в атмосфере воздуха конечными продуктами термодеструкции являются наночастицы тетраоксида трикобальта со структурой обращенной шпинели, а в атмосфере аргона возможно также образование металлического кобальта. Фазовая чистота, состав и морфология конечных продуктов термолиза были определены методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопией [3].

### Литература

1. Ковальчукова О.В., Абсаян Я. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов / РГУ имени Косыгина, Москва. 2022.
2. Росляков С. И. Получение нанокристаллических порошков Ni и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом СВС в растворах и исследование их каталитических и магнитных свойств. 2016. С. 146.
3. Elena V. Savinkina, Igor A. Karavaev, Mikhail S. Grigoriev, Grigorii A. Buzanov, Margarita N. Davydova. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition // Inorganica Chimica Acta. 2022. С. 532.



## Синтез и свойства карбонатапатитов с различной морфологией

Рындык М.П.<sup>1,2</sup>, Кретов Е.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

E-mail: [mpryndyk@edu.hse.ru](mailto:mpryndyk@edu.hse.ru)

Создание эффективных синтетических материалов для костной хирургии является актуальной задачей. Считается, что неорганической основой костной ткани является гидроксиапатит (НАр). Именно поэтому НАр наряду с  $\alpha$ - и  $\beta$ -трикальцийфосфатами (ТСР) широко применяется для костного протезирования. Фундаментальным недостатком этих фаз является неудовлетворительная скорость резорбции, слишком высокая для ТСР и слишком низкая для НАр. Возможное решение проблемы основано на использовании карбонизированных апатитов, в которых часть анионов замещена карбонат-анионами (carbonated apatite либо carbonated hydroxyapatite САР). Эти композиционно неоднородные вещества демонстрируют скорость резорбции, промежуточную между НАр и ТСР и приемлемую биосовместимость. В 2017 году использование САР было одобрено в Японии [1], однако химическая и морфологическая неоднородность САР существенно ограничивает перспективы их широкого применения в медицине.

Целями настоящего исследования являлись разработка метода синтеза морфологически однородного САР, исследование особенностей его резорбции *in vitro* и *in vivo*, а также изучение биосовместимости. Взаимодействием  $\text{Ca}[\text{EDTA}]$ ,  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в гидротермальных условиях при температуре 120–160 °С нами были синтезированы микроразмерные узкодисперсные карбонатапатиты пластинчатой (САР-Р) и гексагональной морфологии (САР-Н) [2]. Состав и строение полученных соединений были изучены методами XRD, FT-IR, EDX. Термохимические свойства были исследованы методами DSC и TGA. Мы показали, что САР-Р и САР-Н демонстрируют скорость резорбции *in vitro* и *in vivo*, промежуточную между НАр и ТСР, и превосходную биосовместимость. Химическая природа резорбции, а также предполагаемые причины повышенной биосовместимости САР-Р и САР-Н также обсуждаются в докладе.

Результаты настоящей работы будут применены для создания отечественных имплантатов для костной хирургии и стоматологии.

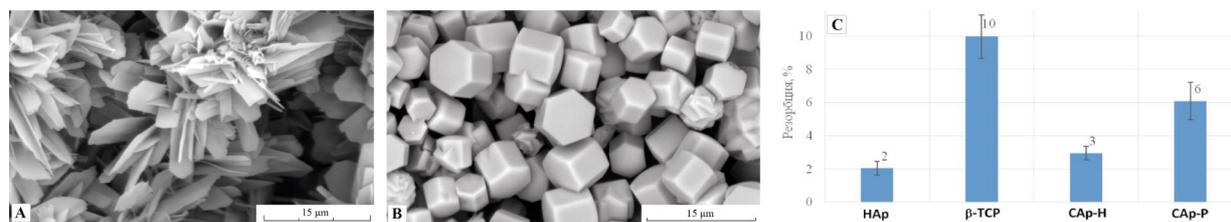


Рис. 1. А Карбонатапатит с пластинчатой морфологией, САР-Р; В Карбонатапатит с гексагональной морфологией, САР-Н; С Сравнительная эффективность резорбции *in vivo* для НАр,  $\beta$ -ТСР, САР-Н, САР-Р

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 21-73-30010.

### Литература

- Hayashi K., et al. Honeycombs Composed of Carbonate Apatite, Hydroxyapatite, and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate as Bone Graft Substitutes: Effects of Composition on Bone Formation and Maturation // ACS Appl. Bio Mater. 2020. Vol 3. No 3. P. 1787–1795
- Nifant'ev I.E., Kretov E.A. et al. Hydrothermal synthesis of perfectly shaped micro- and nanosized carbonated apatite // Inorg. Chem. Front. 2021. Vol. 8. P. 4976–4989



**Синтез, строение и люминесцентные свойства разнолигандных комплексов пивалатов РЗЭ с триэтаноломином**  
**Сабитова И.А.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>**

*Студент, 3 курс специалитета*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: [i\\_sabitova@yahoo.com](mailto:i_sabitova@yahoo.com)*

В настоящее время активно развивается координационная химия редкоземельных элементов (РЗЭ). Смешанно-металлические комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  рассматриваются в качестве перспективных сенсорных материалов, в том числе для люминесцентной термометрии.

Целью данной работы является изучение строения, состава и люминесцентных свойств разнолигандные комплексы пивалатов (соли 2,2-диметилпропановой кислоты,  $\text{Piv}^-$ ) РЗЭ с триэтаноломином ( $\text{TeaH}_3$ ). В рамках данной работы синтезированы комплексы состава  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)(\text{TeaH}_3)(\text{Piv})_5] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}$ ) и  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}_{0.32}\text{Tb}_{0.64}, \text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}$ ). Синтез проводили по реакции взаимодействия триспивалатов лантанидов  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$  [1] с  $\text{TeaH}_3$  в ацетонитриле. Состав и строение веществ подтверждали методами РФА, РСА, ТГА, МС-ИСП и ИК спектроскопией.

Полученные соединения представляют собой биядерные алкоголято-карбоксилатные комплексы с мостиковым  $\text{TeaH}_2^-$  лигандом. Тем не менее, соединения оказываются устойчивы на воздухе, что необычно для алкоголятов и объясняется макрохелатным эффектом триэтанолamina.

Изучено термическое поведение синтезированных комплексов в диапазоне температур от 25 до 1000 °С, а также люминесцентные свойства комплексов  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  и их смешанно-металлических комплексов в диапазоне температур от 25 до 300 °С. Показано, что отщепление молекул ацетонитрила и воды от комплекса  $\text{Eu}$  приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Также установлено, что при нагревании на воздухе комплексов  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  происходят две последовательные стадии гидролиза с отщеплением двух молекул  $\text{TeaH}_3$  (180–210 °С, 260–300 °С). Для смешанно-металлических комплексов наблюдается резкий рост отношения полос люминесценции  $\text{Eu}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) к  $\text{Tb}$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) (luminescence intensity ratio, LIR) при 200 °С, что соответствует отщеплению первой молекулы  $\text{TeaH}_3$ . Резкий рост LIR, вероятно, связан с образованием координационного полимера, в котором вероятность передачи энергии с  $\text{Tb}$  на  $\text{Eu}$  выше, чем в молекулярном комплексе. После отщепления второй молекулы  $\text{TeaH}_3$  образуется смесь  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , а люминесценция комплексов полностью затухает.

Для оценки люминесцентных свойств термометров была рассчитана их относительная чувствительность,  $S_r$  (1), максимальное значение которой для  $[\text{Eu}_{0.64}\text{Tb}_{1.36}(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  составило 3.17 %/К, а для  $[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{1.9}(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  — 0.65 %/К. Таким образом, синтезированные смешанно-металлические комплексы могут быть использованы в качестве одноразовых люминесцентных термометров.

$$S_r, \%/\text{K} = \frac{1}{\text{LIR}} \frac{d\text{LIR}}{dT} \quad (1)$$

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-73-10089). В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского Университета.*

### Литература

1. D. Tsymbarenko, I. Martynova, et al. One-dimensional coordination polymers of whole row rare earth tris-pivalates // J. Solid State Chem. 2018. Vol. 258. P. 876-884.





## Технология роста и исследование свойств синтетических гранатов, легированных церием, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации

Салтанова Е.С.<sup>1,2</sup>, Фёдоров В.А.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>ФГБОУВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

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

Кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов (ИАГ) применяют, как материал, используемый в ультрафиолетовой и инфракрасной оптике, сцинтилляционных экранов в детекторах скоростной рентгеновской томографии высокого пространственного разрешения, катодолюминесцентных экранов и в других отраслях приборостроения [1]. Оптические материалы из ИАГ можно использовать в широкой области спектра 250-5000 нм.

Ионы редкоземельных металлов наиболее часто применяются в качестве люминесцентных активаторных ионов висинтетических кристаллах со структурой гранатов [2]. Быстро затухающие сцинтилляции в кристаллах гранатов могут быть получены при их активации ионами редкоземельных металлов, например ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , люминесценция которых соответствует межконфигурационным f-d переходам [2]. Межконфигурационные переходы в трехвалентных редкоземельных ионах являются разрешенными по мультиплетности и четности, это объясняет их быструю кинетику затухания, лежащую в диапазоне 70–100 нс [2].

Метод горизонтальной направленной кристаллизации (метод Багдасарова) [3] по возможности получения крупногабаритных пластинчатых кристаллов не имеет аналогов среди современных методов выращивания кристаллов, но имеет ряд специфических особенностей, которые исследуются в данной работе.

Целью работы было выращивание методом Багдасарова кристаллов гранатов с общей формулой  $(\text{Ln}1)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:(\text{Ln}2)^{3+}$ , где Ln1 — Y, Lu или их комбинация, а Ln2 — Ce, для изготовления из них сцинтилляционных экранов с рабочей апертурой до 60–80 мм и исследование их характеристик.

В данной работе сделана оценка возможного содержания и распределения ионов церия по длине выращенных кристаллов, исходя из особенностей метода Багдасарова, определен фазовый состав выращенных кристаллов, измерены спектры поглощения полученных образцов, исследованы их люминесцентные и кинетические характеристики. В работе также проанализирован элементный состав кристаллов с помощью методов масс-спектрометрии, рентгенофлуоресцентции, энергодисперсионного анализа.

*Выражаем благодарность центру коллективного пользования института ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, РФ*

### Литература

1. Гречушников Б.Н., Карпов И.И., Багдасаров Х.С., Зверев Г.М., Оптические свойства и применение в лазерах кристаллов иттрий-алюминиевого граната: Обзоры по электронной технике, J& 3 (418), 4(423). -М.: ЦНИИ "Электроника", 1976. 119 с., ил.
2. Ханин В.М. Сцинтилляционные процессы в активированных церием керамиках со структурой граната: дис. Кан. Физ-мат. наук: 01.04.07.-Санкт-Петербург, 2017.- 171 с.
3. Х.С. Багдасаров. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. Москва:ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.





## Исследование влияния условий синтеза на фазовый состав бифазной биокерамики трикальцийфосфат/гидроксиапатит

Самофалов П.С.<sup>1</sup>, Голубчиков Д.О.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>

Студент, 1 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [samofalovpavel638@gmail.com](mailto:samofalovpavel638@gmail.com)

В 21 веке одной из наиболее актуальных проблем является восстановление поврежденных участков костной ткани. Новое поколение биосовместимых материалов, которые смогут поддерживать регенерацию здоровой ткани в организме, может быть имплементировано для решения данной проблемы. На сегодняшний день, наиболее популярными являются материалы на основе инертных металлов или их сплавов, например, титана, из-за своих механических свойств и химической инертности, но они обладают рядом существенных недостатков. Так, некоторые свойства металлических материалов могут значительно превосходить механические свойства костной ткани, что будет приводить к стресс-экранирующему эффекту, а также некоторые элементы в сплавах обладают цитотоксичностью, а их безопасные аналоги слишком дороги для массового производства. В связи с этим, более перспективно использование биокерамики на основе фосфатов кальция, являющихся основой неорганической составляющей костной ткани. Данный тип материалов обладает отличной биосовместимостью и способностью к резорбции в физиологических условиях, что очень важно для костно-тканевой инженерии. В данной работе была исследована бифазная биокерамика состава ГАП(гидроксиапатит)/ТКФ(трикальцийфосфат). Порошки прекурсоров бифазной биокерамики состава ГАП/ТКФ были получены смешиванием растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в соотношениях Са/Р = 1.33, 1.5 и 1.67 с варьированием рНв диапазоне от 6.5 до 10.5 и температуры, при которой проводился синтез, в диапазоне от 40 до 80 °С. Для получения керамики производился обжиг при 1000 °С в течение часа.

В ходе работы были изучены состав и свойства бифазной керамики состава ГАП/ТКФ из порошков, которые были синтезированы при заданных рН и t (°С) при фиксированном Са/Р (1.5) и при заданных рН и Са/Р с фиксированной температурой (60 °С). Параметры, варьирование которых производилось в процессе проведения эксперимента, отражены в таблице 1. Для определения фазового состава керамики был проведен рентгенофазовый анализ. Полученные порошки и образцы керамики были также исследованы методами динамического лазерного светорассеяния, растровой электронной микроскопии, термогравиметрии, спектрометрии, дилатометрии. Также были изучены механические свойства полученной бифазной керамики.

Таблица 1. Соотношение ГАП/ТКФ в смеси порошков после обжига, %

Са/Р <sub>заданное</sub>	рН	6.5	8.5	10.5
	1.33		ГАП: 0% ТКФ: 100%	ГАП: 0% ТКФ: 100%
1.5		ГАП: 43% ТКФ: 57%	ГАП: 100% ТКФ: 0%	ГАП: 7% ТКФ: 93%
1.67		ГАП: 67% ТКФ: 33%	ГАП: 100% ТКФ: 0%	ГАП: 75% ТКФ: 25%





### Влияние природы РЗЭ и условий осаждения 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., Долженко В.Д.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [d.semeshkima@gmail.com](mailto:d.semeshkima@gmail.com)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют комплексные полиядерные катионы состава  $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) с жёстким каркасом из атомов никеля, связанных мостиковыми аминокислотами. Полость внутри каркаса имеет фиксированный размер, поэтому устойчивость катиона снижается от La к Nd [1].

При добавлении к раствору комплексного катиона нитрата любого РЗЭ образуется кристаллический осадок с анионом  $[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  ( $\text{Ln}' = \text{Ce-Lu}$ ), в структуре которого РЗЭ распределяются по катионным и анионным позициям. Из-за частичного разрушения катиона в растворе и большей устойчивости комплексного аниона ( $KЧ = 10$ ) с крупными РЗЭ происходит частичное замещение элемента-осадителя  $\text{Ln}'$  элементом  $\text{Ln}$ . Ранее показано, что такое замещение в комплексах с  $\text{Ln} = \text{La-Nd}$  и  $\text{Ln}' = \text{Gd}$  максимально для комплексов неодима [1]. В данной работе изучено влияние природы элемента осадителя на степень замещения для комплексов с церием в катионе, а также исследована возможность управления степенью замещения с помощью изменения условий осаждения.

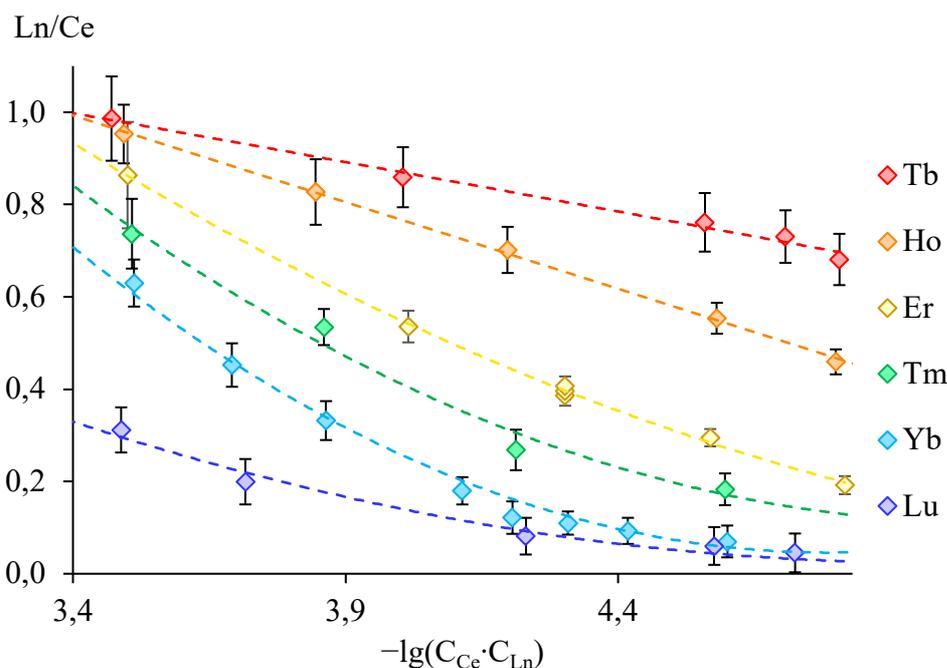


Рис. 1. Зависимость степени замещения Ln на Ce от природы Ln и условий осаждения

Синтезирована и охарактеризована методами ИК, РФА и ICP-MS серия изоструктурных комплексов  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ). Методом ЭСП исследованы процессы в растворах в ходе кристаллизации. Показано, что замещение элемента в анионной позиции церием увеличивается при уменьшении радиуса элемента-осадителя, а также при выращивании кристаллов в более разбавленных растворах. Предложена модель равновесий в растворе, объясняющая наблюдаемые закономерности.

#### Литература

1. Bezzubov S. I. et al. l-Alanine/nickel-induced size sorting of lanthanide (III) ions in 4f-4f heterometallic complexes //Crystal Growth & Design. 2017. Vol. 17. №. 3. P. 1166-1172.





## Влияние реакций анодных материалов с электролитом на безопасность натрий-ионных аккумуляторов

Сердюков Г.Д.,<sup>1</sup> Рулев А.А.<sup>2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

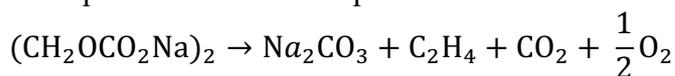
<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

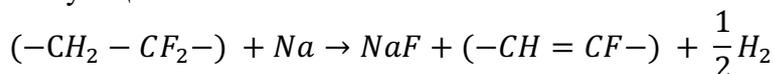
Для развития возобновляемых источников энергии необходимы стационарные накопители энергии, например, электрохимические источники тока. На использование литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для этих целей существуют ограничения [1], связанные с неравномерными запасами лития по странам. В лабораторных условиях активно развивается другая технология - натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которая лишена подобных недостатков [2].

Актуальны вопросы, связанные с термической безопасностью НИА. На термический разгон аккумулятора могут влиять различные реакции, сопровождающиеся тепловыми эффектами [3]. Для НИА наблюдается недостаток исследований в этой области. В рамках работы оценены температурные интервалы и величины тепловых эффектов реакций анодных материалов, электролита и полимерного связующего, таких как:

- Разложение SEI (Solid Electrolyte Interphase) - пассивирующего слоя, образующегося на поверхности анодного материала в результате электрохимического восстановления электролита. Основной органический компонент - диэтиленкарбонат натрия



- Взаимодействие внедренного в структуру анодного материала натрия с полимерным связующим:



### Литература

1. Hounjet L. J. Comparing lithium- and sodium-ion batteries for their applicability within energy storage systems // Energy Storage. 2022. V. № 3 (4). P. 1–10.
2. Rudola A. [и др.]. Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook // Journal of Materials Chemistry A. 2021. V. № 13 (9). P. 8279–8302.
3. Zhou Q. [и др.]. Thermal Stability of High Power 26650-Type Cylindrical Na-Ion Batteries // Chinese Physics Letters. 2021. V. № 7 (38).





**Влияние микроструктуры Ni-обогащенных слоистых оксидных катодных материалов ЛИА на циклическую и термическую стабильность**  
**Ситникова Л.А.<sup>1</sup>, Должикова Е.А.<sup>1,2</sup>, Савина А.А.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, CEST, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

*E-mail: [Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru](mailto:Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru)*

Слоистые оксиды переходных металлов  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ) с повышенным содержанием никеля ( $x \geq 0.8$ , Ni-обогащенные NMC) считаются наиболее перспективными кандидатами, выступающими в качестве положительного электрода (катода), для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) следующего поколения. Не смотря на высокую электрохимическую емкость, Ni-обогащенные NMC ограничены в практическом применении из-за высокой потери ёмкости при электрохимическом циклировании с извлечением более 80–90 % лития, а также из-за низкой термической устойчивости, что связано, в первую очередь, с неустойчивостью к механическим напряжениям вторичных агломератов материала, состоящих из первичных зёрен субмикронного размера. Наиболее предпочтительный способ для преодоления этих недостатков является создание радиальной организации агломератов, которая повышает трещиностойкость и из-за преимущественной ориентации каналов диффузии лития от центра к периферии агломератов увеличивает сохранения емкости при высоких скоростях заряда/разряда.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния микроструктурной организации Ni-обогащенного слоистого оксида на электрохимическую и термическую стабильность. Для этого были получены серии образцов катодных материалов  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$  со структурой «ядро-оболочка» с различной толщиной Co-содержащего покрытия с помощью метода соосаждения и гидротермального синтеза с использованием микроволнового излучения. Установлено с помощью методов ПЭМ на предварительно изготовленных тонких срезах частиц, что образцы, синтезированные с помощью метода соосаждения, представляют собой сферические агломераты размером 10–15 мкм, состоящие из первичных кристаллитов размером 200–300 нм преимущественно прямоугольной формы. В отличие от них, катодные материалы, полученные микроволновым гидротермальным способом, демонстрируют четко ориентированное расположение первичных кристаллитов прямоугольной формы, ориентированных таким образом, что их наибольшее измерение сонаправлено с радиусом сферического агломерата. Гальваностатические испытания полученных образцов показали, что в отличие от аналогичных образцов, полученных методом соосаждения,  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$  ( $x = 0–0.1$ ) с нанесенной оболочкой с помощью гидротермального синтеза с использованием микроволнового излучения демонстрируют значительное увеличение сохранения разрядной емкости от исходной. Кроме того, такой вариант получения модифицированных Ni-обогащенных NMC приводит к улучшению не только электрохимической стабильности, но и повышению термической устойчивости. Так, для  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$ , полученного путем гидротермальной обработки, температура, при которой происходит выделение кислорода из заряженного до 4.3 В отн. Li/Li<sup>+</sup> материала, составляет 196 °С, в то время как эта температура составляет 185 и 187 °С для немодифицированного материала и аналога, полученного методом соосаждения, соответственно.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 23-73-30003)*



**Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных материалов Ag/TiO<sub>2</sub>****Скрыпник М.Ю.***Студентка, 5 курс специалитета**Южный Федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: [msкрыпник@sfedu.ru](mailto:mस्कрыпник@sfedu.ru)*

Диоксид титана является перспективным наноматериалом, находя широкое применение в фотокатализе, экологичном методе очистки сточных вод от органических соединений. Среди полупроводниковых материалов TiO<sub>2</sub> обладает высокой фотокаталитической активностью, однако ширина его запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ) не позволяет эффективно поглощать излучение в видимой области спектра. Добавление наночастиц серебра увеличивает способность поглощения фотонов области спектра видимого света благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса [1].

Цель данной работы состояла в синтезе нанокomпозитов Ag/TiO<sub>2</sub> с последующим анализом их фазового состава, размера и фотокаталитической активности.

В данной работе порошки Ag/TiO<sub>2</sub> с мольным содержанием Ag 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 % были получены двумя методами. На первом этапе в обоих методах были синтезированы наночастицы TiO<sub>2</sub> по золь-гель технологии. На втором этапе получали композит, содержащий наночастицы металлического серебра, методом осаждения с последующим высушиванием и прокаливанием при 600 °С в течение 2 часов или гидротермальным способом по описанным ранее методикам [1,2]. В гидротермальном методе получения композитов использовали раствор AgNO<sub>3</sub>, 10 М раствор NaOH, процесс проводили при 130 °С в течение 24 часов.

Структура образцов была исследована методом РФА (дифрактометр ARL Xtra, CuK<sub>α</sub>-излучение) в диапазоне углов Брэгга ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ). Установлено, что материалы имеют смешанный фазовый состав TiO<sub>2</sub> (анатаз, рутил, брукит), с преимущественным содержанием анатазной модификации. Также в рентгенограммах присутствуют пики, характерные для металлического серебра. Таким образом, РФА подтвердил композитную структуру полученных материалов. Средний размер кристаллитов рассчитывался по формуле Шеррера  $d = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ , где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения (1,5418 Å),  $k$  — константа, принятая за 0.9 для сферических порошковых материалов,  $\theta$  — угол дифракции, а  $\beta$  — полная ширина пика на половине высоты максимума дифракционного пика [1]. Установлено, что средний размер кристаллитов TiO<sub>2</sub> для анатаза составляет 17–23 нм, для брукита 13–26 нм, для рутила — 25–43 нм, для серебра — 16 нм.

Фотокаталитическая активность (ФКА) порошков оценивалась по разложению красителей катионного типа — метиленового синего (МС) и анионного типа — метилового оранжевого (МО) под действием излучения видимой области спектра. При исследовании ФКА нанокomпозитов, полученных осаждением, максимальную ФКА по отношению к МО (5 мг/л) показал материал, содержащий 1 % Ag, разложив 57 % МО за 3 ч. По отношению к МС (10 мг/л) наибольшую активность проявил материал, содержащий 10% Ag, разложив краситель полностью за 2 ч. Образцы, полученные гидротермальным методом, показали лучшую ФКА в присутствии МС (70 мг/л) со степенью разложения красителя на 90 % за 15 минут.

Таким образом, все полученные композиционные материалы Ag/TiO<sub>2</sub> наноразмерны, фотокаталитически активны. Образцы, синтезированные гидротермальным методом, имеют наилучшую ФКА.

**Литература**

1. Peleyeju M. G., Arotiba O. A. Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater //Environmental Science: Water Research & Technology. 2018, Vol. 4, №10, p. 1389-1411.
2. Lai Y. et al. A facile method for synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanostructures //Materials letters. 2008, Vol. 62, №.21-22, p. 3688-3690.



**Координационные полимеры редкоземельных элементов****с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном**

*Слободская С.С.<sup>1,2</sup>, Цебрикова Г.С.<sup>2</sup>, Соловьев В.П.<sup>2</sup>, Илюхин А.Б.<sup>3</sup>, Иванова И.С.<sup>3</sup>,  
Пятова Е.Н.<sup>3</sup>, Баулин В.Е.<sup>4</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2</sup>*

*Студентка, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия  
E-mail: [SlobodskayaSi@yandex.ru](mailto:SlobodskayaSi@yandex.ru)*

Известно, что высокой комплексообразующей способностью по отношению к редкоземельным элементам (РЗЭ) обладают фосфорилподанды  $L^0-L^5$ . Причем в процессе экстракции РЗЭ элементы иттриевой подгруппы извлекаются значительно лучше, чем цериевой [1]. Для объяснения этого факта на примере  $L^0$  были определены константы устойчивости комплексов нитратов лантанидов начала, конца и середины ряда (Ce, Tb, Lu) в ацетонитриле методом спектрофотометрического титрования (табл. 1). Установлено, что действительно устойчивость комплексов возрастает в ряду РЗЭ.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов поданда  $L^0$  с нитратами лантанидов

равновесная реакция	$\log \beta$		
	$Ce^{3+}$	$Tb^{3+}$	$Lu^{3+}$
$M^{3+} + L = M^{3+}L$	$5.34 \pm 0.06$	$5.50 \pm 0.15$	$5.77 \pm 0.32$
$M^{3+} + 2L = M^{3+}L_2$	$9.40 \pm 0.20$	$10.14 \pm 0.15$	$11.1 \pm 1.2$
$M^{3+}L + L = M^{3+}L_2$	$4.06 \pm 0.21$	$4.64 \pm 0.21$	$5.3 \pm 1.3$

Протестированы ионоселективные свойства  $L^0$  по отношению к РЗЭ. Установлено, что  $L^0$  проявляет потенциометрическую селективность к катиону лютеция. Наклон электродной функции составляет  $16 \pm 1$  мВ, предел обнаружения —  $9.2 \cdot 10^{-6}$  М.

Синтезировано и методом РСА установлено строение комплексов нитратов всего ряда РЗЭ с подандом  $L^0$ . Показано, что полученные соединения являются металл-органическими координационными полимерами (МОКП): элементы цериевой подгруппы образуют 2D-полимерные комплексы состава  $[LnL_2(NO_3)_3]_n \cdot 2nX$ ,  $X=MeCN$  или  $EtOH$  (один атом металла связан с четырьмя мостиковыми молекулами лиганда); элементы иттриевой подгруппы образуют 3D-полимерные комплексы состава  $[Ln_2L_3(NO_3)_6]_n \cdot nH_2O$ , а от 1.99 до 9 (один атом металла связан с тремя мостиковыми молекулами лиганда).

Методом ТГА установлено, что температура удаления молекул растворителей из полостей координационных полимеров находится в интервале от 120 до 180 °С, температура разложения всех соединений ~ 300 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проекты № 21-43-00020 (синтез лиганда и комплексов) и № 22-13-00051 (определение констант устойчивости).*

**Литература**

1. Полякова И.Н., Криворотько Е.С., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Илюхин А.Б., Цивадзе А.Ю // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353-1361.



## Влияние свойств растворителя на фотофизические свойства дииминовых бис-алкинильных комплексов Pt(II), содержащих —PPh<sub>2</sub>(O) группу

Снетков Д.А., Падерина А.В., Лугинин М.Е., Грачёва Е.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st084974@student.spbu.ru](mailto:st084974@student.spbu.ru)

В настоящее время бис-алкинильные комплексы Pt(II) активно исследуются многими научными коллективами. Геометрия плоского квадрата, широкий спектр лигандов, в том числе способных вступать в межмолекулярные взаимодействия, а также интенсивная люминесценция в широком диапазоне длин волн открывают возможности их применения в оптоэлектронике и сенсинге [1].

В представленной работе была синтезирована серия комплексов Pt(II) с общей формулой [Pt(dtbpv)(C≡C-L-PPh<sub>2</sub>(O))<sub>2</sub>], где dtbpv — 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин, L — фенил, нафтил, бифенилен, а также связь C–P (Схема 1). Полученные соединения были охарактеризованы методами <sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY спектроскопии ЯМР, ESI<sup>+</sup> масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

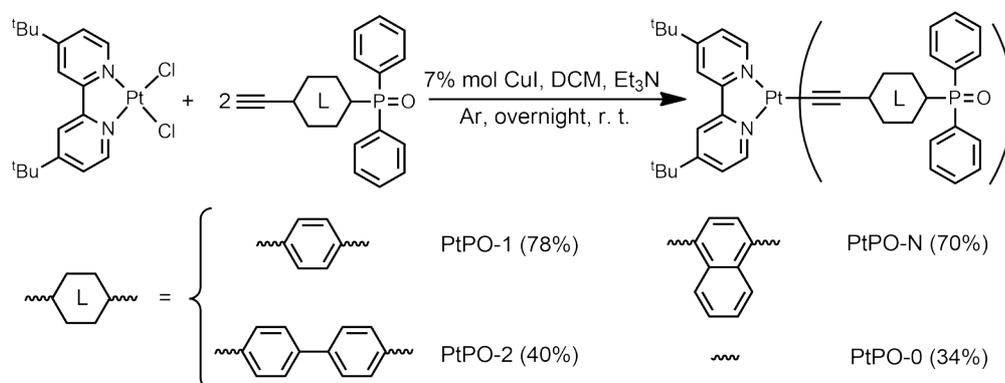


Схема 1. Синтез исследуемых комплексов Pt(II)

Для всех соединений были исследованы фотофизические свойства в растворах CHCl<sub>3</sub>, MeOH, MeCN. Согласно результатам измерений, увеличение полярности среды приводит к гашению люминесценции и уменьшению наблюдаемого времени жизни возбуждённого состояния. Для комплексов PtPO-0 и PtPO-1 этот эффект сильнее проявляется в MeOH, что также может быть связано с образованием водородных связей между растворителем и группой —PPh<sub>2</sub>O.

Также фотофизические свойства комплексов Pt(II) были исследованы в смесях дихлорметан–гексан с различной концентрацией последнего. Обнаружено, что для всех соединений характерен батохромный сдвиг максимума эмиссии при увеличении объёмной доли гексана, причём величина эффекта наибольшая для комплексов с наименее развитым линкером. В случае PtPO-0 сдвиг составляет более 100 нм и сопровождается увеличением интенсивности люминесценции и наблюдаемого времени жизни возбуждённого состояния.

Работа была выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского Государственного Университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», Криогенный отдел. Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №21-13-00052.

### Литература

1. Ma C., Cao Y., Gou X., Zhu J.-J. Recent Progress in Electrochemiluminescence Sensing and Imaging // Anal. Chem. 2020, vol. 92, P. 431–454

## Синтез и химические превращения полиядерных биметаллических ацетатно мостиковых комплексов платины и 3d металлов

Сосунов Е.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

Москва, Россия

E-mail: [boulderax159@gmail.com](mailto:boulderax159@gmail.com)

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы платины являются перспективными соединениями в современной неорганической химии, ввиду возможности использования их в качестве прекурсоров для нанесенных катализаторов в электрохимии [1], а также в качестве гомогенных катализаторов [2].

При изменении условий проведения реакций возможно получать 36-ядерные комплексы Pt-Mn, вместо ранее изученных комплексов вида Pt(OAc)<sub>4</sub>M(OH<sub>2</sub>). В полученном 36-ядерном комплексе имеющий вид Pt<sub>18</sub>Mn<sub>18</sub>(O)<sub>9</sub>(OAc)<sub>72</sub>, платина присутствует в двух разных степенях окисления +2 и +4.

При реакции полученного комплекса с таким N-донорным лигандом как 1,10-фенантролин, образуются два различных комплекса имеющих формулу Pt(OAc)<sub>4</sub>Mn(phen) (рис. 1.) и Pt<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OAc)<sub>8</sub>Mn<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub> (рис. 2.), в которых степень окисления платины равна +2 и +4 соответственно.

Полученный гетерометаллический комплекс вида Pt(OAc)<sub>4</sub>Mn(phen) полностью изоструктурен своему палладиевому аналогу, и в кристаллическом состоянии структура вещества стабилизируется π-π стекинговым взаимодействием между ароматическими системами координированного 1,10-фенантролина в кристаллической решетке. В свою очередь, комплекс Pt(IV), не имеет аналогов в случае палладия, в структуре присутствует два атома кислорода, которые координируются между тремя атомами металла. Подобный структурный мотив наблюдался в комплексах Pt<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OAc)<sub>8</sub>(HOAc)<sub>4</sub> M = Co, Ni [3], но в случае же марганца невозможно выделить исходный комплекс с Pt<sup>+4</sup>, ввиду образования устойчивого полиядерного комплекса Pt<sub>18</sub>Mn<sub>18</sub>(O)<sub>9</sub>(OAc)<sub>72</sub>

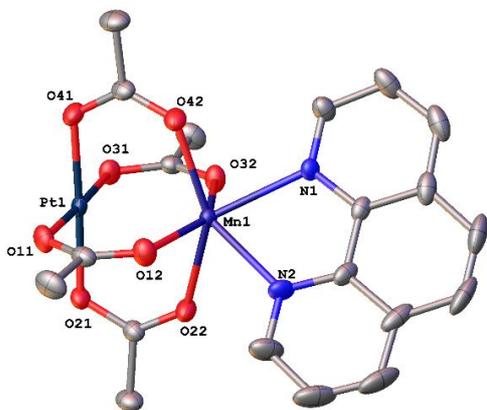


Рис. 1. Кристаллическая структура Pt(OAc)<sub>4</sub>Mn(phen)

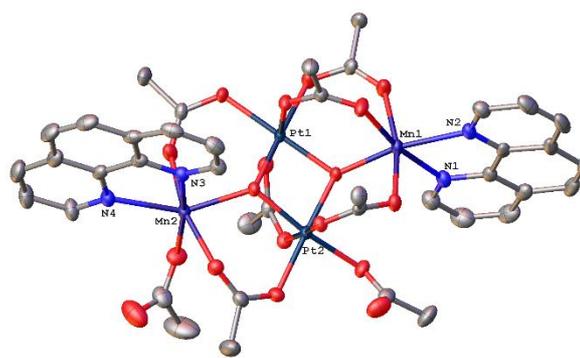


Рис. 2. Кристаллическая структура Pt<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OAc)<sub>8</sub>Mn<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>

### Литература

1. Grinberg V. A. *et al.* Nanosized catalysts of oxygen reduction reaction prepared on the base of bimetallic cluster compounds // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Т. 299. – С. 886–893.
2. Stolarov I. P. *et al.* First platinum (ii)–alkaline-earth acetate-bridged complexes Pt<sup>ii</sup>(m-OAc)<sub>4</sub>M<sup>ii</sup>(AcOH)<sub>4</sub> (M = Ca, Sr, Ba) // *Mendeleev Communications*. – 2018. – Т. 28. – №. 2. – С. 200-201.
3. Yakushev I. A. *et al.* Two routes to platinum-based carboxylate-bridged heterometallics // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – Т. 508. – С. 119631.



## Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства слоистого теллурида $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$

Степанова А.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Богач А.В.<sup>1,2</sup>, Курсанова М.А.<sup>3</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

Студентка, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: [ann.stepanova.2001@outlook.com](mailto:ann.stepanova.2001@outlook.com)

Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой являются одними из наиболее перспективных кандидатов для создания устройств спинтроники нового поколения. Кроме того, они могут служить модельной системой для фундаментальных исследований физических свойств двумерных магнитных материалов. Множество исследований посвящено кристаллической структуре и физическим свойствам сульфидов и селенидов. Теллуриды демонстрируют существенное отличие от своих более лёгких аналогов, а в научной литературе есть лишь небольшое количество противоречивых данных.

$\text{TaFe}_{1+x}\text{Te}_3$  – тройной слоистый теллурид, в структуре которого содержатся гофрированные слои со связями Ta-Te и Fe-Te, ограниченные атомами теллура, и частично заселённая межслоевая позиция атомов Fe [1,2]. Данное соединение обладает металлической проводимостью и проявляет антиферромагнитное упорядочение ниже  $T_N \approx 200$  К. Детальное изучение магнитных свойств показало, что антиферромагнитное состояние в  $\text{TaFe}_{1+x}\text{Te}_3$  типа волны спиновой плотности [3]. Упорядочение магнитных моментов внутри слоёв отличается от упорядочения между слоями, и в различных источниках приводится несколько возможных вариантов магнитной структуры [3,4]. Также, была обнаружена значительная анизотропия магнитных свойств [5].

В литературе известно только одно соединение,  $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$  [6], изоструктурное  $\text{TaFe}_{1+x}\text{Te}_3$ , но исчерпывающих исследований его локальной структуры и физических свойств к настоящему моменту нет. В рамках данной работы был осуществлён синтез монокристаллов  $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$ . Элементный состав полученных монокристаллов подтверждён методом локального рентгеноспектрального анализа. Данные порошковой рентгеновской дифракции перетёртых кристаллов использовались для уточнения кристаллической структуры методом Ритвелда. Проведены измерения магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности. Перетёртые кристаллы также были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе с целью прецизионного изучения сложной локальной структуры, обнаруженной в  $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

### Литература

1. Badding M.E., Li J., DiSalvo F.J., et al. Characterization of  $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ , a new layered telluride with an unusual metal network structure // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. Vol. 100. P. 313-324.
2. Neuhausen J., Potthoff E., Tremel W., et al.  $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$ , A New Low-Dimensional Ternary Tantalum Telluride // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1993. Vol. 48. P. 797-811.
3. Liu R.H., Zhang M., Cheng P., et al. Spin-density-wave transition of Fe1 zigzag chains and metamagnetic transition of Fe2 in  $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$  // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 184432
4. Ke X., Qian B., Cao H., et al. Magnetic structure of quasi-one-dimensional antiferromagnetic  $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$  // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. P. 214404
5. Rajeswari R.C., Samik D., Chandan P., et al. Anisotropic magnetotransport in the layered antiferromagnet  $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$  // *Phys. Rev. Mater.* 2022. Vol. 6. P. 084408.
6. Li J., McDonnell S.L., McCulley F.  $\text{NbFe}_{1.28}\text{Te}_3$ , a quasi-layered ternary niobium telluride compound. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 197. P. 21-24.



**Циклометаллированные комплексы иридия(III)****на основе производных имидазопиридина****Сумовский Д.С., Макаров И.С., Филиппов И.П., Грачева Е.В., Ростовский Н.В.***Студент, 3 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [st087307@student.spbu.ru](mailto:st087307@student.spbu.ru)*

Циклометаллированные комплексы иридия(III) представляют собой соединения, содержащие пятичленный металлоцикл с ковалентной связью между атомами иридия и углерода. Данные соединения обладают рядом выдающихся свойств, например, простота синтеза, отличная химическая, термическая и фотохимическая стабильность, яркие фотофизические свойства. Благодаря этим свойствам их применение имеет широкий диапазон: от сенсоров в биологических системах до эмиттеров в современных OLED-устройствах.

Фотофизические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) существенно зависят от органических лигандов [1]. В настоящей работе в качестве циклометаллирующего лиганда использованы производные имидазо[1,2-а]пиридина [2].

В рамках данной работы была разработана стратегия синтеза серии координационных соединений состава  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N}(\text{X}))_2(\text{acac})]$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{MeO}, \text{NO}_2, \text{NMe}_2, \text{CF}_3, \text{Nh}$ . Была проведена характеристика полученных циклометаллированных комплексов в растворе методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ , а также методом  $\text{ESI}^+$  масс-спектрометрии.

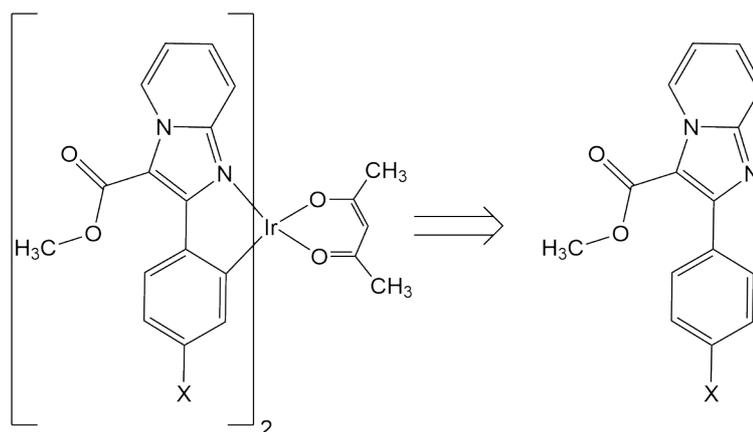


Схема 3. Ретросинтез комплекса  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N}(\text{X}))_2(\text{acac})] - \text{C}^{\wedge}\text{N}(\text{X})$

Проведено изучение фотофизических свойств данных соединений: зарегистрированы спектры поглощения, эмиссии в растворе и твердой фазе, измерены времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы люминесценции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10184, синтез гетероциклических лигандов) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».*

**Литература**

1. De Angelis F., Fantacci S., Evans N., Klein C., Zakeeruddin. // *Inorganic Chemistry*. 2007. Vol. 46(15). P. 5989–6001.
2. Filippov I., Agafonova A., Titov G., Smetanin I., Rostovskii N., Khlebnikov A., Novikov M. // *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 87(9). P. 6514-6519.



## Уточнение диаграммы состояния системы Au–Pd комплексом методов физико-химического анализа Ушаков Е.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: [e.ushakov04@gmail.com](mailto:e.ushakov04@gmail.com)

Сплавы благородных металлов на основе палладия являются коррозионностойкими и биоинертными материалами, благодаря чему находят широкое применение в стоматологии [1] и других областях промышленности. Для удешевления сплавов при сохранении процентного содержания благородных металлов, а также для улучшения некоторых технологических характеристик в состав таких сплавов вводят золото. Система Au–Pd довольно простая: на всей области составов существует область твердых ГЦК-растворов, которые находятся в равновесии с жидкостью. Тем не менее, область плавления изучена, по сути, в единственной работе [2], опубликованной более 100 лет назад. (Плавление образца состава Au50Pd50 было также исследовано авторами [3], результаты совпали с [2].)

Для уточнения диаграммы состояния системы Au–Pd методом дуговой плавки были синтезированы 4 сплава системы Au–Pd составов Au20Pd80, Au40Pd60, Au60Pd40, Au80Pd20. Для гомогенизации сплавы отжигали при температуре 1000 °С в течение 400 часов. Гомогенность полученных образцов подтверждали методом сканирующей электронной микроскопии. Состав образцов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа. Температуры ликвидуса и солидуса сплавов определяли методом дифференциально-термического анализа.

На основании полученных результатов были определены температуры солидуса и ликвидуса исследуемых сплавов, и по этим значениям была построена фазовая диаграмма системы Au–Pd (рис. 1). Полученные данные о температурах плавления сплавов системы Au–Pd и, соответственно, диаграмма состояния этой системы хорошо согласуются с немногочисленными литературными данными о ней [2, 3].

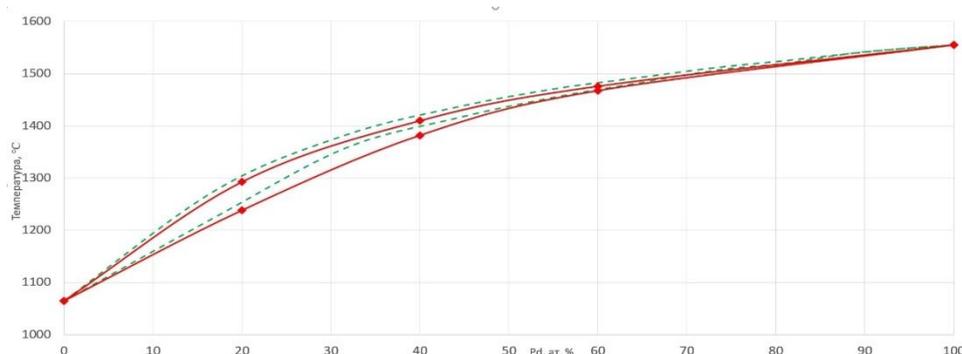


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Au–Pd

### Литература

1. Лебеденко И.Ю., Карева М.А., Степанова Г.С. Сплав на основе палладия для изготовления зубных протезов. Патент № 2481095. 10 мая 2013 г.
2. R. Ruer. Über die Legierungen des Palladiums mit Gold // Z. Anorg. Chem. — 1906. — Bd. 51. — S. 391–396.
3. J. M. Miane, M. Gaune-Escar, J. P. Bros. Liquidus and Solidus Surface of the Ag–Au–Pd Equilibrium Phase Diagram // High Temperatures-High Pressures. — 1977. — Vol. 9. — P. 465–469.





## Синтез оксосульфатов редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с помощью реакций двойного твердофазного обмена (метатезиса)

**Фролов А.В.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [andrei.frolov.chemdep@student.msu.ru](mailto:andrei.frolov.chemdep@student.msu.ru)*

Оксосульфаты редкоземельных элементов состава  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ , кроме  $\text{Ce}$  и  $\text{Pm}$ ) известны по крайней мере с середины прошлого века и находят применение, например, как промежуточные продукты в синтезе люминофоров состава  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Получение и структура этих соединений довольно подробно описаны для металлов начала редкоземельного ряда, в то время как данные об аналогичных соединениях второй половины менее подробны и более выборочны. Имеются и значительные противоречия в сообщениях о структуре этих соединений, поскольку данные об истинной симметрии, параметры элементарных ячеек и мотив упаковки сульфатных анионов для соединений тяжелее  $\text{Gd}$  нельзя считать полностью достоверными. По всей видимости, это связано с их относительно низкой термической устойчивостью.

В последнее время для синтеза слоистых оксосоединений РЗЭ с тетраэдрическими анионами успешно применяется метод твердофазных обменных реакций. Целью данной работы стало исследование возможности его применения к синтезу оксосульфатов РЗЭ конца ряда.

На первом этапе исследование проводили с участием оксогалогенидов эрбия ( $\text{ErOCl}$  и  $\text{ErOBr}$ ) и иттрия ( $\text{YOCl}$  и  $\text{YOBr}$ ) с сульфатами цинка и кадмия по реакции:  $2\text{LnOHal} + \text{MSO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{MHal}_2\uparrow$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Y}$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$ ). Отжиг проводили в электропечи при температуре  $625^\circ\text{C}$  в течение 55 часов. Данные РФА показали, что во всех четырех случаях образовывались целевые оксосульфаты  $\text{Y}$  и  $\text{Er}$ .

На втором этапе проводили исследование применимости данного метода для синтеза оксосульфатов РЗЭ всего ряда проводили выборочно для  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$  (т. е. для тех РЗЭ, сульфаты которых структурно не охарактеризованы) путём взаимодействия их оксохлоридов с сульфатом цинка. Использовали те же условия синтеза, что и в предыдущем случае. Данные РФА показали, что во всех случаях наблюдалось образование искомым оксосульфатов РЗЭ.

Полученные нами результаты показывают, что как сульфат цинка, так и сульфат кадмия могут быть использованы для проведения обменных реакций с оксогалогенидами РЗЭ, которые во всех исследованных случаях привели к образованию искомым оксосульфатов по единому уравнению:  $2\text{LnOHal} + \text{MSO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{MHal}_2\uparrow$ .

Успешный синтез оксосульфатов РЗЭ всего ряда сравнительно легко объяснить тем, что температуры синтеза в нашем случае оказываются существенно ниже температур их разложения (от  $\sim 1000^\circ\text{C}$  для оксосульфатов РЗЭ начала ряда до  $\sim 800^\circ\text{C}$  для оксосульфатов РЗЭ конца ряда [1]). Движущей силой реакции, по-видимому, является образование летучих галогенидов цинка или кадмия. К сожалению, таким образом не удастся получить соединения церия, поскольку здесь протекают более выгодные конкурирующие реакции образования  $\text{CeO}_2$  и газообразных продуктов восстановления сульфат-аниона [2].

### Литература

1. Nathans M.W., Wendland W.W. The thermal decomposition of the rare-earth sulphates: Thermogravimetric and differential thermal analysis studies up to  $1400^\circ\text{C}$ . // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. P. 869 – 879;
2. Charkin D.O., Grischenko R.O., Sadybekov A.A., Goff R.J., Lightfoot P. A new approach to synthesis of layered fluorites containing molecular anions: Synthesis of  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}(\text{LnO})\text{CO}_3$ , and  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CrO}_4$  via metathesis reactions. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3065–3071.



**Синтез и исследование катодного материала для Li-ионных аккумуляторов****Фролов И.В.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ilya.frolov.03@list.ru](mailto:ilya.frolov.03@list.ru)*

В настоящее время металл-ионные аккумуляторы находят широкое применение в самых разных отраслях промышленности и транспорта. Одним из самых перспективных катодных материалов являются соединения со структурой оливина  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), среди которых наиболее привлекательными электрохимическими свойствами обладает литиймарганецфосфат  $\text{LiMnPO}_4$  (LMP). Однако катодный материал на основе LMP довольно быстро деградирует при длительном циклировании. Одним из способов решения проблемы является использование смешанных составов  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $0 < x \leq 0.5$ ), сочетающих в себе высокую стабильность при циклировании и хорошие электрохимические свойства. Такие материалы считаются одними из самых перспективных [1].

Целью настоящей работы являлся синтез образцов состава  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.25; 0.5$ ) сольвотермальным методом и дальнейшее исследование их структуры и электрохимического поведения.

Методом рентгенофазового анализа уточнены параметры элементарной ячейки. Установлено, что при увеличении содержания Fe параметры ячейки уменьшаются, что согласуется с различием в ионных радиусах  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдрическом окружении. Морфология полученных образцов была исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии. Катионный состав образцов был подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследование электрохимических свойств образцов проводилось при токах C/10 и C/5 при комнатной температуре (20 °C). Гальваностатические кривые имеют стандартный вид с двумя плато при 4.1 В и 3.4 В, соответственно. Образцы демонстрируют максимальную емкость 142  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе C/10, что составляет 83 % от теоретической емкости. Анализ гальваностатических кривых показал уменьшение степени деградации материала при увеличении содержания железа в образце.

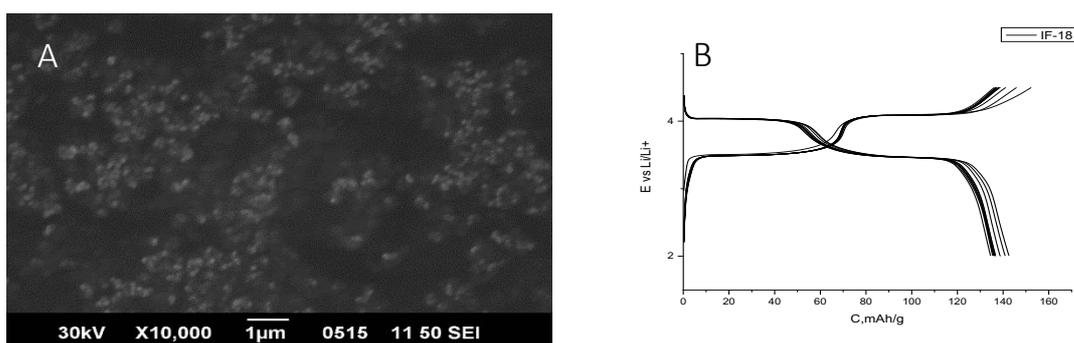


Рис. 1. А SEM-изображение образца состава  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ;  
В Гальваностатическая кривая образца состава  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  при 20°C

**Литература**

1. Deng Y., Yang C., Zou K., Qin X., Zhao Z., Chen G. Recent Advances of Mn-Rich  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $0.5 \leq y < 1.0$ ) Cathode Materials for High Energy Density Lithium Ion Batteries // *Advanced Energy Materials*. 2017. Vol. 7, № 13.

## Синтез и исследование полиядерных 3d-4f гетерометаллических комплексов лантаноидов с кобальтом и лейцином и изолейцином

Хацеватская В.И., Милых А.М., Семешкина Д.Д.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: [semeshkina.d@gmail.com](mailto:semeshkina.d@gmail.com)

Синтезирована серия полиядерных гетерометаллических комплексов лантаноидов с кобальтом состава  $[\text{LnCo}_6(\text{AA})_{12}](\text{X})_3$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ;  $\text{AA} = \text{изолейцинат-}, \text{лейцинат-ион}$ ;  $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$ ), где атом лантаноида окружен икосэдром из атомов кислорода, принадлежащих фрагментам  $\text{Co}(\text{AA})_2$ . Соединения проанализированы методами ИК, РФА, РСА.

На первой стадии синтеза получены  $\text{Co}(\text{Leu})_2$  и  $\text{Co}(\text{Ile})_2$ , охарактеризованные методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. При взаимодействии катионов  $\text{Ln}^{3+}$  с солями аминокислот образуется комплексный катион  $[\text{LnCo}_6(\text{AA})_{12}]^{3+}$ , электронные спектры поглощения которого соответствуют d-d переходам кобальта(II). Полученный катион осаждали анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ . Методом ЭСП изучена кинетика окисления  $\text{Co}(\text{AA})_2$  и катионных комплексов в метанольных растворах в присутствии воды. Кинетические кривые описываются уравнением реакции первого порядка.

Получены монокристаллы  $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{ClO}_4)_3$  и  $[\text{LaCo}_6(\text{Ile})_{12}](\text{PF}_6)_3$ , пригодные для РСА (рис. 1). Как и у соответствующих комплексов никеля, в случае  $\text{PF}_6^-$  для катионов реализуется ГПУ, а в случае  $\text{ClO}_4^-$  – ОЦК. Методом РФА показано, что внутри групп с одним и тем же анионом все соединения изоструктурны (рис. 2). Параметры ячейки слабо зависят от природы лантаноида.

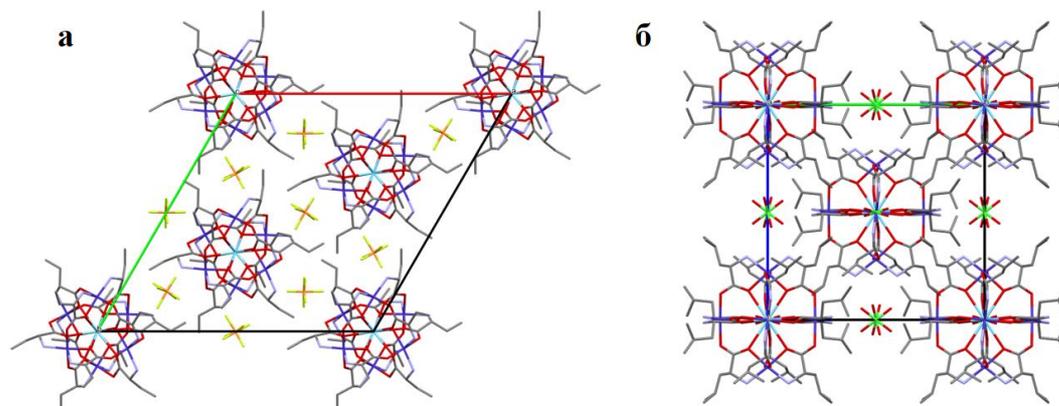


Рис. 1. Кристаллические структуры  $[\text{LaCo}_6(\text{Ile})_{12}](\text{PF}_6)_3$  (а) и  $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{ClO}_4)_3$  (б)

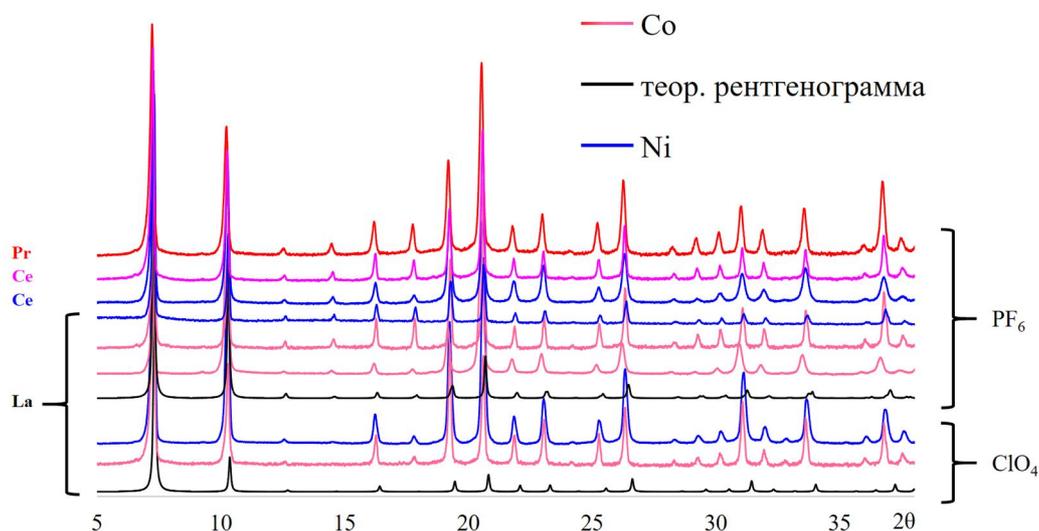


Рис. 2. Рентгенограммы полученных серий комплексов

## Синтез и кристаллическая структура новых трифторацетатных комплексов меди (II) с пиразином

*Хлопкина Е.В., Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е.*

*Студент, 3 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [L.Khlopkina@gmail.com](mailto:L.Khlopkina@gmail.com)*

Получены и структурно охарактеризованы новые трифторацетатные комплексы меди с пиразином (Таблица 1):  $[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{pyz})(\text{DMSO})]_n - 1$ ,  $[\text{Cu}(\text{TFA})(\text{pyz})_2]_n - 2$ ,  $\{[\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TFA})_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n - 3$ ,  $[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{pyz})(\text{MeOH})]_n - 4$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]_2[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})]_2\}_n \cdot \{[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{pyz})(\text{MeOH})]_2\}_n - 5$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{OMe})_2(\text{TFA})_2(\text{pyz})_2]_n - 6$  (HTFA = трифторуксусная кислота, pyz = пиразин).

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений 1 – 6

	1	2	3	4	5	6
Сингония	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic
Пр. Гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$	$Pnma$	$P-1$	$P-1$
$a$ , Å	6.821(1)	7.443(1)	10.9943(6)	14.458(3)	13.650(3)	7.962(2)
$b$ , Å	22.288(5)	7.417(1)	11.6788(7)	6.902(1)	13.781(3)	7.970(2)
$c$ , Å	10.511(3)	13.647(2)	13.4507(8)	13.748(3)	16.576(4)	9.154(2)
$\alpha$ , град.	90	90	67.729(2)	90	105.226(7)	75.88(3)
$\beta$ , град.	90.038(7)	90.266(9)	74.447(2)	90	96.000(7)	84.97(3)
$\gamma$ , град.	90	90	69.049(2)	90	109.565(8)	60.09(3)
$R_{\text{gt}}$	0.0705	0.0727	0.0565	0.0349	0.0633	0.0536
$wR_{\text{gt}}$	0.1445	0.1994	0.1393	0.0808	0.1505	0.1115
$\nu(\text{Cu}) : \nu(\text{pyz})$	1:1	1:2	7:4	1:1	1:1	1:1
Размерность	1D (цепь)	2D (слой)	1D (цепь)	1D (цепь)	1D (2 цепи)	2D (слой)

В настоящей работе обсуждаются причины разнообразия структурных форм, образующихся в системе трифторацетат меди (II) – пиразин (Рис. 1).

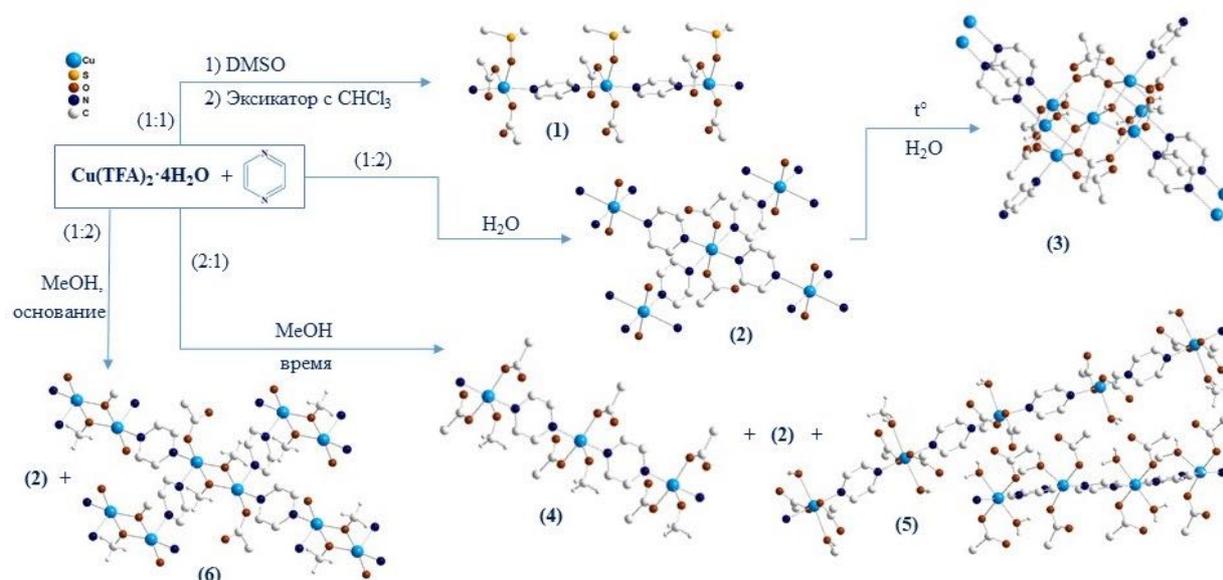


Рис. 1. Структура и синтез комплексов. Атомы F и H молекул пиразина не показаны

Продемонстрирована возможность изменения размерности кристаллической структуры при варьировании соотношения реагентов и показано, что изменение условий проведения реакции существенно влияет на координационное окружение меди (II).

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант № 22-72-10034.*



## Поиск совместных кристаллов неорганических сульфатов и селенатов с некоторыми ахиральными аминокислотами

**Хромов А.А.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [exep1one@yandex.ru](mailto:exep1one@yandex.ru)*

Комплексы и совместные кристаллы неорганических солей переходных металлов с аминокислотами находят широкое применение, во-первых, в синтезе нецентросимметричных кристаллов [1], а во-вторых, в разработке пищевых добавок для устранения дефицита микроэлементов в живых организмах [2]. Так, ионы переходных металлов в сочетании с аминокислотами становятся менее токсичными по отношению к живым организмам и приобретают способность катализировать различные биохимические процессы. Однако достаточно подробно изучены совместные кристаллы сульфатов переходных металлов только с глицином. Соединения же других аминокислот изучены значительно меньше, а структурные данные получены только для нескольких соединений меди.

В настоящей работе получены монокристаллы и определены кристаллические структуры соединений с ахиральными гомологами глицина —  $\beta$ -аланином, а также  $\varepsilon$ -аминокапроновой кислотой. В качестве неорганической составляющей рассматривали сульфаты и селенаты (т.к. селен также является важным микроэлементом)  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (исключая неустойчивый  $MnSeO_4$ ).

Взаимодействие водных растворов  $MO_4$  ( $T = S, Se$ ) и аминокислот в мольном соотношении 1 : 1 с последующим упариванием при комнатной температуре приводит к образованию вязких гелей, которые не кристаллизуются даже в течение нескольких месяцев, а выросшие кристаллы невозможно отделить от вязкой среды. Поэтому взаимодействие проводили в присутствии варьлируемых количеств серной или селеновой кислот, соответственно. При небольшом количестве кислоты преимущественно образуются соединения состава  $MO_4 \cdot \beta\text{-Ala} \cdot nH_2O$  ( $Ala = C_3H_7NO_2$ ); при более сильном подкислении —  $(\beta\text{-AlaH})_2M(O_4) \cdot nH_2O$  или  $(\beta\text{-AlaH})M(SeO_4)(HSeO_4) \cdot mH_2O$ , в зависимости от природы катиона  $M^{2+}$ . В структурах соединений первого типа обычно наблюдаются цепочки  $[M(O_4)_2(H_2O)_2]^{2+}$  кренкитового типа. При одинаковом составе соединения разных металлов часто не изоструктурны друг другу.

Полученные нами результаты показывают, что  $\beta$ -аланин может участвовать в образовании совместных кристаллов неорганических солей переходных металлов с аминокислотами. Однако подбор условий получения этих кристаллов требует отдельных исследований в каждом случае.

Единственное на текущий момент производное  $\varepsilon$ -аминокапроновой кислоты,  $Zn(SO_4)(C_6H_{13}NO_2)(H_2O)_2$  интересно тем, что кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе  $Pna2_1$ .

*Автор выражает благодарность профессору О.И. Сийдра (ИНОЗ СПбГУ) за проведение рентгеноструктурного анализа.*

### Литература

- Wang C., Zhang T., Lin W. Rational synthesis of noncentrosymmetric metal–organic frameworks for second-order nonlinear optics. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1084–1104.  
R.E., Runčevski T., Hinrichsen B. Crystal structure of the dietary supplement ferrous glycine sulfate. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. B. 642. S. 306–310.



**Кристаллическая структура новых комплексов****[Pb(ReO<sub>4</sub>)(X)(18-краун-6)], X = Cl, Br, I****Чачин П.А.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия.**Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Кольский научный центр,  
Апатиты, Россия.**E-mail: [chachin2022@gmail.com](mailto:chachin2022@gmail.com)*

Комплексы свинца с (поли)макроциклическими лигандами обладают достаточно разнообразной химией. При взаимодействии катиона Pb<sup>2+</sup> с 18-краун-6 и его производными в большинстве случаев образуются псевдо-плоские «сатурно-образные» комплексы [Pb(18C6)]<sup>2+</sup>, так что места «сверху» и «снизу» могут быть заняты крупными монодентатными лигандами [1].

В настоящей работе получены асимметричные комплексы [Pb(ReO<sub>4</sub>)(X)(18C6)] (X = Cl, Br, I; 18C6 = 18-краун-6). Сравнительно крупный анион ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> с достаточно большим расстоянием между атомами кислорода может координироваться к катиону Pb<sup>2+</sup> только монодентатно, также координируются и анионы Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>. Насыщение координационной сферы Pb<sup>2+</sup> гексадентатной молекулой краун-эфира приводит к тому, что структура является островной, построенной из отдельных молекул (Рис. 1).

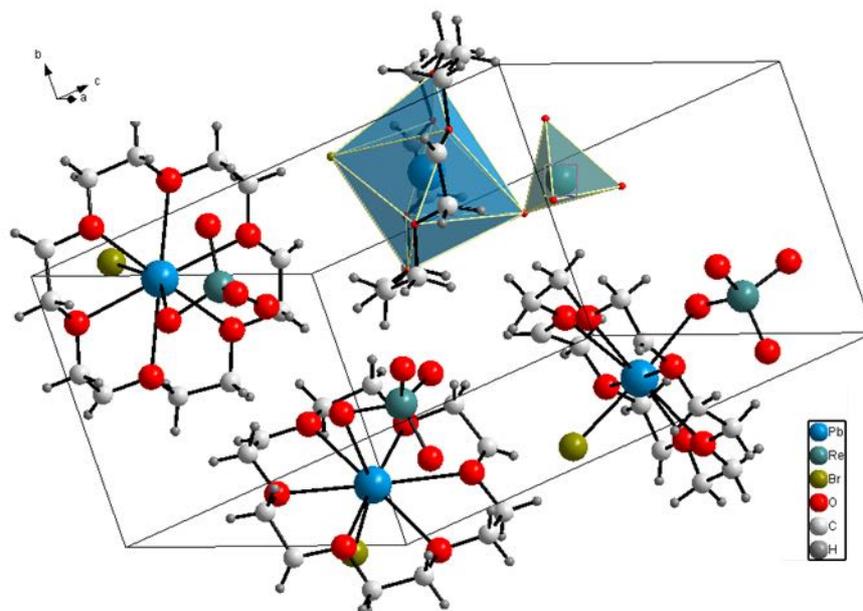


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса [Pb(ReO<sub>4</sub>)(Br)(18C6)].

Бесцветные игольчатые кристаллы образуются при охлаждении водных растворов, содержащих PbX<sub>2</sub>, Pb(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и 18C6 (X = Cl, Br, I) в мольном соотношении 1:1:(2–3), от 100 до 25 °С. Все три соединения кристаллизуются аналогично в нецентросимметричной пространственной группе Pca2<sub>1</sub>, и иллюстрируют возможность образования ацентричной структуры из нецентросимметричных комплексов, при их упаковке приблизительно по типу «голова к хвосту». Ранее сходная упаковка найдена нами для сходного по составу соединения [Pb(ReO<sub>4</sub>)(HCOO)(18C6)].

*Автор благодарит С.М. Аксенова (Кольский научный центр РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа.*

**Литература**

1. Swidan A., Macdonald C.L.B. Polyether complexes of groups 13 and 14. // Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45. P. 3883-3915.

**Синтез, структура и свойства комплексов лантанидов с замещенными 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил) гидразонами**  
**Чикинёва Т.Ю.<sup>1</sup>, Кошелев Д.С.<sup>1</sup>, Уточникова В.В.<sup>2</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [chikinevaty@gmail.com](mailto:chikinevaty@gmail.com)

ИК люминесценция лантанидов вызывает интерес из-за таких особенностей, как узкие эмиссионные полосы, что является преимуществом для биомедицинских применений, в том числе в светоизлучающих диодах (OLED). Среди ИК излучающих координационных соединений (КС) лантанидов в нашей группе особое внимание привлекают комплексы лантанидов с основаниями Шиффа. Особенности их химического строения и богатые возможности варьирования заместителей позволяют добиться высокой интенсивности люминесценции в инфракрасном (ИК) диапазоне. Ранее в нашей группе были изучены КС лантанидов с 2-тозиламин-бензилиден-N-2-бензоил-гидразоном, которые продемонстрировали высокие эффективности люминесценции в ИК области (до 1.4 %) и рекордную эффективность ИК электролюминесценции. Однако применение в OLED данных соединений ограничено низкой растворимостью и низкой подвижностью зарядов [1]. Однако, увеличить подвижность носителей заряда возможно с помощью введения донорных и акцепторных заместителей, а синтез разнолигандных комплексов (РЛК) позволит увеличить подвижность обоих типов носителей заряда.

Для решения этой задачи в данной работе были исследованы КС лантанидов с шестью замещенными 2-тозиламино-бензилиден-арилоил-гидразонами (рис. 1).

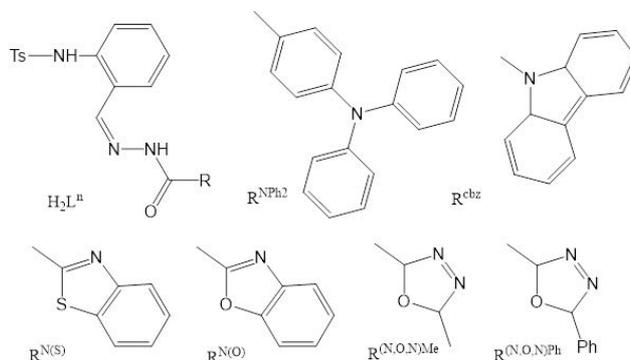


Рис. 1. Структурная формула лиганда и заместителей

Были получены КС  $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$  со всеми выбранными лигандами по различным методикам, выбранным в соответствии с растворимостью лигандов и комплексов. Растворением  $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$  в спиртовом растворе  $\text{KOH}$  привело к образованию более растворимых комплексов состава  $\text{K}[\text{Ln}(\text{L})_2]$ , который устанавливали по совокупности методов анализа. Квантовые выходы порошков комплексов  $\text{Yb}(\text{L})(\text{HL})$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$  варьируются от 0.2 до 0.9 %.

Для увеличения подвижности носителей заряда были получены разнолигандные КС состава  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}_1\text{L}_2)]$ , образование РЛК подтвердили с помощью РФА и ЯМР-спектроскопии. Для сравнения однороднолигандные и разнолигандные КС протестировали в OLED. Так для OLED с  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}^{\text{NPh}_2})_2]$  была получена эффективность в 120 мкВт/Вт. При этом использование в OLED разнолигандного комплекса с составом  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}^{\text{N,ONPh}}\text{L}^{\text{NPh}_2})]$  позволяет достичь эффективности в 140 мкВт/Вт.

#### Литература

1. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., et al. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // Dalton Transactions. 2015. Vol. 44(28) P. 12660-12669.



**Получение моноионных магнитов на основе легированных кобальтом смешанных ортосиликатов лантана и щелочноземельных металлов**  
**Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Зыкин М.А., Васильев А.В.**

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [timsha.359@mail.ru](mailto:timsha.359@mail.ru)*

Смешанные силикаты редкоземельных элементов и щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соединения с кристаллической структурой апатита. При их легировании ионами d- и f-элементов может происходить внедрение этих ионов в различные позиции кристаллической структуры. Особый интерес представляют соединения, в которых легирующие ионы локализуются в позициях, характеризующихся высокой анизотропией кристаллического поля, например, в тригональных каналах структуры апатита в случае d-элементов или в позиции M2 в случае f-элементов [1,2]. Локализация парамагнитных ионов в подобных кристаллографических позициях позволяет получить ансамбли моноионных магнитов в матрице неорганических веществ. Моноионные магниты предлагаются в качестве потенциальных элементов устройств для сверхплотной записи информации, спинтроники и квантовых компьютеров [3]. В связи с этим исследование и установление основных тенденций структурообразования в легированных d- и f-элементами апатитоподобных соединений является актуальной задачей.

Ранее удалось синтезировать и описать моноионные магниты на основе допированных кобальтом фосфатных гидроксипатитов [3]. Для лантан-стронциевых и лантан-кальциевых ортосиликатов, легированных ионами кобальта, предложен следующий состав:  $\text{La}_7(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{SiO}_4)_6(\text{Co}_x\text{OH}_{0.5-2x})_2$ . Путем высокотемпературного отжига на воздухе и в токе аргона получено несколько серий образцов с различным содержанием кобальта. Методом рентгенофазового анализа установлено, что преобладающей фазой в полученных образцах является ортосиликат со структурой апатита. При этом часть ионов кобальта оказывается в составе примесной фазы:  $\text{LaCoO}_3$  при отжиге образцов на воздухе и  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  для отожженных в токе аргона соединений. Магнетометрические измерения в переменных магнитных полях показали, что полученные образцы являются новыми моноионными магнитами с барьером перемагничивания около  $U_{\text{eff}} \approx 50-70 \text{ см}^{-1}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00238.*

#### **Литература**

1. Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Olga R. Gazizova, and Yury D. Tretyakov. Introduction of Copper Ions in the Hexagonal Channels of the Apatite Type La–Sr and La–Ca Silicates // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009), 2072–2076.
2. Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Valentina V. Utochnikova, Oxana V. Magdysyuk, Alexander V. Vasiliev, Yan V. Zubavichus, Walter Schnelle, Claudia Felser, and Martin Jansen. “Isolated”  $\text{DyO}^+$  Embedded in a Ceramic Apatite Matrix Featuring Single-Molecule Magnet Behavior with a High Energy Barrier for Magnetization Relaxation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017), 13416–13420.
3. Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Lev A. Trusov, Artem A. Eliseev, Oxana V. Magdysyuk, Robert E. Dinnebier, Reinhard K. Kremer, Claudia Felser and Martin Jansen. A Co-based single-molecule magnet confined in a barium phosphate apatite matrix with a high energy barrier for magnetization relaxation // *Chem. Commun.*, 53 (2017), 5416-5419.





## Слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный анионными малонатами переходных металлов

Шейченко Е.Д.<sup>1,2</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>2</sup>, Гоголева Н.В.<sup>2</sup>

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Научно-исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
факультет химии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных материалов, значительный интерес к которым связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (люминесцентных, магнитных, каталитических) и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Особый интерес вызывает возможность интеркаляции в СГ РЗЭ анионных комплексов переходных металлов, простейшим примером которых являются комплексы с малоновой кислотой и её производными. Интеркаляция в СГ РЗЭ позволяет повысить устойчивость интеркалатов, избежать их агрегации, а также исследовать их взаимодействия с катионами РЗЭ. Особый интерес представляет возможность проводить реакции с интеркалированными комплексами используя межслоевое пространство СГ РЗЭ как нанореактор, что позволит получать новые гибридные соединения РЗЭ и переходных металлов для каталитических приложений.

Целью данной работы стала разработка методики интеркаляции в слоистый гидроксид иттрия различных малонатов меди и хрома и их последующего отжига. Для реализации поставленной задачи был выполнен ряд задач, включая проведение анионообменных реакций слоистого гидроксонитрата иттрия с водными растворами малонатов (бутилмалонат, циклобутилмалонат, диметилмалонат, циклопропилмалонат и бензилмалонат) меди и хрома; проведение ступенчатого термического отжига продуктов обмена СГ иттрия и малонатов; анализ состава, структуры и свойств полученных соединений методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии РЭМ, УФ-видимой спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Впервые показана возможность интеркаляции комплексов переходных металлов (на примере малонатов меди и хрома) в слоистый гидроксид иттрия. Малонаты переходных металлов интеркалируются в слоистый гидроксид иттрия уже при комнатной температуре. Согласно данным РФА, размер межслоевого расстояния слоистого гидроксида иттрия коррелирует со стехиометрией и размером заместителя малоната интеркалируемого комплекса. В результате отжига полученных соединений, при температурах до 500 °С происходила аморфизация продукта, а при 800 °С образовывалась фаза состава  $Y_2Cu_2O_5$ .





**Смешанные фосфаты натрия и переходных металлов  
как катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов**

**Ябланович А.<sup>1</sup>, Захаркин М.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [yablanovich.a@gmail.com](mailto:yablanovich.a@gmail.com)*

В последние годы увеличение количества используемой электроэнергии, а также увеличение доли энергии, вырабатываемой при помощи возобновляемых источников, влечет за собой повышение спроса на производство эффективных систем ее хранения. Одной из подобных систем являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА), представляющие собой перспективную альтернативу широко используемым сегодня литий-ионным и свинец-кислотным аккумуляторам. На сегодняшний день ключевой задачей при коммерциализации НИА является разработка материалов, в частности катодных, позволяющих получать аккумуляторы с заданными электрохимическими характеристиками.

Одними из наиболее перспективных классов катодных материалов для НИА являются полианионные соединения, характеризующиеся более высокой стабильностью и более высокими значениями рабочего потенциала по сравнению со слоистыми оксидами и аналогами берлинской лазури. Среди подобных систем особый интерес привлекают смешанные фосфаты – соединения, содержащие в своей структуре фосфатные ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) и пиррофосфатные ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) группы. Интерес к данным соединениям вызван относительно высокими значениями рабочего потенциала, по сравнению с фосфатами [1].

Целью данной работы является получение и исследование электрохимических характеристик материалов на основе смешанных фосфатов состава  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ , а также их производных, полученных замещением катиона железа на катион марганца.

Синтез исследуемых соединений проводили двумя методами: методом золь-гель, а также путем твердофазного синтеза. В результате были получены однофазные образцы на основе железа ( $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ), а также, был получен ряд замещенных соединений состава  $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Фазовый состав данных соединений был изучен методом порошковой рентгеновской дифракции. Было показано влияние длительности отжига, проведения предварительного отжига с последующим измельчением в шаровой мельнице, а также метода синтеза на фазовый состав и морфологию получаемых соединений. На основе синтезированных соединений были получены катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов, и изучены их электрохимические характеристики в ячейках с металлическим натриевым анодом в режиме гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 17-73-30006-П).*

**Литература**

1. Kanwade A. et al. Phosphate-based cathode materials to boost the electrochemical performance of sodium-ion batteries // Sustainable Energy & Fuels. – 2022. – №. 13. – С. 3114-3147.



## Phosphorescent iridium(III) complexes with different N<sup>^</sup>N ligands as pH-sensors

*Stashchak V.S., Kritchenkov I.S.*

*Student, 4th year undergraduate*

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

*E-mail: [st076141@student.spbu.ru](mailto:st076141@student.spbu.ru)*

Improper pH in biological cells may be an indicator of severe pathologies, for example, tumors. So, nowadays developing methods of pH monitoring in living cells is a very important field of research. Luminescent sensors are convenient to use due to their particularly high sensitivity to changes in acidity.<sup>[1]</sup> One of the most perspective methods in luminescent bioimaging is PLIM (phosphorescence lifetime imaging). Insertion of pH-sensitive fragments into coordinated ligands allows to use transition metal complexes as pH-sensors in PLIM. Many octahedral iridium (III) complexes meet such requirements for phosphorescence sensors as large Stokes shift, emission in red or near-infrared region, solubility in biological environment, redox and photobleaching stability.<sup>[2]</sup> Thus, we focused on study of cyclometalated Ir(III) phosphorescent complexes in our research.

In this work, 8 novel phosphorescent iridium complexes with different N<sup>^</sup>N ligands were synthesized and characterized (Fig. 1). Study of their photophysical properties, such as emission and absorption, proved that these complexes exhibit effective emission in methanol solution. Measurements of phosphorescence's lifetime showed the dependence of the lifetime on the solution's pH, which makes it possible to use these compounds as pH-sensors in PLIM.

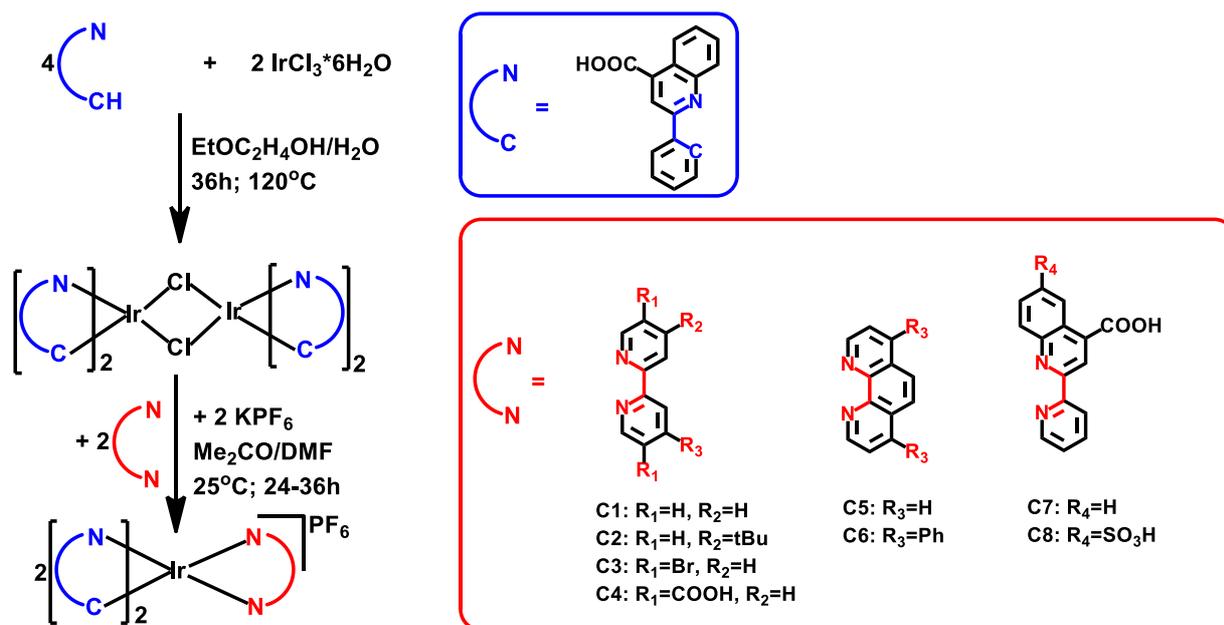


Figure 1. Synthesis of the complexes C1-C8 and structures of the N<sup>^</sup>C and N<sup>^</sup>N ligands

*Acknowledgements.* This work was supported by RSF (grant number 19-13-00132-II), NMR analysis were performed using the equipment of the Centers for Magnetic Resonance and for Chemical Analysis and Materials Research (Research Park of St. Petersburg State University).

### References

- Solomatina, A.I., Kozina, D.O., Porsev, V.V., Tunik, S.P. pH-Responsive N<sup>^</sup>C-Cyclometalated Iridium(III) Complexes: Synthesis, Photophysical Properties, Computational Results, and Bioimaging Application // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 232.
- Youngmin You. Phosphorescence bioimaging using cyclometalated Ir(III) complexes// *Current Opinion in Chemical Biology*. 2013. Vol. 17. P. 699–707



ПОДСЕКЦИЯ

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## II

### (АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ)

**Рассматривает работы по следующим направлениям:**

- координационная химия,
- структурная неорганическая химия,
- направленный неорганический синтез,
- полупроводниковые и сенсорные материалы,
- наноматериалы.

**Жюри:**

Истомин Сергей Яковлевич, *к.х.н., доц. (председатель)*

Полевик Алексей Олегович *(секретарь)*

Васильев Роман Борисович, *д.х.н., доц.*

Кузнецов Алексей Николаевич, *д.х.н., в.н.с.*

Миронов Андрей Вениаминович, *к.х.н., с.н.с.*

Напольский Кирилл Сергеевич, *к.х.н., в.н.с.*

Петухов Дмитрий Игоревич, *к.х.н., с.н.с.*

Путляев Валерий Иванович, *к.х.н., доц.*

Фёдорова Анна Александровна, *к.х.н., доц.*

Цымбаренко Дмитрий Михайлович, *к.х.н., с.н.с.*



## Сенсибилизированные красителями солнечные элементы на основе ZnO

*Аверочкин Е.П., Рязанов Р.М., Волкова Л.С.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Московский институт электронной техники, Москва, Россия*

*E-mail: [aep1997@rambler.ru](mailto:aep1997@rambler.ru)*

Сенсибилизированные красителем солнечные элементы (DSSC) становятся многообещающими устройствами для эффективного преобразования солнечной энергии, поскольку они дешевы и просты в изготовлении. Оксид цинка (ZnO) обладает рядом свойств, таких как широкая ширина запрещенной зоны (3.37 эВ), большая энергия связи экситонов (60 мэВ) и высокая подвижность электронов ( $200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), хорошая химическая и термическая стабильность, высокая удельная поверхность, доступность в больших количествах, низкая стоимость и безвредность для окружающей среды. [1-4]. Считается, что одномерные (1D) наноструктуры ZnO, такие как наностержни (NR) повышают эффективность фотопреобразования в DSSC и прокладывают путь для прямого беспрепятственного переноса электронов. [5]

В данной работе были получены наностержни оксида цинка при температуре 80 °С в щелочном растворе NaOH и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с различным временем роста на подложке, а затем применены в качестве функционального слоя для сенсибилизированных солнечных элементов. Были получены характеристики фотоанодов, такие как вольтамперные (ВАХ) при освещении, временная зависимость напряжения холостого хода при включении/выключении освещения, а также зарядно-разрядных характеристик и циклических ВАХ образцов в условиях темноты. Изображение SEM установило морфологию ZnO в форме стержней (рисунок 1).

Влияние времени роста в растворе было объяснено с помощью различных характеристик, а именно, SEM, EDXS, XRD и оптической спектроскопии. На снимках SEM (рисунок 1) можно видеть, что длина стержней прямо пропорционально зависит от времени синтеза.

Полученные результаты могут быть использованы при создании и проектировании фотовольтаических устройств нового поколения.

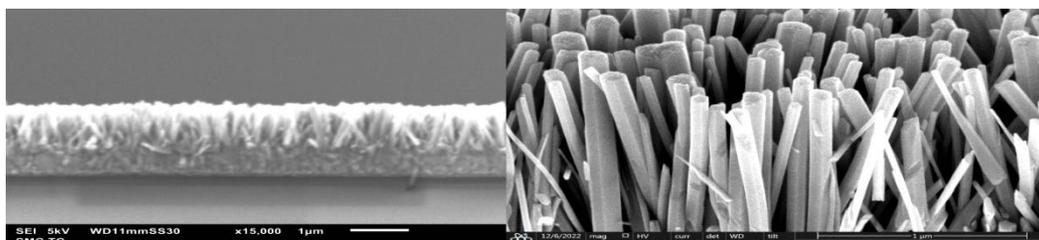


Рис. 1. Снимки SEM поверхности наностержней ZnO, полученных в течение 30 мин (слева) и 120 мин (справа). Высота стержней 1.28 и 2.48 мкм соответственно.

### Литература

1. Kim K.H., Utashiro K., Abe Y., Kawamura M. Structural Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown on Al-Doped Zinc Oxide Seed Layer and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells // *Materials*. 2014. Vol. 7. P. 2522-2533.
2. Kumar R., Umar A., Kumar G., Nalwa H.S., Kumar A., Akhtar M.S. Zinc Oxide Nanostructure-Based Dye-Sensitized Solar Cells // *Mater. Sci*. 2017. Vol. 52. P. 4743-4795.
3. Shah M.A. Zinc Oxide Nanorods Prepared at Low Temperatures Without Catalyst. // *Mod. Phys. Lett. B*. 2008. Vol. 22. P. 2617-2621.
4. Samanta P.K., Bandyopadhyay A.K. Chemical Growth of Hexagonal Zinc Oxide Nanorods and Their Optical Properties. // *Appl. Nanosci*. 2012. Vol. 2. P. 111-117.
5. Kumar V., Gupta R., Bansal A. Hydrothermal Growth of ZnO Nanorods for Use in Dye-Sensitized Solar Cells. // *ACS Appl. Nano Mater*. 2021. Vol. 4. P. 6212-6222.

## Влияние нековалентных взаимодействий в комплексах платины(II) на их фотолюминесцентные свойства

Антонова Э.В., Кинжалов М.А.

Аспирант, 1 г/о

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st055686@student.spbu.ru](mailto:st055686@student.spbu.ru)

Оптические свойства люминесцентных  $C^N$ -циклометаллированных комплексов платины(II)  $[Pt(C^N)(L,L')]^Z$  зависят не только от молекулярного строения соединений, но и от супрамолекулярной агрегации. Контроль образования полиморфных форм комплексов платины(II) является сложной задачей из-за возникающих при кристаллизации множественных взаимодействий комплекс-комплекс и комплекс-растворитель.

В работе изучена серия ранее не описанных циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами  $[(ppr)PtCl(CNR)]$  ( $R = C_6H_4-2-I$  **1**,  $C_6H_4-4-I$  **2**,  $C_6H_3-2-F-4-I$  **3**,  $C_6H_3-2,4-I_2$  **4**) [1]. Кристаллизацией **1–4** в различных условиях получен ряд полиморфных кристаллов и сольватов ( $1^I/1^{II}$ ,  $2^I/2^{II}$ ,  $3^I/3^{II}$  и  $4/4 \cdot CHCl_3$ ), обладающих различными фотофизическими характеристиками. Кристаллизация **2** из раствора в  $CH_2Cl_2$  приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов  $2^I$ , люминесцирующих в зелёной области видимого света; в то же время кристаллизация **2** из горячего раствора  $EtCN$  приводит к образованию оранжевых призм  $2^{II}$ , для которых максимум люминесценции сдвинут в красную область. Пара полиморфных кристаллов  $2^I/2^{II}$  отличается не только цветом люминесценции — для образцов наблюдается разница в квантовых выходах люминесценции в 24 раза. Разница в эффективности люминесценции  $2^I$  и  $2^{II}$  может быть связана с отсутствием или наличием межмолекулярных металлофильных взаимодействий: присутствие в кристаллах  $2^{II}$   $Pt \cdots Pt$  взаимодействий приводит к повышению жёсткости структуры, уменьшению колебательной релаксации и, как следствие, повышению квантового выхода фотолюминесценции. Остальные кристаллы  $1^I/1^{II}$ ,  $3^I/3^{II}$  и  $4/4 \cdot CHCl_3$ , как и образец  $2^I$ , люминесцируют в зелёной области.

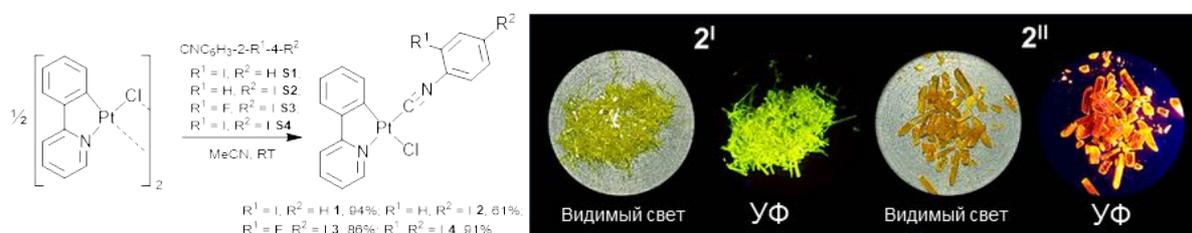


Рис. 1. Схема синтеза изоцианидных комплексов платины(II) (слева). Изображение кристаллов **2**<sup>I</sup> и **2**<sup>II</sup> в условиях видимого света и под УФ-излучением (справа)

В докладе будут обобщены результаты исследования влияния нековалентных взаимодействий на эффективность люминесценции циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами.

Исследование проведено при поддержке РФФ (21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

### Литература

1. Sokolova E. V., Kinzhalov M. A. et al. Polymorph-Dependent Phosphorescence of Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Relation to Non-covalent Interactions // ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 34454-34462.



**Определение области существования и изучение кристаллической структуры флюоритоподобной фазы в системе  $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$**   
**Бережная Т.С.<sup>1,2</sup>, Селикова Н.И.<sup>2</sup>, Пасечник Л.В.<sup>2</sup>, Барбашов В.И.<sup>1</sup>, Чебышев К.А.<sup>2</sup>**  
*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» Донецк, Россия

<sup>2</sup>ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, Россия

E-mail: [t-novik@internet.ru](mailto:t-novik@internet.ru)

На сегодняшний день ионные проводники активно используются в качестве твердых электролитов топливных элементов, мембран в кислородных насосах и газовых сенсоров. Наиболее используемым твердым электролитом является стабилизированный диоксид циркония. Однако он обладает высокими температурами спекания и эксплуатации. Стабилизированный диоксид циркония имеет кристаллическую структуру флюорита, которая благоприятна для ионного транспорта. Такая структура или производная от нее наблюдается и у других ионных проводников. Одним из примеров являются молибдаты редкоземельных элементов состава  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  [1]. Данные соединения имеют искаженную структуру флюорита ввиду наличия катионов, которые значительно отличаются зарядом и размером. Это приводит к смещению ионов кислорода из позиций идеального флюорита и образованию тетраэдров  $\text{MoO}_4$ .

Ранее нами была исследована система  $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и получены молибдаты лантана-самария с флюоритоподобной структурой [2], для которых значение полной проводимости, достигает  $10^{-2}$  См/см при 700 °С. Поскольку подобные фазы получены впервые, то также представляет интерес систематическое исследование замещения другими редкоземельными элементами. Следующим элементом после самария с меньшим ионным радиусом является европий. Поэтому в работе было исследовано фазообразование в системе  $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$ .

В ходе работы методом рентгенофазового анализа была установлена область гомогенности флюоритоподобной фазы в системе  $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$ , которая лежит в пределах  $x = 1.5-3$ ,  $y = 0.125-0.375$ . Параметры элементарной ячейки флюоритоподобной фазы закономерно уменьшаются при увеличении содержания европия, что подтверждает вхождение в систему элемента с меньшим ионным радиусом. Гомогенность полученных соединений подтверждена энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Примесными фазами в системе  $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$  являются  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  (тетрагональная),  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (кубическая) и  $\text{Eu}_2\text{MoO}_6$  (тетрагональная). С помощью метода Ритвельда была уточнена кристаллическая структура и подтверждена принадлежность двойного молибдата лантана-европия к структурному типу  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . Установлено, что ионы лантана располагаются преимущественно в положении Ln1, а европия — в положении Ln2. Содержание молибдена практически не влияет на значение проводимости. Значение проводимости в полученных образцах достигает  $10^{-2}$  См/см при 700 °С с энергией активации около 0.40 eV.

### Литература

- Voronkova V. I., Leonidov I. A., Kharitonova E. P., et al. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  and  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. P. 395–400.
- Бережная Т.С., Чебышев К.А., Барбашов В.И., Чайка Э.В. Флюоритоподобные молибдаты в системе  $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  // ФТВД. 2022. Т.32. №3. С. 66–76.



**Первая кристаллическая структура анионного комплекса Fe(III)  
на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты с Li<sup>+</sup>:  
синтез, особенности магнитных свойств и теоретический анализ**

**Благов М.А.<sup>1,2</sup>, Спицына Н.Г.<sup>2</sup>**

Аспирант, 4 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, Россия

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

Впервые аномальное магнитное поведение анионных комплексов Fe(III) было обнаружено В. Зеленцовым с соавт. в 1970-х годах. В работах он описал комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа, полученные конденсацией селено-/тиосемикарбазида (se-/th) с производными салицилового альдегида (sa) (se/thsa комплексы) или пировиноградной кислоты (py) (thpy комплексы) (рис. 1). Следует отметить, что в настоящее время известно только десять структур анионных thsa комплексов Fe(III) с катионами щелочных металлов и катионом аммония, но ни одной монокристаллической структуры с анионным thpy комплексом Fe(III) еще не описано. На сегодняшний день известна лишь одна структура анионного thpy комплекса Ba[Cr<sup>III</sup>(thpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, которая была получена в 1971 г.

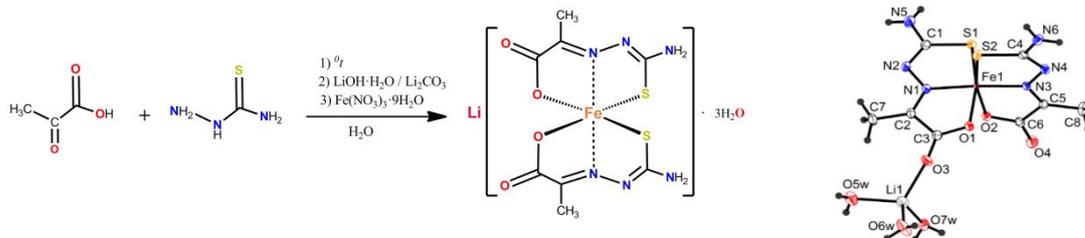


Рис. 1. Схема синтеза соли Li[Fe<sup>III</sup>(thpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**1**) (слева) и асимметрический элемент элементарной ячейки в **1** (справа)

В настоящей работе [1] синтезирован и охарактеризован методами ИК-спектроскопии, порошковой и монокристаллической рентгенографии, магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии анионный комплекс Fe(III) на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты с катионом лития: Li[Fe<sup>III</sup>(thpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**1**). Катионы Li<sup>+</sup> и сольватные молекулы воды располагаются между слоями [Fe(thpy)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, что стабилизирует структуру за счет образования водородных связей. Анионы [Fe(thpy)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> образуют взаимосвязанные димерные пары с расстоянием Fe...Fe равным 6.7861(4) Å при 150 К. Согласно магнитным измерениям выше 250 К, комплекс **1** демонстрирует зарождающийся спиновый переход из низкоспинового (S = 1/2) в высокоспиновое (S = 5/2) состояние. На основании квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности выявлен функционал OPBE, который правильно предсказывает спиновый переход для анионных thpy комплексов Fe(III).

Работа выполнена в рамках Государственного задания, регистрационный номер № АААА-А19-119092390079-8 с использованием приборной базы и вычислительного Центра Коллективного Пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

#### Литература

1. Blagov M.A., Spitsyna N.G., Ovanesyan N.S., Lobach A.S., Zorina L.V., Simonov S.V., Zakharov K.V., Vasiliev A. N. First crystal structure of an Fe(III) anionic complex based on a pyruvic acid thiosemicarbazone ligand with Li<sup>+</sup>: synthesis, features of magnetic behavior and theoretical analysis. // Dalton Trans. 2023. Vol. 52. P. 1806-1819.



**Получение пленочных материалов на основе фторидов РЗЭ и исследование процесса их образования с помощью метода полного рентгеновского рассеяния**

**Бурлакова М.А.<sup>1</sup>, Куреев В.Е.<sup>2</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [mariia.burlakova@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.burlakova@chemistry.msu.ru)*

Растворы разнолигандных комплексов металлов широко используются в качестве прекурсоров для синтеза различных функциональных материалов, особенно тонких пленок на основе оксидов или фторидов переходных металлов или редкоземельных элементов. Добавление к растворам карбоксилатов РЗЭ (например, трифторацетатов) аминов (диэтилентриамин, моноэтаноламин и др.) позволяет получать гели, содержащие полиядерные фрагменты различной архитектуры с мостиковыми ОН-группами. Благодаря схожим электронным конфигурациям и близким атомным радиусам данных элементов возможно образование гетерометаллических комплексов и получение неорганических пленочных материалов с различными функциональными свойствами.

При исследовании полиядерных гидроксокомплексов РЗЭ вид функции парного распределения  $G(r)$  достаточно специфичен для моно-, би- и полиядерных кластеров с различной геометрией ядра, что позволяет изучать процессы гидролиза солей РЗЭ и самосборки остовов сложной архитектуры, а также их устойчивость в растворе с помощью данного метода. Проведение быстрых исследований для жидких или гелеобразных образцов дает возможность использовать функцию парного распределения для получения информации о процессах образования, роста и изменения полиядерных структур [1].

В рамках данной работы были синтезированы новые координационные полимеры состава  $[Tb_2(tfa)_8]_n(meaH)_{2n}$  ( $Ln = Gd, Tb$ ) и  $[Er_2(tfa)_8(meaH)_2(H_2O)_4]_n$  ( $Ln = Ho, Er$ ) и изучена возможность использования их раствора в качестве прекурсора для синтеза тонкопленочных материалов на основе гексагональной фазы  $NaGdF_4$ , допированной  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , обладающей способностью к ир-конверсии [2]. Полученные координационные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК-спектроскопии. Для изучения процессов образования фторидной фазы использован метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения в ходе политермического эксперимента.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.*

#### **Литература**

1. Catalano M.R., Pellegrino A.L., Rossi P., Paoli P., Cortelletti P., Pedroni M., Speghini A., Malandrino G. Upconverting  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  activated  $\beta$ - $NaYF_4$  thin films: a solution route using a novel sodium  $\beta$ -diketonate polyether adduct // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41. P. 4771-4775
2. Tsybarenko D., Grebenyuk D., Burlakova M., Zobel M. Quick and robust PDF data acquisition using a laboratory single-crystal X-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution // *J. Appl. Cryst.* 2022. Vol. 55. P. 890-900.





## Первопринципное исследование реконструкции поверхности в катодном материале $\text{LiVPO}_4\text{F}$

Буров А.С.

Студент, 1 курс аспирантуры

Сколковский институт науки и технологий, факультет материаловедения,  
Москва, Россия

E-mail: [arseniy.burov@skoltech.ru](mailto:arseniy.burov@skoltech.ru)

$\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$  со структурным типом КТР (пространственная группа  $Pna2_1$ ) недавно был обнаружен и рассматривается в качестве многообещающего катодного материала для калий-ионных аккумуляторов [1]. Металлический ванадий более распространен и менее ядовит, чем кобальт, обычно присутствующий в катодах современных аккумуляторов. Другим ожидаемым преимуществом кристаллической структуры типа КТР является высокая стабильность поверхности. На данный момент современные методы катионообмена позволяют почти полностью заменять  $\text{K}^+$  на  $\text{Li}^+$ , что позволяет синтезировать новый материал типа КТР для литий-ионных аккумуляторов с составом  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Однако на текущий момент измеряемая удельная емкость образцов в зависимости от метода синтеза в 1.5–2 раза ниже теоретической.

Поскольку катионы  $\text{Li}^+$  имеют существенно меньший ионный радиус, чем катионы  $\text{K}^+$ , ожидается, что положения  $\text{Li}^+$  в структуре  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  могут сильно отличаться от положений  $\text{K}^+$  в  $\text{KVPO}_4\text{F}$ . Низкая измеряемая емкость может быть обусловлена этими новыми положениями катионов  $\text{Li}^+$  и высокими барьерами миграции из данных позиций. Между тем экспериментальная идентификация положений катионов  $\text{Li}^+$  с помощью рентгенографии является затрудненной. Изучение миграционных путей и барьеров с умеренными затратами денежных и временных ресурсов может быть выполнено только в рамках вычислительных методов [2]. Кроме того, данные методы позволяют исследовать стабильность соединения  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , которая необходима для долговременной работы аккумулятора. Если в материале происходит восстановление поверхности, катионная проницаемость может быстро снижаться при циклировании. Следовательно, катодный материал  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  потребует дальнейших модификаций структуры.

В данной работе мы изучаем реконструкцию поверхности катодного материала  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  (пространственная группа  $Pna2_1$ ) с использованием метода функционала плотности и учетом реальных условий синтеза. Во-первых, мы находим равновесные положения проводящих ионов  $\text{Li}^+$  в пространственных междуузлиях, когда в структуре присутствует 0 и 12.5 % атомов Na, остающихся в структуре  $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{VPO}_4\text{F}$  после катионообмена. Далее мы строим фазовую диаграмму для системы Li-V-P-O-F и находим диапазоны химических потенциалов Li, V, P, O и F, а также соответствующие области стабильности фазы  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Затем, мы моделируем структуры  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  со свободными поверхностями для нескольких наиболее важных ориентаций и терминаций. Затем для изучения спонтанных изменений, которые могут произойти на поверхности структур, мы исследуем стабильность полученных поверхностей и их реконструкцию путем восстановления оборванных связей атомов во внешних слоях. На последнем этапе мы находим миграционные пути и соответствующие барьеры миграции  $\text{Li}^+$  в структуре  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  и потенциальное влияние оставшихся атомов Na на них.

Работа была выполнена при поддержке грантовой программы Skoltech NGP.

### Литература

1. Fedotov S.S., Khasanova N.R., Samarin A.Sh., Drozhzhin O.A., Batuk D., Karakulina O.M., Hadermann J., Abakumov A.M., Antipov E.V.  $\text{AVPO}_4\text{F}$  (A = Li, K): A 4 V Cathode Material for High-Power Rechargeable Batteries // Chem. Mater. 2016. Vol. 28(2). P. 411–415.
2. Kim H., Ishado Y., Tian Y., Ceder G. Investigation of Alkali-Ion (Li, Na, and K) Intercalation in  $\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$  ( $x \sim 0$ ) Cathode // Adv. Funct. Mater. 2019. Vol. 29(34). P. 1902392.



**Структурообразующая роль катионов гомопиперазина в гибридных галогенидных биядерных комплексах висмута(III) и сурьмы(III)****Быков А.В.<sup>1</sup>, Шестимерова Т.А.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>***Аспирант, 1 год обучения*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия**E-mail: [bykov.andrey.sw@gmail.com](mailto:bykov.andrey.sw@gmail.com)*

Органо-неорганические галогенидные комплексы постпереходных металлов обладают обширным кругом привлекательных функциональных свойств, среди которых наиболее значимыми представляются светопоглощение и люминесценция. [1] Использование разных непереходных металлов и ионов галогенов, а также огромное структурное разнообразие соединений этого класса и «гибкость» анионных подструктур позволяют варьировать физико-химические свойства гибридных галогенметаллатов в широком диапазоне. Однако препятствием для осуществления направленного синтеза соединений с заданными свойствами является отсутствие четких представлений о закономерностях формирования кристаллических структур, что вынуждает сместить акцент исследований на определение структурообразующей функции органических катионов.

В данной работе в качестве органического катиона использовано сильное азотистое основание – гомопиперазин ( $C_5N_2H_{12}$ , Hpipe), протонированная форма которого –  $HpipeH_2^{2+}$  способна образовывать четыре направленные водородные связи и выступать в качестве «структуронаправляющего агента» при формировании кристаллических структур. Осаждением из кислых водных растворов получены четыре гибридных галогенметаллата общей формулой  $(HpipeH_2)_2[M_2X_{10}] \cdot 2H_2O$ :  $(HpipeH_2)_2[Bi_2I_{10}] \cdot 2H_2O$  [2],  $(HpipeH_2)_2[Bi_2Br_{10}] \cdot 2H_2O$  и две полиморфные модификации  $\alpha$ - и  $\beta$ - $(HpipeH_2)_2[Sb_2I_{10}] \cdot 2H_2O$  [3]. Роль гомопиперазиния, как темплата, заключается в образовании во всех соединениях одинакового фрагмента  $HpipeH_2^{2+} \cdot H_2O$ , который связывает биоктаэдрические анионы  $[M_2X_{10}]^{4-}$  в трехмерную структуру за счет формирования трёх N-H $\cdots$ X и двух O-H $\cdots$ X водородных связей. Отличия в кристаллическом строении заключаются в разном порядке связности  $HpipeH_2^{2+} \cdot H_2O$  с  $[M_2X_{10}]^{4-}$  и, следовательно, разной упаковке структурных фрагментов.

Схожесть структур синтезированных галогенметаллатов позволяет определить влияние природы непереходного металла и галогена на физико-химические свойства. Для ряда полученных соединений продемонстрировано, что при переходе от Sb к Bi и от Br к I закономерно уменьшается ширина запрещенной зоны с 2.89 до 2.12 эВ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-50007.*

**Литература**

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev.* Vol. 312. P. 1-21.
2. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A., Grigorieva A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Assembling Polyiodides and Iodobismuthates Using a Template Effect of a Cyclic Diammonium Cation and Formation of a Low-Gap Hybrid Iodobismuthate with High Thermal Stability // *Molecules.* 2020. Vol. 25(12). P. 2765.
3. Быков А.В., Шестимерова Т.А., Быков М.А., Белова Е.В., Гончаренко В.Е., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н., Шевельков А.В. Новые бессвинцовые гибридные галогенметаллаты с биоктаэдрическими анионами, синтезированные с использованием темплатной функции гомопиперазина // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2023. Т. 72(1). С. 167–176.



**Химическое осаждение пленок ортоникелатов Pr, Nd и Sm из растворов лактатов****Гашигуллин Р.А.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>2</sup>***Аспирант, 1 год обучения*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [gashigullinra@my.msu.ru](mailto:gashigullinra@my.msu.ru)*

Нанесение тонких пленок позволяет экономно использовать вещество, проводить модификацию поверхности, создавать композиты с уникальными химическими и функциональными свойствами. Рост информационных технологий и спинтроники также связан с потребностью в компактных электронных и магнитных материалах.

Соединения в системе Ln-Ni-O рассматриваются в качестве материалов для катодов и анодов в ТОТЭ, ЩТЭ и металл-воздушных аккумуляторах, датчиков давления кислорода и двухмаршрутных конверторов выхлопных газов. Ортоникелаты РЗЭ обладают переходом металл-полупроводник в связи с электрон-электронным взаимодействием и перекрыванием валентных орбиталей кислорода и никеля, зависящим от температуры и параметров решетки, т.е. может быть настраиваем природой и составом смеси катионов РЗЭ. В виду ограниченной стабильности и конкуренции с фазами с другим соотношением катионов, синтез ортоникелатов РЗЭ сильно затруднен, но возможен при эпитаксиальной стабилизации, соблюдении стехиометрии и гомогенизации системы – все это сравнительно просто осуществимо в различных вариациях растворных методов. Кроме того, эпитаксиальные оксидные тонкие пленки особо применимы для создания гибких электронных устройств.

Метод химического осаждения из растворов характеризуется высокой воспроизводимостью, технической простотой и эффективным контролем состава и толщины получаемых покрытий. Стандартным источником катионов выступают карбоксилаты, для растворения которых в легколетучем органическом растворителе добавляются амины, также способствующие гелеобразованию, контролируемому гидролизу и понижению температуры окончательного разложения. Таким образом, целью является разработка технологии приготовления раствора в лабораторных условиях, гомогенного на всех стадиях пиролиза, приводящего к фазообразованию, а также подбор дальнейшей термообработки с целью улучшения морфологии и функциональных свойств пленок. Для этого в работе используются L-лактаты – соли простой и дешевой L-молочной кислоты (CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH).

Для пленок предполагаемого состава LnNiO<sub>3-x</sub>\SrTiO<sub>3</sub> и LnNiO<sub>3-x</sub>\LaAlO<sub>3</sub> в зависимости от толщины пленки, времени и условий кристаллизующего обжига получены данные сканирования атомно-силовой микроскопией, рентгеновской дифракции в скользящем пучке или симметрий геометрии, а также графики электросопротивления от температуры.

*При поддержке грантов РФФИ 20-33-70096 и РФФИ 22-73-10089.*





## Синтез, кристаллическое строение и свойства смешанных арсенидов семейства $122 \text{Ba}(\text{T}'\text{T}'')_2\text{As}_2$

*Гиппиус А.А., Кулик А.Д., Морозов И.В.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [alexeygippius@yandex.ru](mailto:alexeygippius@yandex.ru)*

Семейство соединений, кристаллизующихся в структурном типе  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , включают в свой состав огромное количество веществ, характеризующихся различным составом и свойствами. В связи с обнаружением сверхпроводимости у относящихся к этому структурному типу ферроарсенидов в 2008 г [1], весьма актуальным представляется синтез и всестороннее исследование пниктидных аналогов состава  $\text{AE}_2\text{T}_2\text{Pn}_2$  (АЕ – щёлочноземельный элемент, Т – d-металл, Pn – пниктоген). Следует также отметить, что свойства таких соединений удастся варьировать в широких пределах за счёт электронного и дырочного допирования.

В настоящее время имеется довольно много работ по исследованию замещения железа в ферропниктидах семейства 122 на другие d металлы. Однако имеется всего несколько работ, в которых изучается влияние аналогичного замещения на кристаллическое строение и физические свойства в родственных пниктидах  $\text{Ba}(\text{T}'\text{T}'')_2\text{As}_2$  (Т', Т'' – d-элементы, отличные от Fe). Так, например, в работе [2] показано, что постепенное замещение кобальта на никель в образцах  $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$  приводит к переходу от парамагнитного к антиферромагнитному состоянию и сопровождается нелинейным изменением объёма элементарной ячейки, коллапсированием структуры и формированием прочной связи между антифлюоритоподобными слоями.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения и свойств соединений - аналогов  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , состава  $\text{Ba}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  и  $\text{Ba}(\text{V}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ , что представляется интересным для понимания природы сверхпроводимости ферропниктидов.

В ходе выполнения работы были синтезированы поликристаллические и монокристаллические образцы  $\text{Ba}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  для всего ряда твердых растворов ( $0 < x < 1$ ), а также образцы системы  $\text{Ba}(\text{V}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  вблизи изоэлектронной точки ( $x = 0.75$ ). Обсуждается, как изменение состава влияет на кристаллическое строение (параметры элементарной ячейки, расстояние между слоями проводимости, характерные длины связей в координационном окружении катионов) и магнитные свойства образцов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-43-02020, а также частичной поддержке фонда Фольксваген.*

### Литература

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-Based Layerd Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26 \text{ K}$  // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 3296–3297.
2. Sangeetha N.S., Wang L.L., Smirnov A.V., Smetana V., Mudring A.V., Johnson D.D., Tanatar M.A., Prozorov R., Johnston D.C. Non-Fermi-liquid types of behavior associated with a magnetic quantum critical point in  $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$  single crystals // Phys. Rev. B. 2019. Vol. 100. P. 094447.



**Кристаллическая структура адипинато- и глутаратоуранилата кобальта****Гнедов А.А.<sup>1</sup>, Пушкин Д.В.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>***Аспирант, 4 год обучения*<sup>1</sup>*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, химический факультет, Самара, Россия*<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва, Россия**E-mail: [gnedov.1996@mail.ru](mailto:gnedov.1996@mail.ru)*

На данный момент сведения о ураниладипинатных комплексах практически отсутствуют, в то время как уранилглутаратные комплексы изучены достаточно хорошо. Нами был впервые осуществлен синтез и изучено строение комплекса адипинатоуранилата и глутаратоуранилата кобальта  $\text{Co}[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**) и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[(\text{UO}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_4(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**II**).

Соединение **I** получали гидротермальным методом, соединение **II** - изотермическим испарением водного раствора.

Структуры полученных кристаллов установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Оба соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z=1$ , факторы достоверности составляют 0.0181 и 0.0738 соответственно.

Координационными полиэдрами всех атомов урана в структурах **I** и **II** являются гексагональные бипирамиды  $\text{UO}_8$ , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода уранильной группы ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). В структуре **I** экваториальную плоскость бипирамиды образуют шесть атомов кислорода, принадлежащие четырем адипинат-анионам  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ , из которых два имеют тип координации  $Q^{02}$ , а два оставшихся –  $V^2$ . Здесь и далее обозначения типов координации даны в соответствии с [1]. В структуре соединения **II** присутствуют два кристаллографических сорта атомов урана. В экваториальных позициях их координационных полиэдров находятся шесть атомов кислорода, принадлежащих двум глутарат-анионам  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$  и одному нитрат-аниону. Урансодержащие группировки в структуре **I** объединены в слои, которым соответствует кристаллохимическая формула  $AQ^{02}B^2$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $Q^{02}$  и  $B^2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ . В структуре **II** урансодержащие группировки объединены в цепочки с кристаллохимической формулой  $AQ^{02}B^{01}$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $Q^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ ,  $B^{01} = \text{NO}_3^-$ . Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана представляют собой гексагональные призмы с объемом  $9.49 \text{ \AA}^3$  для соединения **I**,  $9.30$  и  $9.22 \text{ \AA}^3$  для соединения **II**, что согласуется со средним значением  $9.2(2) \text{ \AA}^3$ , рассчитанным для атомов  $\text{U(VI)}$  в составе координационных полиэдров  $\text{UO}_n$  [2]. Координационным полиэдром атомов кобальта в полученных соединениях является октаэдр.

Проведено ИК спектроскопическое исследование полученных соединений. В спектрах присутствуют полосы поглощения, отвечающие группам ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), ( $\text{COO}^-$ ), ( $-\text{CH}_2-$ ). По уравнению Бэдджера с использованием частот колебаний  $\nu_3$  уранильной группировки были рассчитаны межатомные расстояния  $d(\text{U}=\text{O})$ . Полученные значения ( $1.758 \text{ \AA}$  для соединения **I**,  $1.758$  и  $1.761 \text{ \AA}$  для соединения **II**) хорошо согласуются с данными РСА.

**Литература**

- Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example // Acta Crystallogr. 2009. Vol. B65. P. 45–53.
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Stereochemistry of uranium in oxygencontaining compounds // Appl. Solid State Chem. 2018. №. 2. P. 2–16.



## Синтез и магнитные свойства комплексов Dy(III) и Er(III), стабилизированных фторированными спиртами

Гоголев И.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: [illiago135@gmail.com](mailto:illiago135@gmail.com)

В последнее время 4-f элементы рассматриваются как эффективная основа для создания мономолекулярных магнитов (Single-Molecule Magnets, SMM), что объясняется значительной магнитной анизотропией этих элементов, возникающей из-за больших орбитальных угловых моментов. Было показано, что использование галогенированных спиртов в качестве лигандов в комплексах Dy(III) позволяет получать SMM с рекордно высокими значениями барьера перемагничивания [1]. С другой стороны, нейтральные комплексы иона Er(III), обладающего максимальным параметром  $m_j$  (основное состояние  $^4I_{15/2}$ ) среди ионов со «сплюснутой» геометрией электронной плотности, также представляют интерес в качестве основы для создания функциональных материалов.

В данной работе была синтезирована серия комплексов Dy(III) и Er(III), стабилизированных фторированными спиртами. Структура всех полученных соединений подтверждена методом рентгеноструктурного анализа, проведены исследования магнитной восприимчивости, установлено влияние координационного окружения и природы металла на релаксацию намагниченности комплекса.

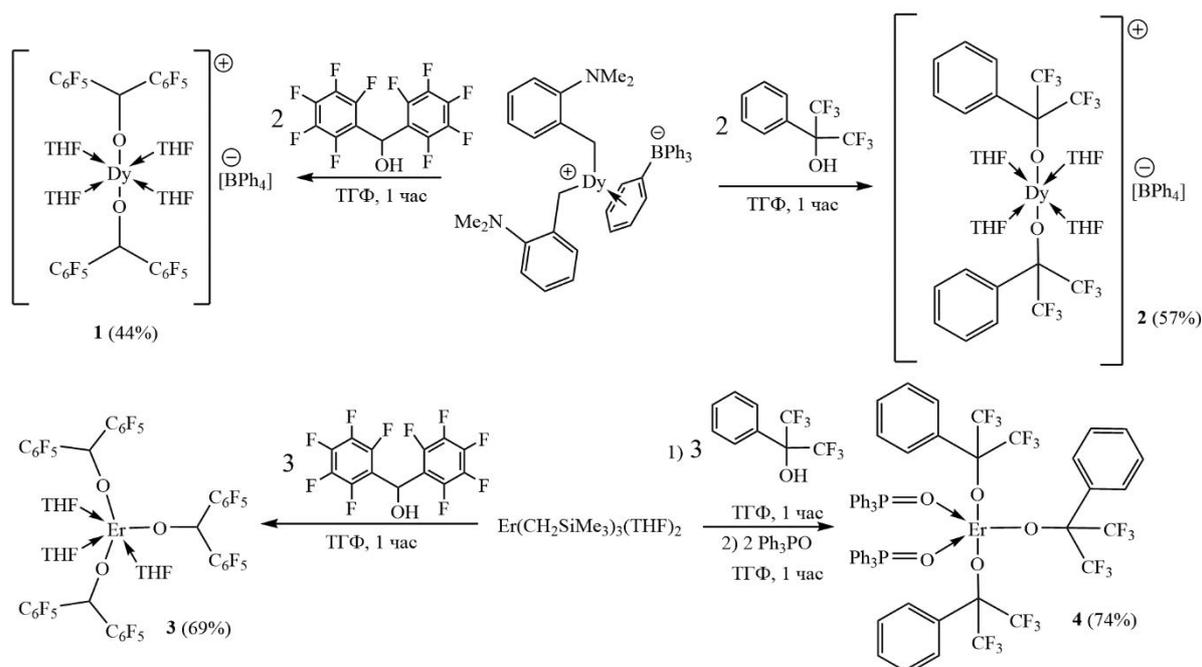


Схема 1. Синтез комплексов 1-4 по реакции метатезиса

Комплексы 1-3 обладают *fac*-октаэдрической геометрией, тогда как комплекс 4 представляет собой тригональную бипирамиду с молекулами трифенилфосфиноксида в апикальных положениях. Подобная геометрия должна способствовать увеличению магнитной анизотропии, однако в данном комплексе наблюдается быстрая релаксация намагниченности.

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

### Литература

1. Long J., Tolpygi A.O., Lyubov D.M., Rad'kova N.Yu., Cherkasov A.V., Nelyubina Y.V., Guari Y., Larionova J., Trifonov A.A. High magnetization reversal barriers in luminescent dysprosium octahedral and pentagonal bipyramidal single-molecule magnets based on fluorinated alkoxide ligands // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. P. 8487-8496.



## Синтез и контроль оптических свойств двумерных атомарно-тонких нанопластинок ZnSe

Графова В.П.

Аспирантка, 4 год обучения

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

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

Коллоидные нанопластины халькогенидов кадмия привлекают в последнее десятилетие огромный интерес, поскольку они являются одними из самых узких эмиттеров при комнатной температуре, которые могут быть синтезированы с длиной волны люминесценции в широком спектральном диапазоне, и кроме этого демонстрируют хорошую стабильность материала. Такие нанопластины интересны с научной и технологической точки зрения. Однако, несмотря на преимущества нанопластинок халькогенидов кадмия перед другими типами наночастиц, существует один существенный недостаток – содержание тяжелого металла кадмия. Тенденции современной науки все больше уходят в сторону более «зеленых» соединений, поэтому особенно актуальной задачей является создание подобного материала основе нетоксичного металла. Таким образом данная работа посвящена синтезу и изучению способов направленного изменения оптических свойств нанопластинок селенида цинка.

Наночастицы ZnSe 0D и 1D размерностей достаточно хорошо изучены и нашли применение в некоторых областях в качестве материала для оптоэлектронных устройств. Менее известны двумерные наночастицы на основе селенида цинка, при этом во всех случаях получены наночастицы с кристаллической фазой вюрцита с неполярными базальными гранями. Такая кристаллографическая ориентация затрудняет многие важные манипуляции с поверхностью, например, наращивание оболочки. В литературе не описаны коллоидные нанопластины ZnSe с полярными базальными гранями, поэтому большинство работ в области двумерных нанопластинок  $A^{II}B^{VI}$  по-прежнему сосредоточены на халькогенидах кадмия.

В данной работе были впервые получены двумерные атомарно-тонкие нанопластины ZnSe с кристаллической структурой вюрцита, однако, с полярными анионными базальными гранями, что открывает возможности управления свойствами наночастиц аналогично двумерным нанопластинкам халькогенидов кадмия, вместе с тем и в практически важной УФ-области. Коллоидный синтез атомарно-тонких нанопластинок ZnSe проводился в мягком темплате из ламеллярной системы смеси коротко- и длинноцепочечного аминов, в качестве прекурсора катиона использовалась суспензия олеата цинка, а прекурсором селенид-аниона выступал восстановленный в среде аминов элементарный селен. Смесь растворителей и селена предварительно дегазировалась в течении 30 мин при 100 °С, затем проходила активация селена в течении 45 мин при 120 °С, после чего температура медленно поднималась для прохождения зародышеобразования до 130–140 °С, после прохождения нуклеации рост проходил при 110–120 °С в постоянном токе аргона в течении 180 мин. По окончании роста в систему добавлялась олеиновая кислота для формирования заряженной формы аминов, а также триоктилфосфин для деактивации селена. Наночастицы отделялись центрифугированием с добавлением ацетона, редиспергировались в гексане.

Были установлены полярные анионные базальные поверхности, стабилизированные длинноцепочечными аминами. Разработаны методики обмена нативных лигандов аминов L-типа на лиганды X-типа. Поверхность исходных наночастиц и полнота обмена лигандов анализировались с помощью FTIR спектроскопии. Оптические свойства и их изменения исследовались спектроскопией поглощения. Кристаллическая структура и морфология проанализированы комплексом методов рентгеновской и электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии.



**NaLn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Ln=Er, Pr, Tb) как перспективные нелинейно оптические материалы****Григорьева О.П.**

Аспирант, 2 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [oksankagrigorevaa@mail.ru](mailto:oksankagrigorevaa@mail.ru)

Наблюдающееся в последние годы стремительное расширение прикладных возможностей лазерного излучения вызывает необходимость создания источников когерентного излучения, функционирующих в различных спектральных диапазонах. Основным способом реализации этой задачи является преобразование частот излучения имеющихся источников в нелинейно оптических кристаллических конверторах. Поиск соединений, пригодных для использования в качестве таких преобразователей, составляет, таким образом, одну из актуальных задач неорганической химии. Минимальный набор требований, которым должны удовлетворять кандидаты в лазерные конвертеры, включает необходимость их прозрачности в широкой спектральной области, способность генерировать сигнал второй оптической гармоники заметной интенсивности, термическую стабильность, высокую устойчивость к лазерному излучению. К числу семейств перспективных с рассматриваемых позиций в последние годы отнесены иодаты металлов [1]. Кристаллографические и нелинейно оптические особенности иодатов во многом определяются стереохимическим эффектом неподеленной электронной пары I<sup>5+</sup>, входящей в анионную группировку (IO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> или (IO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, действующих как структурно определяющие блоки и обеспечивающие интенсивный отклик второй гармоники. В настоящей работе проведен поиск иодатов РЗЭ гидротермальным методом в автоклавах объемом 18 мл с тефлоновым или пара-полифеноловым вкладышем с использованием в качестве исходных компонентов Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = Er, Pr, Tb) и H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, а в качестве минерализатора Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. Процесс проводили при температуре 220 °С, в течение 72 ч с последующим медленным охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры. В описанных условиях наблюдали формирование кристаллов, которые диагностировали методами ЭДРС, РФА, РСТА, ДТА, ИКС, ГВГ-тестирования. Установлено, что в результате наших синтезов произошло образование сложных иодатов общего состава NaLn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Ln=Er, Pr, Tb). Их кристаллические структуры принадлежат к типу AgLn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [2, 3]; празеодимовое и тербиевое соединение являются новыми представителями этого семейства. Фазы NaLn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Ln = Er, Tb) на воздухе термически устойчивы вплоть до температур 400 °С, а кривые их ИК пропускания не содержат каких-либо полос поглощения вплоть до 7 мкм. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемые кристаллы прозрачны в указанном спектральном диапазоне. Празеодимовая фаза при нагревании, по-видимому, испытывает воздействие атмосферной воды. Кристаллы всех полученных фаз генерировали сигналы второй оптической гармоники значительной интенсивности (60–140 отн. ед. по кварцу), что, вкупе с указанными выше параметрами, дает основание сделать вывод о пригодности NaLn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с Ln = Er, Tb как потенциальных нелинейно оптических материалов.

**Литература**

1. Chen X., Ok K. M. Recent Advances in Oxide-based Nonlinear Optical Materials with Wide Infrared Transparency Beyond 6 μm // Chem Asian J. 2020. Vol. 15(22). P. 3709-3716.
2. Phanon D., Suffren Y., Taouti M. B., et al. Optical properties of Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>-doped AgM(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> metal iodates: transparent host matrices for mid-IR lasers and nonlinear materials // J. Mater. Chem. C. 2014. Vol. 2. P. 2715.
3. Seung-Jin O., Hyung-Gu K., Hongil J., et al. Photoconversion Mechanisms and the Origin of Second-Harmonic Generation in Metal Iodates with Wide Transparency, NaLn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Sm, and Eu) and NaLa(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Sm and Eu) // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. P. 6973-6981.



## Супрамолекулярная димеризация галометилселенодiazолиевых производных

*Духновский Е.А., Цховребов А.Г.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Российский университет дружбы народов,*

*факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: [1142220140@rudn.ru](mailto:1142220140@rudn.ru)*

Халькогенодиазолы представляют собой привлекательные соединения с точки зрения создания супрамолекулярных ансамблей с участием халькогенных контактов. За последнее десятилетие было опубликовано большое число работ, посвященных изучению самоорганизации материалов на основе халькогенодиазолов в твердой фазе [1, 2].

Недавно были описаны новые катионные 1,2,4-селенодiazолы, полученные за счет гетероциклизации 2-пиридилселенилгалогенидов с нитрилами. Эти селенодiazолы, в отличие от изомерных, абсолютно не исследованы в качестве доноров халькогенной связи и супрамолекулярных строительных блоков [3]. Важно отметить, что 1,2,4-селенодiazолы способны образовывать супрамолекулярные димеры в твердой фазе за счет четырехцентровых контактов  $Se_2N_2$ . Однако такая димеризация наблюдалась не всегда, для некоторых 1,2,4-селенодiazолов образования контактов  $Se_2N_2$  не наблюдалось ввиду того, что другие слабые взаимодействия вносили больший вклад в упаковку соединения в твердой фазе [4].

В данном докладе будет показано, что галометилселенодiazолиевые производные способны к образованию антипараллельных супрамолекулярных димеров в твердой фазе с четырехцентровой  $Se \cdots N$  халькогенной связью и двух периферийных галогенных связей с участием галометильных групп (Схема 1).

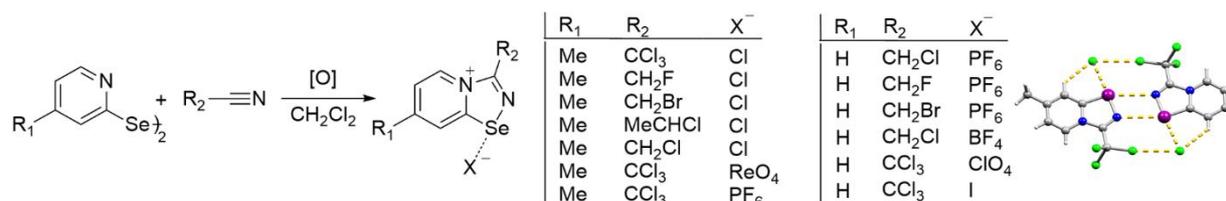


Схема 1. Синтез и структура галометилселенодiazолиевых производных

Данные результаты указывают на то, что введение галогена в  $\alpha$ -положение заместителя при селенодiazолиевом кольце может быть эффективным методом для направленной супрамолекулярной димеризации 1,2,4-селенодiazолиевых солей в твердой фазе.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 22-73-10007).*

### Литература

- Berionni G. et al. Supramolecular association of 1,2,5-chalcogenadiazoles: An unexpected self-assembled dissymmetric  $[Se \cdots N]_2$  four-membered ring // *CrystEngComm*. 2009. Vol. 11. P. 986–988.
- Alfuth J. et al. Cooperativity of halogen- and chalcogen-bonding interactions in the self-assembly of 4-iodoethyl- and 4,7-bis(iodoethyl)benzo-2,1,3-chalcogenadiazoles: Crystal structures, Hirshfeld surface analyses, and crystal lattice energy calculations // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22. P. 1299–1311.
- Khrustalev V.N. et al. Novel cationic 1,2,4-selenadiazoles: synthesis via addition of 2-pyridylselenenyl halides to unactivated nitriles, structures and four-center  $Se \cdots N$  contacts // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 10689–10691.
- Grudova M.V. et al. Adducts of 2-pyridylselenenyl halides and nitriles as novel supramolecular building blocks: Four-center  $Se \cdots N$  chalcogen bonding versus other weak interactions // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 22. P. 313–322.



## Синтез и исследование поверхностно-модифицированных наночастиц со структурой типа ядро-оболочка $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ -АПТЭС

Зоирова З.О.<sup>1</sup>, Каримова М.О.<sup>1</sup>, Суслова Е.В.<sup>2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

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

Наиболее перспективными в качестве контрастных агентов (КА) для энергочувствительной компьютерной томографии (эКТ) считаются наночастицы со структурой типа ядро-оболочка. В состав ядра при этом должны быть включены элементы, соответствующий требованиям эКТ (порядковый номер  $Z > 28$ ; энергия поглощения К-края 80–120 эВ). Оболочка должна быть биоэнергетной, а её поверхность легко модифицирована различными молекулами для последующего связывания с биополимерами *in vivo*. Производные Ln и  $\text{SiO}_2$  соответствуют всем требованиям, предъявляемым к ядру и оболочке соответственно.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы наночастицы со структурой типа ядро-оболочка состава  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  (Ln = La, Gd), а также разработан способ их поверхностной модификации молекулами 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС). Наночастицы  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  (Ln = La, Gd) получены при последовательном осаждении  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  из  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в присутствии Triton 100X водным раствором аммиака и последующем осаждении оболочек  $\text{SiO}_2$  из тетраэтоксисилана (ТЭОС) [1,2]. Методом РФА подтвержден состав ядер  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Методами РЭМ и ПЭМ установлено, что диаметр наночастиц  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  составил ~50–100 нм. Модификация поверхности наночастиц  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  осуществлялась в газовой или жидкой фазах. В обоих случаях образовывался монослой АПТЭСа на поверхности  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , что подтверждено методами ТГ и РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФ № 22-15-00072.

### Литература

1. Morimoto H. et. al. // X-ray imaging of newly-developed gadolinium compound/silica core-shell particles // J. Solgel Sci. Technol. 2011. Vol. 3. P. 650–657.
2. W. Stober et. al. // Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range J. Coll. Interface Chem. 1968. Vol. 26. P. 62-69.





## Полиптипия и анизотропное тепловое расширение в кристаллических структурах слоистых координационных полимеров на основе пропионатов лантана и церия

Кендин М.П.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

В настоящий момент в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln), в том числе низшим алифатическим карбоксилатам. Данные соединения находят применение в дизайне координационных полимеров ввиду склонности к образованию протяженных структур различной топологии. В частности, в недавних работах нашей лаборатории было открыто семейство моногидратов пропионатов РЗЭ  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  (Ln = Y, Ho–Lu) слоистого строения, демонстрирующих полиптипию и фазовые переходы [1]. Более того, недавние результаты свидетельствуют о существовании схожих слоистых структур среди моногидратов пропионатов лантана и церия; следовательно, изучение полиптипии для данной подгруппы соединений представляет интерес. Поэтому целью настоящей работы является установление кристаллохимических особенностей для слоистых моногидратов пропионатов лантана и церия.

В рамках работы были синтезированы моногидраты пропионатов лантана и церия общего состава  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  (Ln = La, Ce). Полученные вещества были охарактеризованы совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Согласно экспериментальным данным, синтезированные соединения обладают слоистым строением; более того, каждое из них существует в виде двух модификаций (отсюда и далее –  $\alpha$  и  $\beta$ ), обладающих идентичной топологией полимерного слоя, но различающихся в упаковке последних – таким образом, в данной системе наблюдается полиптипия. Дополнительно были разработаны пути направленного синтеза каждого из политипов: так, быстрая кристаллизация из раствора приводит к образованию чистого  $\alpha$ -политипа, в то время как медленное упаривание маточного раствора в течение нескольких недель дает  $\beta$ -политип.

Несмотря на идентичное строение полимерных слоев и близкое межслоевое расстояние ( $\sim 11.1$  Å) при низких температурах,  $\alpha$ - и  $\beta$ -политипы демонстрируют колоссальные различия в термическом поведении. Согласно данным рентгеновской дифракции на монокристаллах при переменной температуре, оба политипа демонстрируют выраженное анизотропное тепловое расширение с максимальной компонентой перпендикулярно плоскости слоя; более того, средний КТР вдоль данного направления отличается у политипов практически в два раза (примерно 280 и 145  $\text{MK}^{-1}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -политипов соответственно). Уточнение кристаллических структур ( $\alpha, \beta$ )- $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  при промежуточных температурах показало, что основной движущей силой анизотропного теплового расширения является конформационное разупорядочение этильных групп в анионных лигандах.

Таким образом, в работе установлено существование полиптипии для слоистых моногидратов пропионатов лантана и церия, а также выявлено критическое влияние мотива упаковки слоев на тепловое расширение.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

### Литература

1. Kendin M., Tsybarenko D. 2D-Coordination Polymers Based on Rare-Earth Propionates of Layered Topology Demonstrate Polytypism and Controllable Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions // Cryst. Growth. Des. 2020. Vol. 20. P. 3316-3324.



## ИК-излучающие комплексы $Yb^{3+}$ с 2-тозиламинбензилиден-(4-азидометил)бензоил гидрозоами в качестве сенсора на сульфид-анионы

Кошелев Д.С., Уточникова В.В.

аспирант, 3 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [dan\\_kosh@mail.ru](mailto:dan_kosh@mail.ru)

Координационные соединения (КС) лантанидов сочетают в себе высокое поглощение за счёт органических лигандов, а также высокие времена жизни и узкие эмиссионные полосы люминесценции за счёт особенностей электронного строения лантанидов, что делает их перспективными для применения в биовизуализации или сенсорах в живых системах. Сульфид-анион является одним из регуляторных соединений сердечно-сосудистой и иммунной системы, и его детектирование внутри человеческого тела представляет собой актуальную научную задачу.

Ранее КС иттербия с лигандами класса оснований Шиффа – 2-тозиламинбензилиден-бензоил гидрозоами – продемонстрировали высокий квантовый выход (QY) ИК-люминесценции до 1.4 % и коэффициент молярной экстинкции ( $\epsilon$ ) до  $40000 \text{ (M} \cdot \text{cm)}^{-1}$ , что делает соединения данного класса перспективными ИК люминофорами. Однако для детектирования требуется ввести функциональные группы, способные избирательно реагировать с сульфид-анионами, например, азидо-группу. Таким образом, в качестве лигандов были выбраны 2-тозиламин(5-**X**)бензилиден-(4-азидометил)бензоил гидрозон (**X** = H, H<sub>2</sub>L; **X** = Br, H<sub>2</sub>L2), которые получены по реакции конденсации:

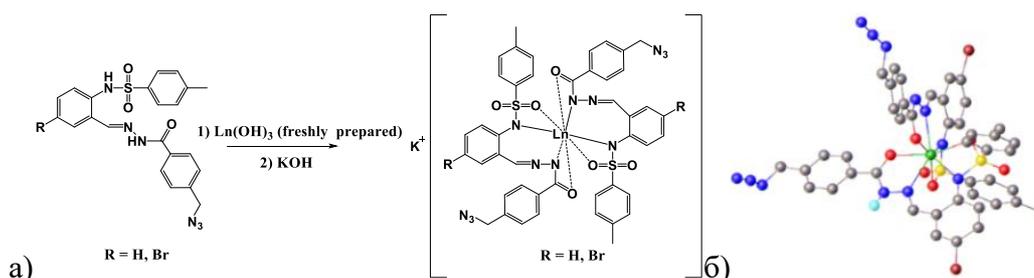


Рис. 1. а) Схема синтеза КС лантанидов  $Yb(L)(HL)$ , б) структура моноядерного фрагмента комплекса  $Yb(L2)(HL2)$

КС лантанидов  $Yb(L)(HL)$  ( $L=L1, L2$ ) получены по гидроксидной методике (Рис. 1а), и последующим добавлением стехиометрического количества КОН переведены в более растворимые КС  $K[Yb(L)_2](H_2O)_n$ . Состав полученных соединений подтвержден совокупностью методов РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии, ТГ с МС выделяющихся газов. Для шести полученных монокристаллов комплексов и двух кристаллов лиганда H<sub>2</sub>L1 удалось установить 8 различных структур. Оказалось, что структуры КС представлены моноядерными фрагментами  $Yb(L)(HL)$  (Рис. 1б) или  $[Yb(L)_2]$ , которые в последнем случае связаны или в полимерную цепь через ион  $K^+$  или в биядерные фрагменты через два иона  $K^+$ .

Растворимость полученных комплексов достигла 40 г/л в ТГФ, 150 г/л в ДМСО и 0.1 г/л в воде. Поглощение растворов комплексов в ДМСО достигает  $\epsilon = 45300 \text{ (M} \cdot \text{cm)}^{-1}$ , а QY — 1.64 %. Также оказалось, что соединения  $K[Yb(L)_2]$  нетоксичны при концентрации менее 80 мкмоль/л.

Сочетание интенсивной ИК люминесценции и растворимости позволило протестировать полученные КС в качестве сенсоров на сульфид-анион. Чувствительность достигает 0.22 %/ $\mu\text{M}$  при использовании в качестве сигнала отношение интенсивности полос ИК и видимой люминесценции и 1.2 %/ $\mu\text{M}$  – при использовании в качестве сигнала сдвига максимума полосы лиганда.

## Цитратные гомо- и гетерометаллические координационные соединения меди(II) с 1,10-фенантролином: синтетические подходы, структура и биологическая активность

Кошенкова К.А.<sup>1</sup>, Баравиков Д.Е.<sup>1</sup>, Долгушин Ф.М.<sup>1</sup>,  
Беккер О.Б.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>1</sup>, Луценко И.А.<sup>1</sup>

Аспирант, 1 г/о

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия

E-mail: [ksenia-18.11.99@mail.ru](mailto:ksenia-18.11.99@mail.ru)

Туберкулез является одной из десяти основных причин смерти, опережая ВИЧ/СПИД из инфекционных заболеваний, терапия которого блокируется благодаря быстрой выработке микобактериями различных видов резистентности: Одним из путей решения является создание новых биологически активных молекул с новыми механизмами действия. Возможно, такими соединениями могут стать комплексы металлов. А комбинация металлов лантаноидов в одной молекуле с гетероатомами (например, с медью) способна расширить область применения таких соединений в медицине.

Основной органической молекулой выступала лимонная кислота (H<sub>3</sub>citr), а для усиления биологической активности использовался 1,10-фенантролин (phen) в качестве N-донорные лиганда. Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения гомо- и гетерометаллических соединений меди(II) с 1,10-фенантролином, определение структуры, физико-химических и биологических свойств.

На первом этапе был получен биядерный комплекс меди(II) (**1**) (рис. 1А). Наличие в молекуле двух открытых карбоксильных групп давало возможность получения гетерометаллических соединений. Далее на его основе был получен комплекс состава [Cu<sub>4</sub>Eu<sub>3</sub>(citr)<sub>4</sub>(phen)<sub>8</sub>] (**2**) (рис. 1Б). Оба соединения выделены в виде монокристаллов, и их структура определена методом РСА, чистота подтверждена элементным анализом и методом РФА.

Для **1** и **2** была определена противомикобактериальная активность в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*. Можно отметить, что эффективность полученных соединений (МИК = 2 и 5 мкг/диск соответственно) сопоставима в случае комплекса **2** с рифампицином (МИК=5 мкг/диск) и превосходит для соединения **1** основной противотуберкулезный препарат первого ряда, что делает их перспективными для дальнейшего изучения.

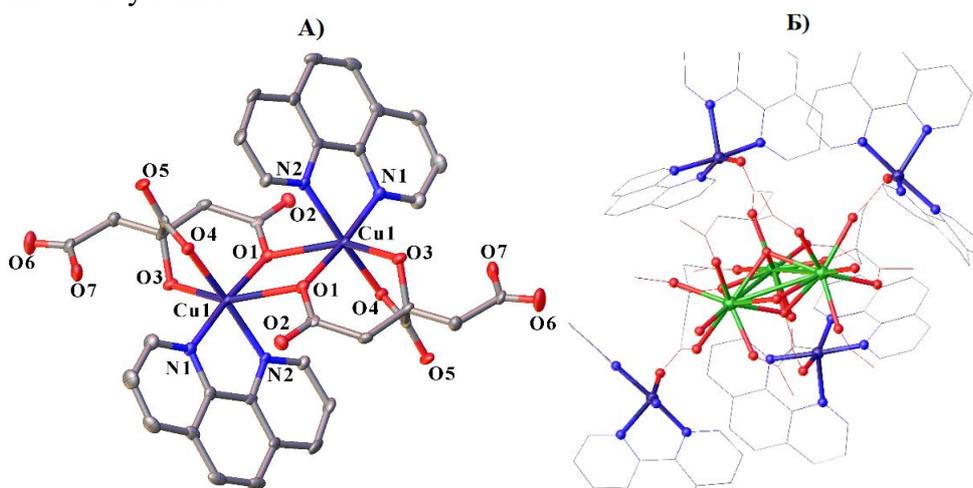


Рис. 1. Общий вид комплекса **1** (А) и **2** (Б). Неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ), а нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки



**Фазы внедрения на основе  $RGa_3$  (AuCu<sub>3</sub>-тип)  
в системах R-Mn-(Ga,Ge) (R= Sm, Tb, Dy)  
Кульчу А.Н.<sup>1</sup>, Халания Р.А.<sup>2</sup>, Верченко В.Ю.<sup>2</sup>, Шевельков А.В.<sup>2</sup>**

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [alex010396@bk.ru](mailto:alex010396@bk.ru)

В системах R-Ga (R = PЗМ) известно большое число фаз  $RGa_3$ , кристаллизующихся в структурном типе AuCu<sub>3</sub> [1]. Октаэдрические пустоты Ga<sub>6</sub> в кристаллической структуре данного типа способны заполняться атомами переходного металла (Т). При малом содержании Т образуются, как правило, неупорядоченные фазы  $RT_xGa_3$  ( $x < 0,25$ ), тогда как при  $x = 0.25$  и  $0.5$  возможно образование сверхструктур  $R_4TGa_{12}$  и  $R_2TGa_6$  [2]. В таких фазах подрешетка d-металла часто не является магнитоактивной. Однако, известны фазы с Mn, такие как  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ , в которых атомы марганца упорядочиваются ферромагнитно при достаточно высокой температуре порядка 160–225 К [3], что представляет возможность исследования взаимного влияния двух магнитных подсистем. В данной работе были синтезированы монокристаллы новых фаз  $RMn_xGa_3$ ,  $R_4MnGa_{12-y}Ge_y$  и  $Sm_2MnGa_{6-y}Ge_y$  (R = Sm, Tb, Dy), установлены их кристаллические структуры и исследованы магнитные свойства.

Монокристаллы целевых соединений выращивали из расплава с использованием избытка галлия в качестве флюса. Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы  $RMn_xGa_3$  можно описать в рамках структурного типа CaTiO<sub>3</sub> (*Pm-3m*,  $a = 4.2694$  Å для TbMn<sub>0.16</sub>Ga<sub>3</sub> и  $a = 4.2616$  Å для DyMn<sub>0.14</sub>Ga<sub>3</sub> соответственно). Внедрение Mn приводит к смещению соседних атомов Ga из их положения, что проявляется в сильно вытянутых эллипсоидах тепловых колебаний. Частичное замещение Ga на Ge привело к получению сверхструктурных фаз Tb<sub>4</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> ( $a = 8.5535$  Å для Tb<sub>4</sub>Mn<sub>0.8</sub>Ga<sub>9.6</sub>Ge<sub>2.4</sub>), Dy<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> ( $a = 8.5576$  Å для Dy<sub>4</sub>MnGa<sub>9.6</sub>Ge<sub>2.4</sub>) и Sm<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> ( $a = 8.654$  Å для Sm<sub>4</sub>MnGa<sub>8.7</sub>Ge<sub>3.3</sub>) структурного типа Y<sub>4</sub>PdGa<sub>12</sub>. В случае Sm была также получена фаза Sm<sub>2</sub>MnGa<sub>6-y</sub>Ge<sub>y</sub> ( $a = 8.7126$  Å для Sm<sub>2</sub>Mn<sub>0.75</sub>Ga<sub>5</sub>Ge) структурного типа K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Неполная заселенность позиции Mn в соединениях с Tb и Sm ( $x \approx 0.2-0.25$ ) также приводит к смещению части атомов Ga/Ge из их фиксированного положения.

Исследование магнитных свойств полученных соединений показало, что в  $RMn_{0.2}Ga_3$ ,  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  (R = Tb, Dy) подрешетка PЗМ упорядочиваются антиферромагнитно при T<sub>N</sub> порядка 15–20 К, а при более высокой температуре (100–200 К) наблюдается ферромагнитное природу упорядочение подрешетки атомов Mn. Температура этого перехода значительно зависит от состава и наибольшая в случае, фаз  $R_4MnGa_{10}Ge_2$ , что может быть связано как с большим числом внедренных атомов Mn, так и с их упорядочением в фазах  $R_4MnGa_{10}Ge_2$ . Sm<sub>2</sub>Mn<sub>0.75</sub>Ga<sub>5</sub>Ge демонстрирует два ферромагнитных перехода при еще больших температурах порядка 325 и 280 К. Вероятно, оба эти перехода связаны с упорядочением подрешетки атомов Mn.

### Литература

- 1.Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. Phase diagrams of rare earth metals with gallium // J. Less-Common met. 1979. Vol. 64. P. 185-199.
- 2.Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A., Rareearth chromium gallides RE<sub>4</sub>CrGa<sub>12</sub> (RE = Tb–Tm) // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 196. P. 409 - 415.
- 3.Francisco M. C., Malliakas C. D., Piccoli P. M. B. Development and Loss of Ferromagnetism Controlled by the Interplay of Ge Concentration and Mn Vacancies in Structurally Modulated Y<sub>4</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> // J. American Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 8998-9006.



## Исследование фотокаталитических свойств легированных полупроводниковых $\text{TiO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3$

**Куранов Д.Ю., Богданова А.П.**

Аспирант, 4 год обучения

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

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

Полупроводниковые нанокристаллические оксиды находят свое применение в промышленности – от чувствительных элементов газовых сенсоров до материалов для фотокаталитического очищения, однако в связи с большой шириной запрещенной зоны материалов (3.3 эВ у фазы анатаза  $\text{TiO}_2$  и до 5 эВ у  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ), эффективность фотокатализа низкая. В работе исследованы фотокаталитические свойства нанокристаллических чистых и легированных Nb(V)  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Привлечение распылительного пиролиза в пламени в качестве синтетического метода позволило получить наноразмерные частицы сферической формы с узким распределением по размеру. Материалы охарактеризованы методами спектроскопии и электронной микроскопии, РФА, РФЛА, РФЭС и БЭТ. Все эксперименты проводились при pH=7.5, в качестве источников излучения выбраны диоды с  $\lambda=365$  (для  $\text{TiO}_2$ ) и 255 нм (для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), параметры процесса фотообесцвечивания метиленового синего и характеристики материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики материалов и кинетические параметры процесса

Материал	$d_{\text{XRD}}$ (нм)	$d_{\text{BET}}$ (нм)	$d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}^b$	$S_{\text{уд}}$ ( $\text{M}^2$ )	$k$ ( $\text{мин}^{-1}$ ) $\cdot 10^{-3}$ <sup>c</sup>	$K_i/K_{\text{UV}}$ <sub>d</sub>	$t_{1/2}$ (мин)
$\text{TiO}_2$ -500	$21/23^a \pm 2$	46	2.1	$34 \pm 2$	2.08	2.15	333
$\text{TiO}_2$ -Nb-1-500	$21/26^a \pm 2$	38	1.7	$41 \pm 3$	2.90	2.99	239
$\text{TiO}_2$ -Nb-4-500	$21/26^a \pm 2$	24	1.0	$66 \pm 5$	2.02	2.08	343
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ -900	$12 \pm 1$	43	3.6	$24 \pm 2$	1.46	2.23	475
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ -700	$7 \pm 1$	11	1.6	$93 \pm 5$	1.77	2.70	391
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ -500	$6 \pm 1$	10	1.7	$104 \pm 6$	2.75	4.19	165
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nb-1-500	$6 \pm 1$	8	1.3	$127 \pm 6$	2.69	4.10	258
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Nb-4-500	$6 \pm 1$	10	1.7	$103 \pm 6$	2.36	3.60	294

*a* – для фаз анатаза и рутила  $\text{TiO}_2$ , *b* – степень агломерации, *c* – скорость реакции, *d* – величина, показывающая, во сколько раз реакция с фотокатализатором идет быстрее чем в его отсутствии

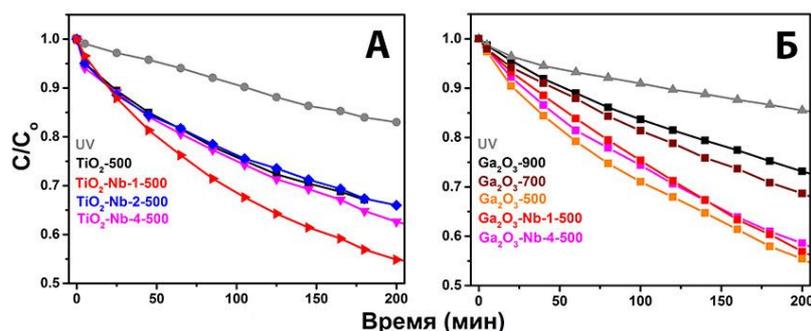


Рис. 1. Кривые фотообесцвечивания

Показано (рис. 1), что чистые материалы проявляют фотоактивность, зависящую от температуры отжига. Легирование в случае с  $\text{TiO}_2$  улучшает ФК свойства материалов за счет формирования твердых растворов замещения, в то время как дифрактограммы легированного  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  содержат рефлексы дополнительной фазы. Материал  $\text{TiO}_2$ -Nb-1 за счет возникновения донорных уровней в оптической запрещенной зоне, уменьшения степени агломерации и увеличения количества свободных носителей зарядов проявляет сравнительно высокую фотокаталитическую активность.



## Индукция хиральности в экситонной системе атомарно-тонких коллоидных наноструктур CdSe

Куртина Д.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [kurtinadaria@gmail.com](mailto:kurtinadaria@gmail.com)

Хиральность — фундаментальное явление природы, при котором структура не может быть совмещена со своим зеркальным отражением. В последнее время большой интерес представляют хиральные коллоидные наночастицы и наноструктуры [1], демонстрирующие различное поглощение света с правой и левой круговой поляризацией (круговой дихроизм, CD) или вращение плоскости поляризации света (оптическая активность), а также излучение фотонов заданной круговой поляризации (люминесценция с круговой поляризацией). Хиральные наноструктуры имеют многообещающие применения в биохимических, фотонных и оптоэлектронных технологиях, таких как энантиоселективное разделение и асимметричный катализ, оптические технологии и спинтроника [1,2]. Для получения хиральных наночастиц из ахиральных полупроводников используется индукция хиральности, т.е. создание оптической активности наночастиц, индуцируемой хиральными лигандами [3]. Однако понимание того, как взаимодействие анизотропии, кристаллической структуры и координации лигандов в 2D наноструктурах приводит к сильной оптической активности и высокому сигналу CD, остается не решенной задачей.

В настоящей работе было проведено исследование индукции хиральности в атомарно-тонких коллоидных наноструктурах на основе CdSe при обмене нативных длинноцепочечных лигандов на хиральные лиганды L-цистеина (L-Cys) и N-ацетил-L-цистеина (L-AcCys). Были синтезированы двумерные наноструктуры состава  $[\text{Cd}_{(n+1)}\text{Se}_n\text{L}_{(2)}]$ , L - органический лиганд X-типа (анион олеиновой кислоты), n – число монослоев, с предельно тонкими толщинами 0.6 и 0.9 нм (2.5 и 3.5 монослоя), заданными с атомарной точностью, и латеральными размерами 100–200 нм, чтобы достичь чистого 2D-режима квантового конфайнмента для экситонов и усилить их взаимодействие с хиральными лигандами на базальных плоскостях наночастиц. Было проведено сравнение L-цистеина, с более стерически объемным производным цистеина N-ацетил-L-цистеином. Разработанные протоколы обмена лигандов в органических растворителях разной полярности позволили полностью покрыть базальные плоскости. Состав и координация лигандов на базальных плоскостях наночастиц были детально проанализированы с помощью ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Оптические и хирооптические свойства хиральных атомарно-тонких нанопластин CdSe были изучены с помощью спектроскопии поглощения, люминесценции и кругового дихроизма (CD). Установлены разные знаки кругового дихроизма для лигандов L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина, что подтверждается разной координацией этих лигандов. Максимальное значение фактора диссимметрии  $(2-3) \cdot 10^{-3}$  было обнаружено для N-ацетил-L-цистеина для предельно тонких наноструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-0 0101.

### Литература

1. Ma W., Xu L., de Moura A.F., Wu X., Kuang H., Xu C., Kotov N.A. Chiral Inorganic Nanostructures // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 8041–8093.
2. Naaman R., Paltiel Y., Waldeck D.H. Chiral Molecules and the Electron Spin // Nat. Rev. Chem. 2019. Vol. 3. P. 250–260.
3. Kurtina D.A., Grafova V.P., Vasil'eva I.S., Maksimov S.V., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B. // Materials. 2023. Vol. 16. P. 1073.





**Нанокристаллические полупроводниковые оксиды:  
реакционная способность при взаимодействии «твёрдое тело – газ»  
и сенсорные свойства в условиях фотоактивации**

**Кутуков П.С., Чижев А.С., Румянцева М.Н.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [pavel.kutukov@chemistry.msu.ru](mailto:pavel.kutukov@chemistry.msu.ru)*

Одним из наиболее существенных недостатков газовых сенсоров на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов является их высокое энергопотребление, обусловленное необходимостью нагрева чувствительного слоя до 300–500 °С (термическая активация). Перспективным способом снижения энергопотребления сенсоров является замена термической активации на фотонную активацию. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова в атмосфере, содержащей ацетон (300 ppm в сухом воздухе), в темновых условиях и при активации ультрафиолетовым излучением (365 нм) методами *in situ* масс-спектрометрии и *in situ* ИК-спектроскопии диффузного рассеяния (DRIFTS).

Образцы исследуемых оксидов были синтезированы, в случае ZnO, при помощи термического разложения соответствующего карбоната, а в случае In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> — золь-гель методом из соответствующих хлоридов. Отжиг производился при 300 °С для ZnO и при 500 °С для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> для получения материалов с сопоставимым размером кристаллитов (порядка 15 нм).

Методами *in situ* масс-спектрометрии и *in situ* ИК-спектроскопии было установлено, что в темновых условиях на поверхности исследуемых оксидов наблюдается адсорбция ацетона. В случае ZnO, адсорбция ацетона сопровождается его частичным окислением и образованием карбоксильных групп на поверхности оксида. Окисление ацетона ускоряется с ростом температуры, а также в условиях фотоактивации. Для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub>, в диапазоне температур 30–100 °С, как в темновых условиях, так и при фотоактивации, не характерно образование карбоксильных групп на поверхности. При повышенной температуре (100 °С) для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> практически полностью подавляется адсорбция ацетона на поверхности этих оксидов. В условиях фотоактивации наблюдается фотодесорбция ацетона с поверхности оксидов индия и олова.

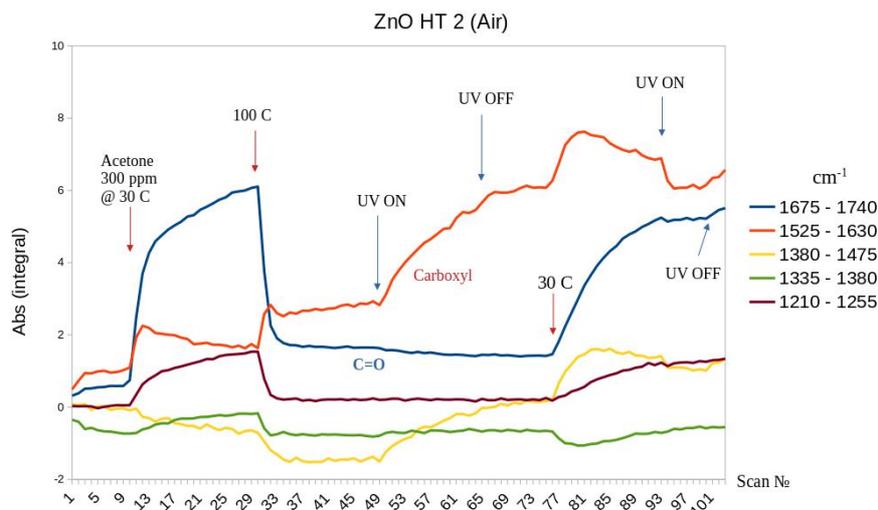


Рис. 1. Пример кинетической кривой, построенной на основе интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения для ZnO, определённых методом TR-DRIFTS.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00157.*



## Алкинильные комплексы золота(III), содержащие третичные фосфиноксиды: синтез и фотофизические свойства

Лугинин М.Е., Снетков Д.А., Грачёва Е.В.

Аспирант, 1 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st085893@student.spbu.ru](mailto:st085893@student.spbu.ru)

Внедрение алкинильных лигандов в лигандное окружение золота(III) позволяет получать комплексы, способные люминесцировать как в твердой фазе, так и в растворе при комнатной температуре [1]. Фотофизические свойства таких комплексов можно тонко настраивать за счет изменения структуры лигандов, в том числе за счет внедрения акцепторных и/или донорных групп на периферию лигандного окружения. Наличие таких групп может способствовать образованию супрамолекулярных структур при помощи слабых нековалентных взаимодействий, что позволяет влиять на свойства соединений, в том числе, на агрегацию в растворе и в твердой фазе.

В данной работе была получена серия гетеролептических бисциклометаллированных плоско-квадратных комплексов золота(III) с различными алкинильными лигандами, содержащими дифенилфосфиноксидный фрагмент (Рис. 1). Наличие электрон-акцепторной группы Р=О в структуре лиганда предполагает, с одной стороны, возможность образования различных супрамолекулярных структур за счет слабых водородных или галогеновых связей, или аддуктов с кислотами Льюиса. С другой стороны, эта группа позволяет увеличить электрон-транспортные свойства молекулы [2]. Ожидается, что данные особенности структуры позволят получить соединения золота(III), пригодные для создания OLED материалов.

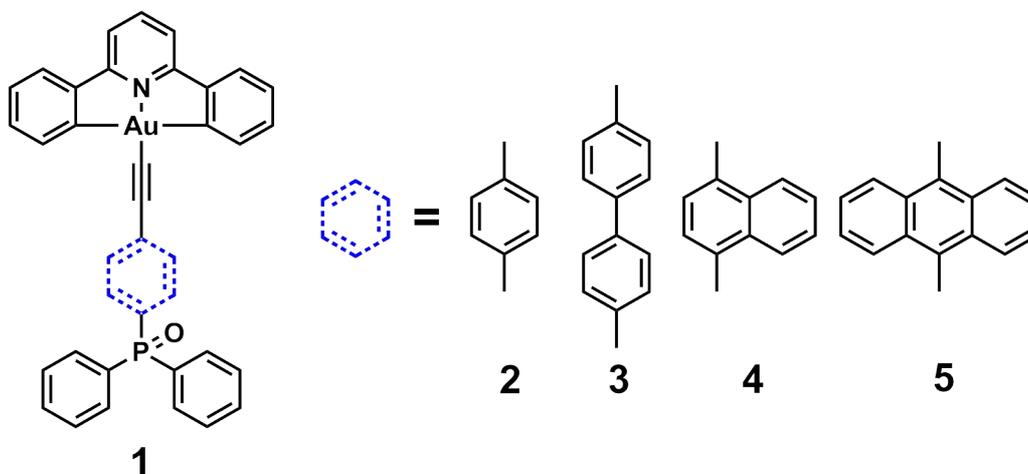


Рис. 1. Серия циклометаллированных комплексов золота(III) с различными вспомогательными лигандами

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-13-00052) с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

### Литература

1. Wong K.M.C. et al. A class of luminescent cyclometalated alkynylgold(III) complexes: Synthesis, characterization, and electrochemical, photophysical, and computational studies of  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]$  ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C} = \kappa^3\text{C},\text{N},\text{C}$  bis-cyclometalated 2,6-diphenylpyridyl) // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, № 14. P. 4350–4365.
2. Jeon S.O., Lee J.Y. Phosphine oxide derivatives for organic light emitting diodes // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 10. P. 4233–4243.



**Новые тройные тетрелиды на основе платины:  
синтез, кристаллическая структура, электронное строение и магнитные свойства**

*Маханёва А.Ю.<sup>1</sup>, Захарова Е.Ю.<sup>1</sup>, Нестеренко С.Н.<sup>1</sup>,  
Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Казаков С.М.<sup>1</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Кузнецов А.Н.<sup>1</sup>*

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия  
E-mail: [nastya.makhaneva@mail.ru](mailto:nastya.makhaneva@mail.ru)*

Метод роста кристаллов из раствора в расплаве часто применяется для поискового синтеза в сложных системах, где получение однофазных образцов и установление равновесий затруднены. Поскольку в большинстве многокомпонентных систем практически невозможно заранее предсказать, какие именно составы будут получены, то сам инструмент поиска обуславливает богатство получаемого результата. Данная работа призвана продемонстрировать возможности поискового синтеза с использованием свинца в качестве флюса в системах Eu-Pt-X-P, где X = 3d-металл.

В ходе исследования четверных систем было обнаружено несколько типов кристаллов, составы которых не соответствовали закладываемой стехиометрии. Более того, в состав полученных кристаллов вошли побочные элементы, содержащиеся в материале контейнера, а также флюс. Таким образом, в данной работе было получено и структурно охарактеризовано несколько новых тройных тетрелидов.

Кристаллы нового тройного силицида платины-марганца были обнаружены в одном из образцов, синтезированных в системе Eu-Pt-Mn-P. Вероятнее всего, это соединение образовалось при взаимодействии образца с кварцевой ватой, которой образец был накрыт сверху. По данным рентгеновской дифракции на монокристаллах (монокристалльный дифрактометр Bruker D8 QUEST) полученный силицид Pt<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>Si кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbam*, *Z* = 2) и относится к редкому структурному типу Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>As, образованному из типа Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>.

Методом сплавления в электрической дуге с последующим гомогенизирующим отжигом был получен объёмный образец силицида платины-марганца, а также изоструктурное ему соединение Pt<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>Ge. Их кристаллическое строение было уточнено по данным порошковой дифракции полнопрофильным методом Ритвельда. Магнитные измерения для Pt<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>Si проводили на объёмном поликристаллическом образце с помощью магнетометра Quantum Design PPMS-9 в диапазоне температур от 2 до 300 К при постоянном магнитном поле 50 Э. При *T* ~ 80 К происходит ферро- или ферримагнитный переход, выше этой температуры образец ведёт себя как парамагнетик.

В ходе поиска новых четверных фосфидов были обнаружены кристаллы тройного плюмбида европия-платины Eu<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Pb<sub>5</sub>. По данным рентгеноструктурного анализа полученное соединение кристаллизуется в структурном типе Y<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub> (пр. гр. *Cmc2<sub>1</sub>*) и является первым соединением в системе Eu-Pt-Pb.

Прямым синтезом из простых веществ была осуществлена попытка получения аналога данного соединения в системе Sr-Pt-Pb. Однако, в результате были получены кристаллы другого состава SrPt<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>. По данным рентгеновской дифракции на монокристаллах обнаруженное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*) и относится к структурному типу NdRh<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>.

В данной работе также было охарактеризовано электронное строение полученных тетрелидов. Квантовохимические расчёты зонной структуры проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW) и программы «VASP». На основе анализа функции электронной локализации (ELF) прослежены особенности образования химических связей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО\_а).*



**Синтез и строение аквадисульфатоуранилатов рубидия и гидразиния****Митина Д.С.***Аспирант, 2 год обучения**Самарский национальный исследовательский университет имени академика**С.П. Королева, Самара, Россия**E-mail: [mds-98@yandex.ru](mailto:mds-98@yandex.ru)*

Сульфатсодержащие соединения уранила являются одной из важных и наиболее распространенных групп вторичных минералов урана. С образованием сульфатных комплексов уранила связан также один из практически используемых методов вскрытия урансодержащих руд и материалов: сернокислотное выщелачивание. Выяснено, что наиболее устойчивы аквадисульфатоуранилаты  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , среди которых обнаружены три типа комплексов, имеющих разную топологию вследствие геометрической изомерии, которая обусловлена изменением реального числа ( $C_p$ ) соседних атомов урана, связанных с базисным всеми мостиковыми лигандами. Примечательно, что для каждого изомера (с  $C_p = 4, 3$  или  $2$ ) обнаружены природные минералы. В настоящей работе методом РСА монокристаллов изучено строение впервые синтезированных аквадисульфатоуранилатов рубидия и гидразиния.

Взаимодействием оксида урана(VI) и сульфата рубидия в присутствии серной кислоты при гидротермальных условиях (автоклав,  $140^\circ\text{C}$ , 24 ч) получен  $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (I). Изотермическим испарением на воздухе водного раствора, содержащего оксид урана(VI) и сульфат гидразиния в присутствии моноиодоуксусной кислоты, синтезирован  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II).

В структурах I и II координационным полиэдром атомов урана является пентагональная бипирамида  $\text{UO}_7$ , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ . Ионы уранила практически симметричны и линейны. В экваториальной плоскости каждого иона уранила находится пять атомов кислорода, четыре из которых принадлежат бидентатно-мостиковым сульфат-ионам ( $\text{B}^2$ ), а один – молекуле воды, играющей роль монодентатного концевой лиганда ( $\text{M}^1$ ). Обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов указаны по методике [1]. Поэтому в соответствии с [1] урансодержащим комплексным группировкам  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  в структурах I и II отвечает одинаковая КХФ  $\text{AB}^2_2\text{M}^1$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^2 = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ .

Несмотря на идентичный состав и одинаковые КХФ урансодержащих комплексов в I и II, их строение существенно различается. Различие вызвано разной топологией комплексов из-за геометрической изомерии, обусловленной изменением параметра  $C_p$ . Так, в цепочечной структуре I любой атом урана связан четырьмя мостиковыми сульфат-ионами только с двумя соседними атомами U (изомер с  $C_p = 2$ ). В то же время в слоистой структуре II каждый атом урана связан координированными сульфат-ионами уже не с двумя (как в I), а с четырьмя соседними атомами U (изомер с  $C_p = 4$ ).

С помощью нового метода кристаллохимического анализа, основанного на параметрах полиэдров Вороного–Дирихле, выявлены возможные водородные связи в структурах I и II.

**Литература**

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.





**Структурные и магнитные фазовые переходы в двойном манганите висмута  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ : исследование протекающих процессов методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$**

**Ниценко В.И.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, кафедра радиохимии, Москва, Россия*

*E-mail: [nvova.chem@gmail.com](mailto:nvova.chem@gmail.com)*

Недавние исследования семейства двойных манганитов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  показали, что введение в подрешётку  $A$  “необычных” с точки зрения геометрии или электронного состава катионов, например, катионов  $\text{Bi}$ , приводит к наблюдению целого каскада термически индуцируемых структурных и магнитных фазовых переходов [1, 2].

Несмотря на проведённые ранее исследования двойного манганита висмута  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ , остаются вопросы, связанные как с характером и причинами ранее наблюдавшихся фазовых переходов, так и с наблюдаемыми явлениями, возникающими во время этих переходов, например, со спонтанной поляризацией, наблюдаемой в области температур  $T < T_C \approx 460$  К. Ответ на поставленные вопросы может дать метод зондовой мессбауэровской спектроскопии, совмещающий, с одной стороны, все качества метода мессбауэровской спектроскопии, а с другой стороны, позволяющий исследовать соединения, не содержащие исходно в своём составе мессбауэровских изотопов.

В настоящей работе представлены результаты зондового мессбауэровского исследования двойного манганита висмута  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в широком диапазоне температур, эффективность которого ранее была продемонстрирована на примере других двойных манганитов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ). В качестве зондов использовались атомы  $^{57}\text{Fe}$ , вводимые в структуру манганита висмута в условиях высоких давлений и температур (6 ГПа,  $T = 1323\text{--}1413$  К).

Было показано, в том числе с привлечением теоретических расчётов, что атомы железа локализуются исключительно в формальной степени окисления “+3”, замещая катионы марганца только в октаэдрической подрешётке, а число парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$ , а также их параметры, адекватно отражают специфику локальной кристаллографической структуры манганитов. В области температур, отвечающих структурной модификации  $I2/m$  наблюдается динамический эффект Яна-Теллера. Впервые с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  была исследована взаимосвязь локальной кристаллической структуры и процессов спонтанной электрической поляризации.

Ниже температуры  $T \approx 70$  К в манганите висмута  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  наблюдаются два магнитных фазовых перехода ( $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ ). Мессбауэровские спектры при  $T < T_{N1}$  представляют собой суперпозицию нескольких зеемановских секстетов с релаксационной структурой, которая, как мы предполагаем, обусловлена динамическим поведением фрустрированных состояний парамагнитных примесных центров  $^{57}\text{Fe}$ .

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20214.*

### Литература

1. Belik A.A., Matsushita Y., Kumagai Y., et al. Complex Structural Behavior of  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  Quadruple Perovskite // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 12272-12281.
2. Slawinski W.A., Okamoto H., Fjellwag H. Triclinic crystal structure distortion of multiferroic  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  // *Acta Cryst.* 2017. Vol. 73. P. 313-320.



## Бис-алкинильные комплексы Pt(II) с лигандами на основе фосфониевых солей: фотофизические и stimuli-responsive свойства в твёрдой фазе

Падерина А.В., Петровский С.К., Грачёва Е.В.

Аспирант, 3 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [a.paderina@spbu.ru](mailto:a.paderina@spbu.ru)

Одной из ключевых задач современной металлоорганической химии является дизайн новых функциональных материалов на основе люминесцентных комплексов переходных металлов. Одним из наиболее многообещающих в этом отношении люминофоров являются соединения платины(II).

Данная работа является продолжением исследования ранее полученных нами донорно-акцепторных комплексов Pt(II) [1], обладающих способностью к внутримолекулярному переносу заряда (Рис.1А). В роли алкинильных лигандов используются соединения на основе фосфониевых солей, несущих дополнительный алкинильный сайт. Для возможности тонкой настройки параметров люминесценции варьировались протяжённость и степень сопряжённости ароматического линкера.

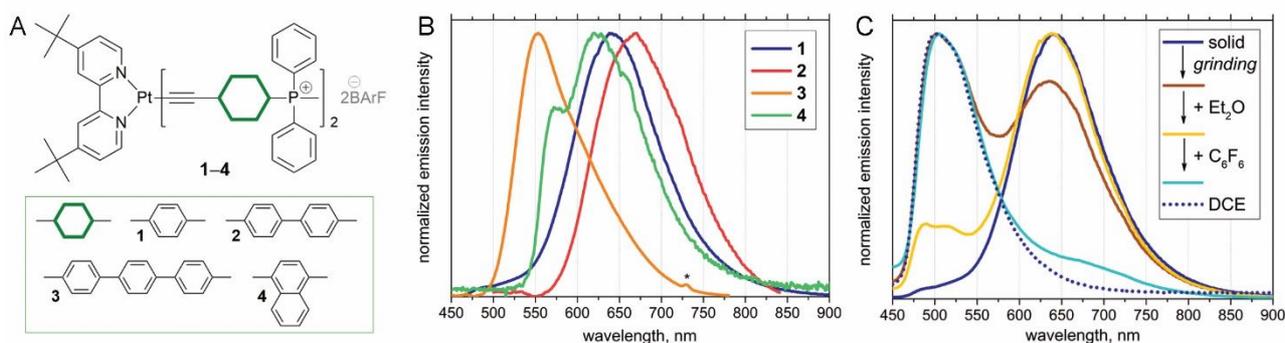


Рис. 1. А Структурные формулы комплексов Pt(II); В Спектры эмиссии комплексов 1-4 в растворе; С Stimuli-responsive свойства комплекса 1

В настоящей работе фотофизическая характеристика полученных комплексов дополняется исследованием спектров эмиссии в твёрдой фазе при комнатной температуре (Рис. 1В) и температуре кипения жидкого азота. Измерены времена жизни возбуждённого состояния и квантовые выходы в твёрдой фазе. Проведены корреляции между строением ароматического линкера и наблюдаемыми фотофизическими свойствами.

Для исследуемых комплексов обнаружены также stimuli-responsive свойства. Они включают как механохромные эффекты, так и изменение длины волны максимума эмиссии при обработке парами органических растворителей и гексафторбензолом (Рис. 1С). Все наблюдаемые изменения объяснены с учётом имеющихся на данный момент литературных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00052) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования».

### Литература

1. Падерина А.В., Петровский С.К., Грачёва Е.В. Бис-алкинильные комплексы Pt(II) с лигандами на основе фосфониевых солей: синтез и фотофизические свойства // Сборник тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. / Отв. за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022, С. 44.



**Синтетические аналоги колюзита с танталом:  
изучение протяженной и локальной структуры с использованием мёссбауэровской  
и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

**Полевик А.О.<sup>1</sup>, Ефимова А.С.<sup>1,2</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [a.o.polevik@mail.ru](mailto:a.o.polevik@mail.ru)*

В недавних работах было показано, что оптимальные термоэлектрические свойства материалов на основе сложных сульфидов меди могут быть достигнуты за счёт варьирования катионного состава соединений [1]. В качестве примера таких соединений могут выступать синтетические аналоги минерала колюзита  $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ), значения термоэлектрической добротности которых сравнимы с материалами, используемыми на практике [2].

В данной работе получены однофазные образцы составов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 3.5$ ), чистота которых подтверждена методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа.

Определение протяженной структуры проводилось методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Монокристаллы были получены методом химического транспорта (транспортный агент —  $\text{I}_2$ ) из поликристаллических образцов составов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 0; 2; 3; 4$ ). По результатам рентгеноструктурного анализа во всех образцах обнаружен дефицит тантала в его позиции, а в железосодержащих образцах показано, что железо замещает медь только в позиции 6d.

Определение локальной структуры проводилось методами  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для образцов составов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5$ ) было показано, что образцы с низким содержанием железа ( $x < 2$ ) содержат в своём составе только  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как в образцах с высоким содержанием железа ( $x \geq 2$ ) сосуществуют как  $\text{Fe}^{2+}$ , так и  $\text{Fe}^{3+}$ , причём содержание двухвалентного железа увеличивается с ростом общего содержания железа в образце. Кроме того, было установлено, что во всех образцах олово находится в тетраэдрическом окружении атомов серы в четырёхвалентном состоянии, которое не меняется при изменении содержания железа.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено, что сера в образцах находится только в зарядовом состоянии  $\text{S}^{2-}$ , тантал — только в зарядовом состоянии  $\text{Ta}^{5+}$ , а олово — только в зарядовом состоянии  $\text{Sn}^{4+}$ . Атомы меди и железа во всех образцах находятся в двух зарядовых состояниях ( $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ). С ростом содержания железа наблюдается тенденция к увеличению содержания катионов  $\text{Cu}^+$  и атомов  $\text{Fe}^{2+}$ . Эти результаты качественно согласуются с данными  $^{57}\text{Fe}$  мёссбауэровской спектроскопии, однако некоторое расхождение наблюдается ввиду того, что РФЭС является методом анализа поверхности, тогда как мёссбауэровская спектроскопия является «объёмным» методом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2021-1353.*

#### **Литература**

1. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. Is. 10. P. 100901-1 – 100901-20.
2. Guelou G., Lemoine P., Raveau B., Guilmeau E. Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. Is. 3. P. 773 – 795.



**Исследование процесса спекания биокерамики на основе  $MgNaPO_4$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$** **Преображенский И.И.<sup>1</sup>, Мурашко А.М.<sup>1</sup>, Титков В.В.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>***Аспирант 3 года обучения*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [preo.ilya@yandex.ru](mailto:preo.ilya@yandex.ru)*

При разработке новых биоматериалов наиболее перспективным является регенеративный подход, заключающийся в последующем постепенном растворении материала при его помещении в организм, что позволит избежать повторных инвазивных операций по удалению имплантатов в процессе лечения пациентов. В качестве кандидатов для получения новых биокерамических материалов можно рассматривать фосфаты магния-натрия. Интерес к их применению прежде всего связан с их более высокой скоростью биодеградации и биоактивностью, поскольку магний является важным биоэлементом и участвует в различных процессах в организме, включая остеосинтез. Основная масса магния в организме содержится в костной ткани, и недостаток в организме ионов магния может привести к хрупкости костной ткани. Механические свойства биоматериалов на основе магния являются схожими с кортикальной костной тканью, что позволит предотвратить истирание натуральной костной ткани при введении имплантата в процессе его функционирования. Введение в состав биокерамических материалов ионов позволит регулировать степень резорбции. При разработке таких биоматериалов актуальным является исследование температурных превращений и исследование методик синтеза и спекания рассматриваемых соединений.

Целью работы явилось исследование условий синтеза и поведение при нагревании двойных фосфатов магния-натрия, таких как двойной фосфат магния-натрия  $MgNaPO_4$  и двойной ортофосфат магния-натрия  $Mg_4Na(PO_4)_3$ , а также получение биокерамических материалов на основе исследуемых соединений. Для синтеза двойных фосфатов магния-натрия использовали твердофазный метод. Прекурсорами для получения  $MgNaPO_4$  являлись карбонат натрия  $Na_2CO_3$  и пирофосфат магния  $Mg_2P_2O_7$ , для  $Mg_4Na(PO_4)_3$  –  $MgNaPO_4$  и  $Mg_3(PO_4)_2$ . Температуры обжига были найдены экспериментально на основе данных РФА и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Пирофосфат магния  $Mg_2P_2O_7$  получали при термической обработке при температуре 1100 °С струвита  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , синтезированного растворным методом. Для получения ортофосфата магния  $Mg_3(PO_4)_2$  использовали метод механоактивации смеси, состоящей из оксида магния  $MgO$  и пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$ , при термической обработке при 1100 °С в течение 10 часов.

С использованием ДСК-анализа было показано наличие полиморфных переходов у  $MgNaPO_4$  при температурах 727 и 893 °С, у  $Mg_4Na(PO_4)_3$  при температуре 1025 °С. Изменения объемов при полиморфных превращениях фаз было найдено при проведении дилатометрии. В процессе получения биокерамики температуры спекания были выбраны в диапазоне от 800 до 1000 °С. Температуры спекания более 900 °С для фазы  $MgNaPO_4$  позволят оценить наличие трещин из-за полиморфного превращения. С ростом температуры значения относительной плотности и усадки увеличиваются, наибольшие значения усадки наблюдаются при спекании при температуре 1000 °С и составляют 11.2 и 10.1 % для  $MgNaPO_4$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$ , соответственно. С использованием РЭМ было изучено изменение микроструктуры керамических материалов. Таким образом, в работе была получена биокерамика на основе двойных фосфатов магния-натрия и изучены ее физико-химические свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-19-00219.*





## Взаимосвязь кристаллических структур тройных интерметаллидов из систем R-Ru-In (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

Седельников Д.В.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: [sedelnikov.denis.96@mail.ru](mailto:sedelnikov.denis.96@mail.ru)

Для систем R-T-In (R – редкоземельный элемент, T – переходный металл) характерно наличие большого числа тройных соединений особенно в области с высоким содержанием редкоземельных элементов. Взаимодействие индия с переходными и редкоземельными металлами имеет сложный характер из-за различной электронной конфигурации взаимодействующих компонентов, что обуславливает большое разнообразие соединений в таких системах [1]. Интерметаллические соединения, содержащие редкоземельные элементы, обладают широким диапазоном магнитных и электрофизических свойств необходимых для современной техники, вызванных поведением сильно коррелированных электронов [2, 3].

В работе получены серии интерметаллидов составов:  $R_2RuIn$ ,  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ,  $R_6Ru_2In$ ,  $R_{21}Ru_{8.2}In_5$ ,  $R_{11}Ru_4In_9$  и  $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$  сплавлением навесок чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах при 600 °С с последующей закалкой в холодной воде. Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP, рентгенофазового анализа на дифрактометре STOE STADI P, рентгеноструктурного анализа по монокристаллу на дифрактометре Bruker – APEX-II CCD и дифференциального термического анализа на сканирующем калориметре производства фирмы NETZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT.

Кристаллические структуры были определены по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов с последующим уточнением по методу Ритвельда. Установлена взаимосвязь между строением синтезированных соединений. Полученные интерметаллиды построены на основе каркаса из атомов редкоземельных элементов, внутри которого находятся меньшие по размеру атомы рутения и индия. Атомы индия и рутения находятся внутри тетрагональных призм и антипризм, соединенных между собой общими гранями. Последовательность чередования призм и антипризм уникальна для каждой структуры. Для большинства полученных соединений определены температуры и характер плавления.

### Литература

1. Kalychak Y.M., Zarembo V.I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth-transition Metal-indides, in Gschneider K.A., Pecharsky V.K., Bünzli J.-C. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. Elsevier. 2005. Vol. 34. № 218. P. 1-133.
2. Pöttgen R., Janka O., Chevalier B. Cerium Intermetallics CeTX review III // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2016. Vol. 71. № 3. P. 165-191.
3. Benlagra A., Fritz L., Vojta M. Kondo lattices with inequivalent local moments: Competitive versus cooperative Kondo screening // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. Vol. 84. № 7. 075126.



**Магнитная структура замещённых фосфидов и арсенидов железа  $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$** **Силкин И.Г.<sup>1</sup>, Журенко С.В.<sup>2</sup>, Соболев А.В.<sup>1</sup>, Пресняков И.А.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>***Аспирант, 4 год обучения*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ilia.silkin@chemistry.msu.ru](mailto:ilia.silkin@chemistry.msu.ru)*

Научный интерес к бинарным пниктидам переходных металлов, таким как CrAs, MnP, FeP, FeAs, WP, обусловлен наличием сложных фазовых магнитных переходов и появлением необычной геликоидальной магнитной структуры, механизмы образования которой не до конца изучены. Повышенное внимание к ним также связано с обнаружением сверхпроводимости для CrAs, MnP и WP при низких температурах и повышенном давлении, а также наличии в этих условиях сложного магнитного поведения [1].

Ранее геликоидальная магнитная структура FeP была детально изучена с помощью мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{31}\text{P}$  [2], по данным нейтронной дифракции она наилучшим образом описывается двумя практически гармоничными геликоидами на двух неэквивалентных атомах железа. [3] Для изучения влияния изовалентного замещения фосфора на мышьяк в FeP на магнитную структуру были синтезированы поликристаллические образцы  $\text{FeP}_{0,67}\text{As}_{0,33}$  и  $\text{FeP}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ .

Мёссбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, представляют собой квадрупольный дублет с узкими и симметричными линиями, что свидетельствует об эквивалентности кристаллических позиций атомов железа. Анализ спектров, измеренных при низкой температуре, осуществлялся с использованием апробированной ранее на изоструктурном фосфиде FeP модели [2], учитывающей особенности пространственной модуляции геликоидальной структуры FeP, в частности, проявления магнитокристаллической анизотропии, а также анизотропии сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Данные, полученные в результате обработки этих спектров, показали появление геликоидальной магнитной структуры с высокой анизотропией сверхтонкого магнитного поля, но со значительно более низким значением параметра асимметрии по сравнению с FeP.

Однако по результатам обработки спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  в нулевом поле и спектров с разверткой по полю на нескольких фиксированных частотах в зависимости от температуры было обнаружено, что вместо резкого фазового перехода из парамагнитного в спиральное спиновое состояние при 120 К наблюдается плавный переход в состояние типа спинового стекла в диапазоне температур 20–30 К.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ № 22-43-02020.*

**Литература**

1. Chen RY, Wang NL. Progress in Cr- and Mn-based superconductors: a key issues review // Rep Prog Phys. 2019. Vol. 82. P. 012503.
2. Sobolev A.V., Presniakov I.A., Gippius A.A. et al. Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and  $^{31}\text{P}$  NMR // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 675. P. 277–285.
3. Felcher G.P., Smith G.P., Bellavance D., Wold D. Magnetic Structure of Iron Monophosphide // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. P. 3046.





**Равновесные границы существования фазы  $\text{VO}_2$ :  
определение методом ЭДС с твердым электролитом и их влияние  
на изменение оптических свойств при переходе металл-диэлектрик**

**Судариков Д.А., Кауль А.Р.**

Аспирант, 1 года обучения

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

E-mail: [судариков-denis@yandex.ru](mailto:sудариков-denis@yandex.ru)

Диоксид ванадия является уникальным материалом благодаря присущему ему фазовому переходу металл-диэлектрик (ПМД). При ПМД в  $\text{VO}_2$  происходит резкое изменение сопротивления и отражательной способности в ИК и ТГц-диапазонах. Эти особенности обеспечивают перспективу создания множества электронных и оптических устройств на основе тонких пленок  $\text{VO}_2$ . Практически все методы получения таких пленок используют дополнительный отжиг для достижения резкого ПМД. Отжиг, как правило, проводят в атмосферах с пониженным, но неизвестным парциальным давлением кислорода, что провоцирует реакции окисления и восстановления диоксида, значительно ухудшающие его свойства.

В настоящей работе мы предлагаем термодинамический подход, исключающий возникновение вторых фаз при отжиге пленок в равновесных условиях существования диоксида ванадия. Для этого методом ЭДС с использованием твердого кислород-проводящего электролита YSZ были экспериментально определены границы устойчивости фазы  $\text{VO}_2$  (Рис. 1). Полученные нами термодинамические данные для высококислородной границы существования  $\text{VO}_2$  в равновесии с фазой  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [1]. Напротив, данные по низкокислородной границе мы подвергли существенной коррекции по сравнению с расчетными [2]: установлено, что  $\text{VO}_2$  при восстановлении находится в равновесии с фазой  $\text{V}_9\text{O}_{17}$ , которая при дальнейшем снижении давления кислорода образует оксид  $\text{V}_8\text{O}_{15}$ . Установлена температура перитектоидного распада  $\text{V}_9\text{O}_{17}$  и введены соответствующие поправки к известной фазовой диаграмме системы ванадий-кислород.

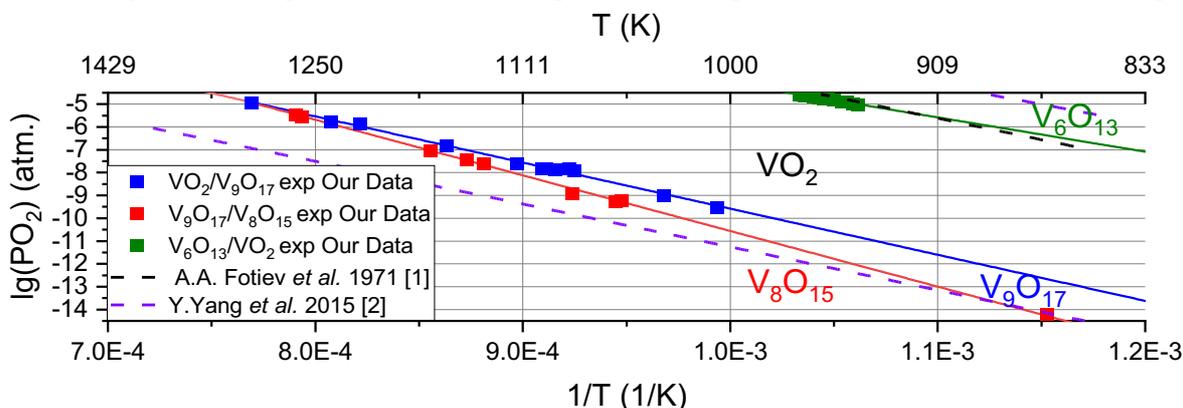


Рис. 1. Равновесные  $p\text{O}_2$ - $T$  условия, ограничивающие область существования фазы диоксида ванадия.

Рассчитаны энергии Гиббса для реакций образования фаз  $\text{V}_9\text{O}_{17}$ ,  $\text{V}_8\text{O}_{15}$  и  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . Показано, что ИК-отражение пленок  $\text{VO}_2$ , имеющих кислородную стехиометрию, соответствующую высококислородной границе, намного больше, чем пленок, приведенных к равновесию на низкокислородной границе термодинамической стабильности фазы.

### Литература

1. Fotiev A.A., Volkov V.L. Study of equilibrium in  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{V}_2\text{O}_4$  system // Zh. Fiz. Khim. 1971. Vol. 45. P. 1516.
2. Yang Y., Mao H., Selleby M. Thermodynamic assessment of the V-O system // Calphad. 2015. Vol. 51. P. 144–160.



**Новые сукцинатсодержащие координационные полимеры уранила****Сукачева М.В.***Аспирант, 2 год обучения**Самарский национальный исследовательский университет**имени академика С.П. Королева, Самара, Россия**E-mail: [marswell@yandex.ru](mailto:marswell@yandex.ru)*

В последние годы активно изучается комплексообразование U(VI) с янтарной кислотой в водных растворах. Как известно, янтарная кислота является членом гомологического ряда дикарбоновых кислот и характеризуется наличием двух карбоксильных групп, которые в сукцинат-ионе способны связывать от двух до четырех атомов U(VI) [1]. В уранилсукцинатах встречаются 1D, 2D или 3D структурные группировки, в котором атом урана может проявлять координационные числа 7 или 8.

Нами осуществлен синтез и изучено строение двух новых координационных полимеров  $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)(\text{suc})(\text{Hsuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**) и  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{Hsuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**II**), где  $\text{suc} - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$  (сукцинат-ион),  $\text{Hsuc} - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$  (гидросукцинат-ион). Взаимодействием нитрата уранила и янтарной кислоты с фторидом аммония (при мольном соотношении реагентов 1 : 4 : 5) в водном растворе получили желтые прозрачные кристаллы, которые по данным химического анализа имели состав **I**. Замена фторида аммония фторидом рубидия привела к образованию полимера **II**. Примечательно, что при мольном соотношении 1 : 5 : 7 тех же исходных веществ образуются также комплексы состава **I** и **II**.

Проведено полное рентгеноструктурное исследование монокристаллов **I** и **II**. Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. Установлено, что полученные полимеры являются изоструктурными и кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/n$ ). В обеих структурах присутствует один кристаллографический тип атома урана, которые во всех случаях проявляют КЧ 8 и имеют гексагонально-бипирамидальную координацию.

В экваториальной плоскости ионов уранила в **I** и **II** комплексах располагаются атомы кислорода сукцинат-ионов и гидросукцинат-ионов, которые по отношению к урану играют роль квадридатных ( $Q^{02}$ ) и бидентатных ( $B^{01}$ ) лигандов. Структурными единицами кристаллов **I** и **II** являются бесконечные зигзагообразные цепочки состава  $[(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4)]^-$ , относящиеся по систематике [2] к кристаллохимической группе  $A(Q^{02})B^{01}$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $Q^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ,  $B^{01} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$ . В структурах **I** и **II** сукцинат- и гидросукцинат-ионы реализуют скошенную ( $\phi^1$ ) и трансoidalную ( $\phi^3$ ) конформации. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах **I** и **II**.

Полимеры **I** и **II** были исследованы методом ИК спектроскопии. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного исследования.

**Литература**

1. Сerezkin V.N., Rogaleva E.F., Shilova M.Yu. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т.92. №8. С. 1289.
2. Serezkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009.V. B 65. №1. P. 45





**Исследование влияния условий синтеза на каталитическую активность  
Co/C электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода  
Харисова К.А., Кальнин А.Ю., Алексеева Е.В.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [ksenia.kharisova@mail.ru](mailto:ksenia.kharisova@mail.ru)*

Кинетика реакции восстановления кислорода (РВК) определяет мощностные характеристики топливных элементов и литиевых воздушных батарей. Для увеличения скорости РВК используются катализаторы на основе благородных металлов, в частности металлов платиновой группы (МПП) [1]. Несмотря на высокую эффективность, использование катализаторов на основе МПП ограничено их высокой стоимостью и склонностью к каталитическому отравлению и старению. Таким образом, разработка эффективных, недорогих и стабильных катализаторов РВК без использования МПП представляет актуальную задачу.

Альтернативой катализаторам на основе МПП являются углеродные материалы, содержащие переходные металлы, такие как кобальт, железо и никель [2]. При этом максимальная каталитическая активность достигается при высокой дисперсности частиц на углеродном носителе [3]. Получение таких материалов сложной задачей из-за высокой тенденции к агрегации атомов металла в углеродных матрицах, при этом свойства катализаторов сильно зависят от природы источника металла.

Кобальтосодержащие катализаторы РВК получали путем смешения прекурсора кобальта, кобальтового комплекса 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола ( $\text{CoL}_2$ ) или ацетата кобальта ( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), с раствором полианилина в диметилформамиде. Затем полученную смесь добавляли к растворенному в изопропиловом спирте глицерину при перемешивании, после чего помещали в реактор объемом 150 мл и нагревали до  $180^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Полученный осадок центрифугировали и сушили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, после чего обжигали в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Использование в качестве прекурсора кобальта комплекса  $\text{CoL}_2$  обеспечило повышение каталитической активности по сравнению с образцом, синтезированным с использованием ( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), что объясняется морфологией материалов. Поверхность образца, синтезированного из ( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), занята агрегированными металлическими частицами со средним размером 100–200 нм. Материал, синтезированный с помощью  $\text{CoL}_2$ , демонстрирует глобулярную морфологию со значительной аморфной фракцией. Таким образом, прекурсор кобальта оказывает решающее влияние не только на размер и распределение металлических частиц, но и на морфологию углеродной основы.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00035.*

#### **Литература**

1. Ma R. et al. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts // *Npj Comput. Mater.*. 2019. Vol. 5. P. 78.
3. Cruz-Martínez H. et al. Pt-free metal nanocatalysts for the oxygen reduction reaction combining experiment and theory: An overview // *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 6689.
3. Wang D. et al. Transition Metal and Nitrogen Co-Doped Carbon-based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: From Active Site Insights to the Rational Design of Precursors and Structures // *ChemSusChem*. 2021. Vol. 14. P. 33-55.



**Бензоаты тербия-европия для люминесцентной термометрии****Целых Л.О., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В.***Аспирант, 1 г.о.**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [lyuba.tselih@yandex.ru](mailto:lyuba.tselih@yandex.ru)*

Температура является наиболее часто измеряемым параметром во всех природных и инженерных системах. При этом большинство известных температурных датчиков неприменимы для измерений движущихся объектов, или при ограниченном доступе к поверхности и на микроуровне. Бесконтактная люминесцентная термометрия является решением таких проблем благодаря быстрому отклику, высокому тепловому и пространственному разрешению, высокой температурной чувствительности и возможности нанесения слоя температурно-чувствительного материала на любые поверхности. Среди люминесцентных материалов перспективны координационные соединения (КС) лантанидов благодаря их узким полосам люминесценции с постоянным положением, Стоксову сдвигу, большим временам жизни и яркой люминесценции. Пара Tb-Eu позволяет использовать соотношение полос люминесценции ионов двух металлов в качестве отклика, избавляя от дополнительной калибровки сенсора.

Тем не менее, люминесцентные материалы на основе КС лантанидов, сенсорный отклик которых основан только на эффективности температурно-зависимых переносов энергии, обладают низкими значениями температурной чувствительности [1]. Способом повысить чувствительность может стать введение дополнительного температурно-зависимого процесса, происходящего с разной эффективностью для Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> [2].

Мы предположили, что, поскольку молекулы воды в составе КС тушат люминесценцию ионов Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> с разной эффективностью, дегидратация при нагревании существенно повлияет на спектр люминесценции. Для проверки этой гипотезы использованы гидратированные гетерометаллические бензоаты Tb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(bz)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (x = 0.005, 0.01, 0.03). Порошки КС показали температурную чувствительность в диапазоне 25–400 °С, который можно разделить на три в зависимости от процесса, определяющего температурный отклик. Так, в диапазоне 25–70 °С он обусловлен разной эффективностью тушения люминесценции Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> молекулами воды, в то время как при 70–80 °С температурная зависимость люминесценции связана с процессом дегидратации КС. Температурная чувствительность в диапазоне 100–400 °С в большей степени связана с высокой эффективностью процессов обратного переноса энергии с Eu<sup>3+</sup> на Tb<sup>3+</sup>, а также с температурным тушением ионной люминесценции этих ионов. При этом дегидратация происходит необратимо, и порошки КС можно использовать в качестве сенсора на перегрев более 80 °С, когда невозможен контроль температуры в реальном времени.

Суспензия Tb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>(bz)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> в воде является основой обратимого термометра, однако рабочий диапазон составляет 25–100 °С. При этом максимальная температурная чувствительность обусловлена процессами отщепления и присоединения молекул воды, которые происходят в разных температурных диапазонах при нагревании и охлаждении суспензии. Максимальная температурная чувствительность достигает 55 %/°С при 65 °С, что является максимальным значением для люминесцентных термометров и на порядок превышает температурную чувствительность, известную для соединений лантанидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10053.*

**Литература**

1. Th. Popelensky, V. Utochnikova. How does the ligand affect the sensitivity of the luminescent thermometers based on Tb-Eu complexes // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 12156-12160.
2. L. Tcelykh, V. Kozhevnikova et al. Sensing temperature with Tb-Eu-based luminescent thermometer: A novel approach to increase the sensitivity // Sens.Actuator A Phys. 2022. Vol. 345. P. 113787.



**LiNbV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в качестве анодного материала в металл-ионных аккумуляторах****Черкащенко И.Р.<sup>1,2</sup>**

Аспирант, 1 курс

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [ilyache.msu@gmail.com](mailto:ilyache.msu@gmail.com)

Литий-ионные аккумуляторы уже десятки лет используются для хранения энергии, они находят применение в том числе и в высокомоощных системах, где в качестве анодного материала выступает Li<sub>4</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub>. Однако в одной формульной единице данного соединения четыре электрохимически неактивных атома лития, что, с учетом цены лития, делает его весьма дорогостоящим. В этой связи необходим поиск новых анодных материалов, которые могут применяться в высокомоощных батареях. LiNbV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> со структурой Anti-NASICON представляет интерес в связи с высокой теоретической емкостью (C<sub>t</sub> = 184 мАч/г), обусловленной многоэлектронными переходами Nb.

Целью данной работы были синтез и исследование электрохимической активности LiNbV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в литиевых и натриевых системах.

В качестве метода синтеза был выбран модифицированный золь-гель метод Печини, из данных порошковой рентгеновской дифракции было установлено, что фаза обладает структурой Anti-NASICON со следующими параметрами ячейки (*Pbcn*, *a* = 12.124(1) Å, *b* = 8.6156(4) Å, *c* = 8.6946(7) Å, *V* = 908.4(3) Å<sup>3</sup>), элементный состав был подтвержден методом ICP MS.

Электрохимические измерения позволяют сделать предположение о интеркаляции трёх катионов щелочного металла в области низких потенциалов как в случае с Li, так и в случае с Na (рис. 1). Стоит отметить, что соединения с данным структурным каркасом крайне редко проявляют активность в натриевых системах [2].

Структурные трансформации при де/интеркаляции щелочных металлов были исследованы методами *ex situ* и *operando* рентгеновской дифракции, а окислительно-восстановительных процессы методом XANES спектроскопии

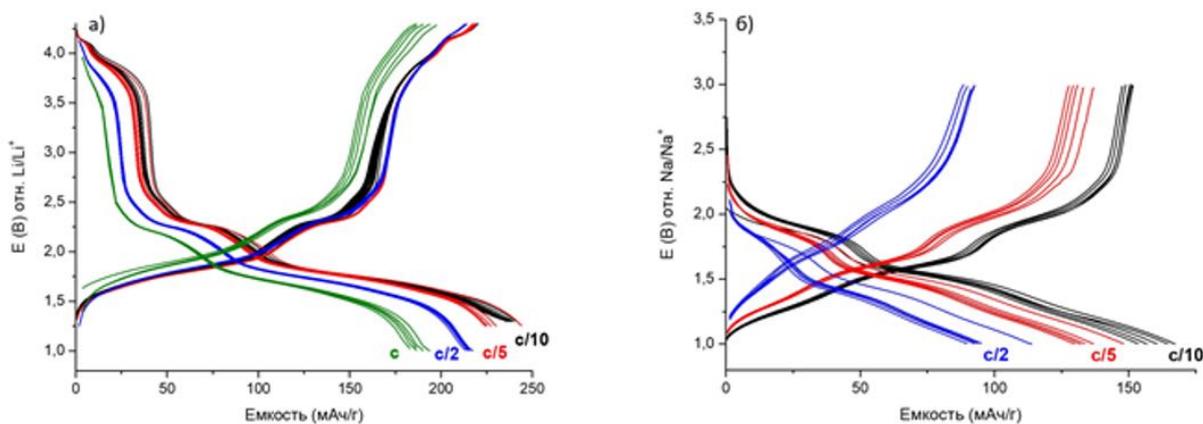


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые LiNbV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в а) Li-полуячейке б) Na-полуячейке

Автор выражает благодарность гранту РФФ №17-73-30006-П.

**Литература**

1. Rangan K. K., Gopalakrishnan J. AMVMIII(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: new mixed-metal phosphates having NASICON and related structures // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34. №. 7. P. 1969–1972.
2. Rajagopalan R. et al. Improved reversibility of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup> redox couple in sodium super ion conductor type Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for sodium-ion batteries // Adv. Mater. 2017. Vol. 29. №. 12. P. 1605694.



**Кристаллические структуры группы слоистых халькогенидов марганца  
состава  $Mn_2Ga_2S_5$ ,  $Mn_2In_2Se_5$ ,  $Mn_2Al_2Se_5$ ,  $Mn_2Al_2S_5$**

**Черноухов И.В.<sup>1,2</sup>, Верченко В.Ю.<sup>2</sup>,**

**Шевельков А.В.<sup>2</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Чередниченко К.А.<sup>4</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Российский государственный университет нефти и газа им. Губкина, Кафедра  
физической и коллоидной химии, Москва, Россия*

*E-mail: [chernoukhovivan@yandex.ru](mailto:chernoukhovivan@yandex.ru)*

Слоистые соединения *d*-металлов могут рассматриваться в качестве основы для двумерных магнитных материалов. Для новых технологий могут найти применение как объемные фазы таких соединений за счет сильной магнитной анизотропии, так и полученные эксфолиацией отдельные слои. От выбора магнитоактивного иона и его окружения зависит тип магнитного взаимодействия, а значит, и свойства материала, например, материалы на основе ионов с антиферромагнитным обменным взаимодействием могут использоваться как изоляторы для технологий спинтроники, в то время как ферромагнитные взаимодействия позволяют использовать их как проводники спин-поляризованного тока. В данной работе выбраны слоистые соединения  $Mn^{+2}$ , в которых предположительно должны преобладать антиферромагнитные обменные взаимодействия. Структуру данных соединений можно описать как набор гексагональных слоев атомов халькогена, между которыми либо расположены катионы в тетраэдрических или октаэдрических пустотах, либо находятся Ван-дер-ваальсовы щели.

В качестве изучаемых объектов были выбраны следующие соединения:  $Mn_2Ga_2S_5$ ,  $Mn_2In_2Se_5$ ,  $Mn_2Al_2Se_5$ ,  $Mn_2Al_2S_5$ . Для выбранных веществ был произведен синтез, подтвержден химический состав и уточнена кристаллическая структура. Установлено, что целевые соединения кристаллизуются в структурных типах  $Mg_2Al_2Se_5$  и  $Mn_2In_2Se_5$ . В соединении  $Mn_2Ga_2S_5$  катионы  $Mn^{+2}$  занимают октаэдрические пустоты, а  $Ga^{+3}$  – тетраэдрические, как в структуре  $Mg_2Al_2Se_5$ , в то время как в структурах остальных представителей могут наблюдаться смешанно-заселённые позиции, что характерно для структуры  $Mn_2In_2Se_5$ . Для соединения  $Mn_2Ga_2S_5$  был выполнен успешный рост объемных кристаллов методом химического транспорта через газовую фазу и измерены магнитные свойства, которые показывают наличие антиферромагнитного типа обменных взаимодействий с точкой Нееля при температуре 12.7 К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019.*





## Бромаргентаты органилтрифенилфосфония

Шевченко Д.П., Шарутина О.К.

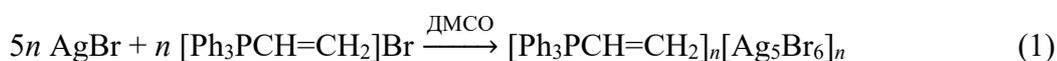
Аспирант, 2 год обучения

Южно-Уральский государственный университет,  
институт естественных и точных наук, Челябинск, Россия

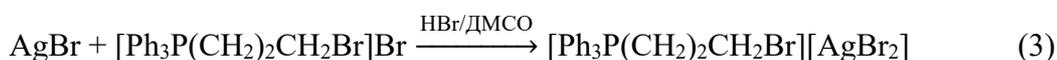
E-mail: [Shepher56@gmail.com](mailto:Shepher56@gmail.com)

Известно, что галогенсодержащие анионы серебра в комплексах имеют разнообразное строение и могут быть моно-, би-, три-, олиго- и полиядерными [1]. В настоящей работе были получены комплексы органилтрифенилфосфония с тремя типами бромаргентатных анионов:  $[\text{AgBr}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$  и  $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ .

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств бромида серебра с бромидами винил- и (2-бромэтил)трифенилфосфония в ДМСО в темноте приводит к комплексам с полиядерными анионами  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$  соответственно (схемы 1, 2). Реакция (2) сопровождается элиминированием бромоводорода из 2-бромэтильного заместителя катиона  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]^+$ .



Комплекс  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{AgBr}_2]$  синтезирован предварительным растворением бромида серебра в системе  $\text{HBr}/\text{ДМСО}$  (1:1 объемн.) с последующим добавлением бромида (3-бромпропил)трифенилфосфония (схема 3). В данном случае из 3-бромпропильного заместителя катиона  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}]^+$  не происходило элиминирования бромоводорода, что можно объяснить избытком последнего в реакционной среде.



По данным РСА, линейные анионы  $[\text{AgBr}_2]^-$  в кристалле изолированы, анионы  $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$  и  $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$  имеют полимерное строение с моно-, би- и тридентатными атомами брома,  $\text{KЧ}(\text{Ag}) = 4$  (рисунок 1).

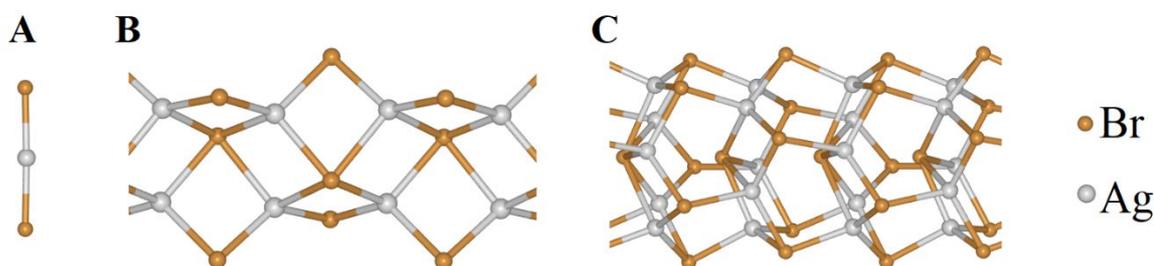


Рис. 1. Строение анионов  $[\text{AgBr}_2]^-$  (А),  $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$  (В) и  $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$  (С)

Выражаем благодарность Шарутину В.В. за рентгеноструктурное исследование кристаллов.

### Литература

1. Gimeno M.C., Laguna A. Silver and Gold // Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology. Oxford, 2003. P. 911-1145.



**Кристаллическое и электронное строение и магнитные свойства  $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$** **Шуев Н.В.**

Аспирант, 2 г.о.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [nikita.shuev@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.shuev@chemistry.msu.ru)*

Интерметаллические соединения — это обширная группа неорганических соединений, обладающих разнообразными физическими свойствами и многообразием кристаллической структуры. Среди них особый интерес представляют германиды железа, для которых свойственно многообразие структур полиэдров из атомов железа и германия, приводящие в совокупности с конкуренцией магнитных взаимодействий к обширному спектру физических свойств [1]. При этом некоторые семейства тройных соединений остаются малоизученными. В частности, для семейства  $\text{RFeGe}_2$  (R- металл 3 и 4 групп) отсутствуют достоверные данные о кристаллической структуре и физических свойствах.

В данной работе нами были проведены попытки синтеза монокристаллов соединения  $\text{ScFeGe}_2$  с использованием избытка олова в качестве флюса. В результате чего были получены монокристаллы твердого раствора  $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$ . Анализ элементного состава методом ЛРСА показал, что Ge и Sn содержатся в отобранном кристалле в соотношении 97 : 3, что соответствует  $x = 0.06$ . Рентгеноструктурный анализ данного кристалла показал, что соединение принадлежит структурному типу  $\text{ZrCrSi}_2$  и кристаллизуется в орторомбической сингонии в пространственной группе  $Pbam$  [2]. Подрешетка атомов железа в структуре  $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$  состоит из слоев линейных чередующихся фрагментов из трех атомов железа соединенных через отдельные атомы Ge, а также через гантель Ge-Ge в общий трехмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы Sc. Уточнение заселенности атомов р-элементов показало, что атомы олова занимают только одну позицию, окруженную наименьшим количеством атомов скандия. Используя полученные структурные данные, были проведены теоретические расчеты немагнитного варианта электронной структуры в приближении  $x = 0$ . Результаты данных расчетов показали высокую плотность состояний на уровне Ферми, что указывает на возможность магнитного упорядочения. Кроме того, расчеты показывают высокую степень ковалентности для взаимодействий Ge-Ge и Ge-Fe.

Магнитные измерения монокристаллов  $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$  проводились в температурном интервале от 2 до 300 К в полях с напряженностью до 50 кЭ по направлению роста кристаллов и перпендикулярно ему. Данные магнитных измерений говорят об отсутствии явных магнитных переходов. Соединение демонстрирует слабый магнитный отклик даже при высокой напряженности поля, что может быть связано как с отсутствием значительного магнитного момента на атомах железа, так и с сильными антиферромагнитными взаимодействиями, которые характерны для германидов железа с высоким содержанием германия.

**Литература**

1. Khalaniya R.A., Shevelkov A.V. When two is enough: On the origin of diverse crystal structures and physical properties in the Fe-Ge system // J. Solid State Chem. 2019. Vol. 270. P. 118-128.
2. Ярмолюк И.П., Сикирица М., Аксельруд Л.Г., Лысенко Л.А., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединения  $\text{ZrCrSi}_2$  // Кристаллография. 1982. Vol. 27. P. 1090–1093.



**Нанокompозиты на основе оксидов олова и марганца для газовых сенсоров****Эшмаков Р.С., Шерстобитов А.В., Румянцева М.Н.***Аспирант 1 года обучения**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [rudzil@yandex.ru](mailto:rudzil@yandex.ru)*

Диоксид олова — известный материал для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Повышение селективности и величины сенсорного отклика  $\text{SnO}_2$  по отношению к различным газам может быть достигнуто за счет поверхностной модификации  $\text{SnO}_2$  каталитическими оксидами с получением композита [1]. Обладающие выраженной каталитической активностью в реакциях окисления-восстановления с участием кислорода и его соединений оксиды марганца ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) представляют интерес для использования в качестве модификаторов  $\text{SnO}_2$  [2]. При этом структура и сенсорные свойства композитов  $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$  изучены недостаточно.

В данной работе исследовано влияние концентрации введенного в материал марганца на структуру и сенсорные свойства композитов  $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$  (0–1.5 мольных % Mn по отношению к общему числу катионов Sn и Mn в материале), синтезированных методом пропитки суспензии диоксида олова спиртовым раствором ацетилацетоната марганца(III) с последующим отжигом при 600 °С. Состав материалов исследован с помощью методов рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. По рентгенограммам образцов материалов в смеси со стандартом (Ge) определены параметры элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  в композитах. Количество Mn в материалах и его распределение между поверхностью и кристаллической решеткой  $\text{SnO}_2$  изучено с использованием рентгенофлуоресцентного анализа полного внешнего отражения с применением специальной пробоподготовки. Удельную площадь поверхности определяли по методу низкотемпературной адсорбции азота, размер кристаллических зерен оценивали из данных рентгеновской дифракции, размер частиц определяли методом сканирующей электронной микроскопии.

Исследование показало, что композиты  $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$  представляют собой нанокристаллические материалы с размером кристаллических зерен фазы  $\text{SnO}_2$  ~10–12 нм и удельной площадью поверхности 25–26 м<sup>2</sup>/г. Марганец присутствует как в виде поверхностной сегрегации  $\text{MnO}_x$ , так и в виде ионов Mn(III) в кристаллической структуре  $\text{SnO}_2$ , о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа и спектры комбинационного рассеяния.

Сенсорные свойства композитов исследованы по отношению к газам CO, NO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в концентрациях от единиц до десятков м.д. в сухом воздухе. Определены температурные зависимости сенсорного сигнала для указанных газов. Установлено, что добавка марганца в виде  $\text{MnO}_x$  улучшает сенсорный отклик материала к газам-восстановителям, при детектировании NO также меняется характер аналитического сигнала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10038.*

**Литература**

1. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // Усп. хим. 2013. Т. 82. №. 10. С. 917-9412. Yin X.T., et al. Sensing selectivity of  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$  nanocomposite sensors for the detection of H<sub>2</sub> and CO gases // Surf. Interfaces. 2021. Vol. 25. P. 101190.





## Синтез новых нитро-нитрозокомплексов Ru с N-донорными гетероциклами и исследование их фотохимических и биологических свойств

Яковлев И.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: [i.yakovlev@g.nsu.ru](mailto:i.yakovlev@g.nsu.ru)

Фотоиндуцируемые превращения нитрозокомплексов рутения являются основой возможности их практического применения. При облучении растворов комплексов происходит выделение оксида азота (II), который является важным медиатором процессов в организме человека [1]. Так же при этом образуются новые комплексные формы рутения, которые могут быть эффективными противораковыми агентами [2,3]. Известно, что нитрозокомплексы рутения с азотсодержащими гетероциклами проявляют высокую селективность по отношению к опухолевым клеткам и сниженную токсичность по отношению к здоровым клеткам, чем комплексы на основе платины [4]. Объединений таких свойств в нитрозокомплексах рутения делает их потенциально эффективными агентами в фотохимической терапии раковых заболеваний.

В данной работе мы синтезировали ряд новых нитро-нитрозокомплексов рутения  $[RuNOL_2(NO_2)_2OH]$ , где L = метиловый и этиловый эфир изоникотиновой кислоты, метиловый эфир никотиновой кислоты, а также бензимидазол и 1,10-фенантролин, которые являются N-донорными гетероциклическими лигандами. Новые соединения были охарактеризованы необходимым набором физико-химических методов, включая рентгеноструктурный (РСА), элементный, рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную спектроскопию (ИК).

С помощью оптической и ИК-спектроскопии были исследованы фотоиндуцированные превращения растворов соединений в ДМСО, фосфатном буферном солевом растворе и растворе бромиды цетримониума при облучении светом с длиной волны 450 и 532 нм. Квантовый выход реакции фотолиза в случае растворами в ДМСО составил в среднем 2 % и в среднем до 1 % в случае буферных растворов. Образование частиц NO в результате процесса фотолиза было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спиновой ловушки. Цитотоксичность полученных соединений по отношению к раковой линии МСА-7 превышает или близка к цитотоксичности цисплатина. Показано, что фотоиндуцированная цитотоксичность комплексов увеличивается в 7 раз (значение  $IC_{50}$  уменьшается с  $27.5 \pm 2.8$  до  $4.1 \pm 0.1$  мкМ) для комплекса с этил-никотинатом, что делает перспективными его дальнейшие биохимические исследования.

Работа была выполнена при поддержке проекта РФФ 22-43-09001 Структурная динамика фотоперключаемых твердых фаз.

### Литература

1. Seabra A.B. Nitric oxide donors: novel biomedical applications and perspectives / Academic Press, 2017.
2. Lee S.Y., Kim C.Y., Nam T.G. Ruthenium complexes as anticancer agents: A brief history and perspectives // Drug Des. Devel. Ther. 2020. Vol. 14. P. 5375–5392.
3. Stolyarova E.D., Mikhailov A.A., Ulantikov A.A., Eremina J.A., Klyushova L.S., Kuratieva N.V., Nadolinny V.A., Kostin G.A. Blue-to-red light triggered nitric oxide release in cytotoxic/cytostatic ruthenium nitrosyl complexes bearing biomimetic ligands // J. Photochem. Photobiol. A. 2021. Vol. 421. P. 113520.
4. Barabas K., Milner R., Lurie D., Adin C. Cisplatin: a review of toxicities and therapeutic applications // Vet. Comp. Oncol. 2008. Vol. 6. P. 1–18.





## Discovery of selectively cytotoxic inorganic nanomaterial using machine learning reinforced genetic algorithm on normal and cancerous cell lines

*Jyakhwo S., Serov N.*

*1st year PhD student*

*ITMO University, Saint Petersburg, Russian Federation*

*E-mail: [jyakhwo@scamt-itmo.ru](mailto:jyakhwo@scamt-itmo.ru)*

The characteristic properties of metal and metal oxide nanoparticles (NPs) such as surface properties, shape diversity, surface charge, dissolution rate, and controlled release of metal ion contribute to their toxicity and researchers are investigating these features as well as biochemical properties of cell such as type of cell, composition and permeability of cell membrane, metabolic activity, protein expression, and antioxidant defense mechanism to assess the cytotoxic activity of NPs on different normal and cancerous cell lines [1-2].

While nanoparticles are potential anti-cancer agents, they lack selectivity and mainly used for drug delivery. Additional functionalities for these NPs are often introduced through chemical modifications. Nevertheless, such modifications can significantly increase the complexity of the system, making clinical application more difficult, and can also result in unpredictable changes in behavior within living organisms that may alter the therapeutic effects of the delivered drug molecules [3].

For many years, assessment of toxicity and selectivity of nanomaterials have been conducted in vitro and in vivo models. However, the process is complex, time consuming and expensive due to heterogeneity of nanomaterials. Furthermore, the lack of a standard protocol for comparing toxicity results makes it difficult to draw definitive conclusions [4].

In this study, for the first time, an advanced and fully automated computational screening platform to identify selectively cytotoxic inorganic nanomaterials was developed. To demonstrate the effectiveness of this approach, a light gradient boosting machine (LGBM) learning regressor model was used to quantitatively predict the cytotoxicity of nanomaterials with a high degree of predictive accuracy ( $Q_2 = 0.795$ ). In order to efficiently evaluate a vast number of candidate nanomaterials and determine the most effective and selective options, LGBM learning regressor model is integrated with a genetic algorithm (GA), which emulates the natural process of evolution. Using ML reinforced GA, selectively cytotoxic inorganic NMs were identified, and Ag NP (with main parameters; concentration = 64  $\mu\text{g/ml}$ , reaction time = 24 hrs, hydrodynamic diameter = 203.85nm and zeta potential =  $-7.28$  mV) showed the highest selectivity with 56.96 % toxicity on cancerous HepG2 cell line and 14.82 % toxicity on hepatocytes.

Our approach not only enables the identification of highly selective cytotoxic nanomaterials based on relatively non-selective examples, but also has the potential to be extended to a significantly larger chemical space of nanomaterials and living entities, for which viability can be defined.

### Reference

1. Baig N., Kammakakam I., Falath W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges // *Mater. Adv.* 2021. Vol. 2. P. 1821–1871.
2. Manuja A., Kumar B., Kumar R., Chhabra D., Ghosh M., Manuja M., Brar B., Pal Y., Tripathi B.N., Prasad M. Metal/metal oxide nanoparticles: Toxicity concerns associated with their physical state and remediation for biomedical applications // *Toxicol. Rep.* 2021. Vol. 8. P. 1970–1978.
3. Wen H., Jung H., Li X. Drug delivery approaches in addressing clinical pharmacology-related issues: Opportunities and challenges. // *AAPS J.* 2015. Vol. 17. P. 1327–1340.
4. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. // *Arab. J. Chem.* 2019. Vol. 12. P. 908–931.





## ПОДСЕКЦИЯ

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- синтез органических и металлоорганических соединений;
- синтез координационных соединений, если работа содержит синтез органического лиганда;
- изучение физиологической активности новых органических / металлоорганических / координационных соединений, в случае если это является дополнением к синтезу данных соединений;
- физико-химические исследования органических соединений, например, с использованием спектроскопии ЯМР или масс-спектрометрии;
- молекулярный докинг.

### Жюри:

Белоглазкина Елена Кимовна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Дубинина Татьяна Валентиновна, *к.х.н., в.н.с. (секретарь)*

Аверина Елена Борисовна, *д.х.н., доц.*

Аверин Алексей Дмитриевич, *д.х.н., в.н.с.*

Ивченко Павел Васильевич, *д.х.н., в.н.с.*

Антипин Роман Львович, *к.х.н., доц.*

Латышев Геннадий Владимирович, *к.х.н., в.н.с.*

Сазонов Пётр Кириллович, *к.х.н., доц.*

Седенкова Ксения Николаевна, *к.х.н., в.н.с.*

Лавров Мстислав Игоревич, *к.х.н., с.н.с.*

Котовщиков Юрий Николаевич, *к.х.н., с.н.с.*

Левицкий Олег Александрович, *к.х.н., доц.*

Абель Антон Сергеевич, *к.х.н., асс.*



**Производные пирокатехина как лиганды для редокс-активных комплексов меди****Абрамович М.С.,<sup>1</sup> Заикина П.В.,<sup>1</sup> Воронцова А.А.<sup>2</sup>**

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, РоссияE-mail: [mabramovich98@gmail.com](mailto:mabramovich98@gmail.com)

Одной из ведущих причин смертности в мире являются онкологические заболевания. Используемые в настоящее время химиотерапевтические препараты на основе соединений платины, такие как цисплатин и оксалиплатин, имеют ряд серьезных побочных эффектов. Поэтому актуальной задачей является поиск новых противораковых препаратов.

Альтернативой соединений платины могут быть комплексы меди, ввиду их высокой цитотоксичности, сопряженной с их накоплением в раковых клетках. Основным механизмом токсичности меди является генерация активных форм кислорода (АФК). Координация редокс-активных лигандов, например, производных пирокатехина, в теории должно повысить генерацию АФК.

Целью данной работы стал синтез лигандов на основе пирокатехинов для координационных соединений меди, способных к генерации активных форм кислорода. В качестве объектов исследования были выбраны соединения, содержащими в своей структуре редокс-активный фрагмент пирокатехина и фрагмент 2-пиридинилбензотиазола, который обеспечивает стабильность комплексов меди.

В рамках данной работы было предложено 2 структурных типа лигандов. Для синтеза целевых соединений были получены замещенные бензотиазолы, содержащие тройную связь или азидную группу, путем алкилирования гидроксизамещенного 2-пиридинилбензотиазола пропаргилбромидом или дибромгексаном с последующим замещением атома брома азидом натрия. Производное пирокатехина, содержащее тройную связь, было получено исходя из 1,2-диметоксибензола путем йодирования с последующей реакцией кросс-сочетания; для синтеза соединения, содержащего фрагмент пирокатехина и азидную группу, было предложено несколько путей синтеза. Сшивка структурных фрагментов проводилась с помощью click-реакции. Очистка полученных целевых лигандов проводилась методом препаративной хроматографии; состав и строение соединений доказаны по совокупности методов МСВР, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии.

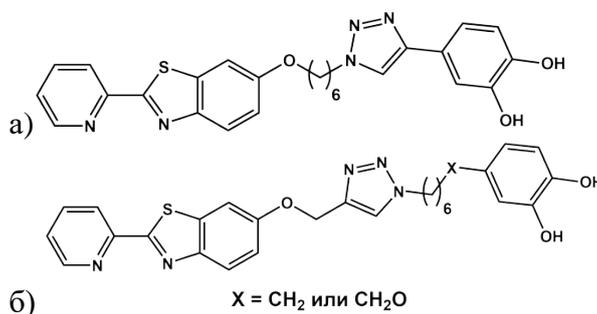


Рис. 1. Структура лигандов: а) 1 структурного типа, б) 2 структурного типа

Таким образом, в результате проведенной работы был синтезирован ряд новых лигандов производных пирокатехина – прекурсоров для комплексов меди, обладающих редоксактивностью.

**Комплексы 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов с нитратами лантаноидов***Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.**Аспирант, 3 год обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [nane.avakyan@mail.ru](mailto:nane.avakyan@mail.ru)*

Ранее нами был разработан эффективный подход к синтезу первых фторсодержащих фенантролиндиамидов (**L**, рис. 1) [1]. В настоящей работе нами получены комплексные соединения **L** с нитратами лантаноидов (Ln) и изучены их структурные особенности.

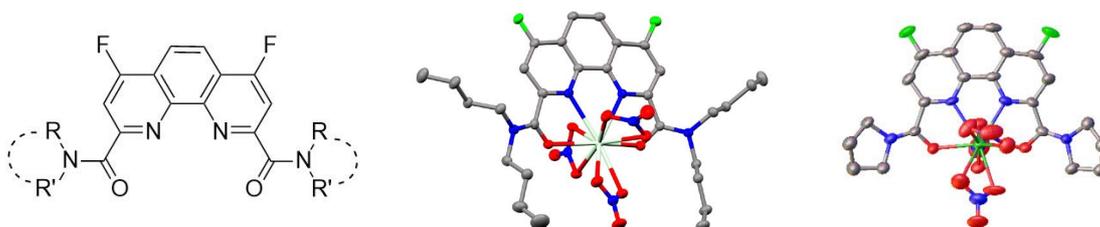


Рис. 1. Общая формула 4,7-дифторфенантролиндиамидов и пример комплекса с Ln

В зависимости от структуры заместителей в амидных фрагментах **L**, а также величины ионного радиуса выбранного Ln координационное число и способ координации центрального атома металла могут существенно изменяться.

В случае **L** с  $R=R'=n\text{-Bu}$  мы наблюдали эффект лантаноидного сжатия. Так, комплексные соединения с нитратами La, Nd, Eu, Gd изоструктурны, и координационное число металла равно 10. В случае нитрата Lu координационное число металла равно 9, при этом одна нитрато-группа вытесняется из внутренней координационной сферы более компактной молекулой воды.

В случае комплексов **L** с пирролидиндиамидными заместителями нами были выявлены интересные факты. Например, в комплексе с нитратом Lu координационное число атома металла достигает 10. В то же время в Lu-комплексах лигандов, содержащих в положениях 4 и 7 атомы H либо Cl координационное число металла равно 9.

Попытка получения комплекса стехиометрии **L**:Lu 2:1 привела к многоядерному оксо-комплексу, где мономеры связаны между собой через связь Lu-O (рис. 2, слева). В этом комплексе есть два независимых от симметрии иона металла, один в центре с координационным числом 8 и два на периферии с координационным числом 9.

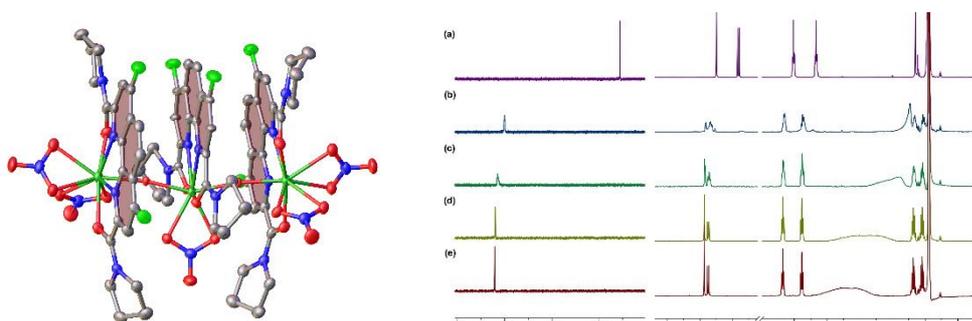


Рис. 2. Структура многоядерного оксо-комплекса и ЯМР титрование  $L:Lu^{3+}=1:0 \rightarrow 1:2$

С целью объяснения наблюдаемых фактов мы внимательно исследовали структуру комплексов как в твёрдом виде, так и в растворе. В частности, мы провели ЯМР титрование (рис. 2, справа), которое показало возможность образования комплексных соединений, отличающихся по стехиометрии от **L**:Ln 1:

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10067).*

**Литература**

[1] Avagyan, N.A. *et al.* First Example of Fluorinated Phenanthroline Diamides: Synthesis, Structural Study, and Complexation with Lanthanoids. *Molecules* 2022. Vol. 27. P. 4705

## Синтез арилзамещенного субфталоцианина бора, содержащего нестероидный противовоспалительный препарат диклофенак, и исследование его фотохимических свойств

Агранат А.С., Дубинина Т.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [alina.agranat@gmail.com](mailto:alina.agranat@gmail.com)

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является активно развивающимся направлением в терапии онкологических заболеваний. В основе метода лежит выработка активных форм кислорода под воздействием света веществами-фотосенсибилизаторами. Перспективными агентами для ФДТ являются субфталоцианины бора. Введение объемных аксиальных заместителей влияет на фотохимические свойства субфталоцианинов бора, увеличивает их растворимость и биодоступность, а использование биологически активных соединений в качестве лигандов позволяет создавать лекарства двойного действия (dual drug). Таким образом, в качестве аксиального лиганда выбран диклофенак, имеющий собственные мишени воздействия на опухолевые клетки и способный стать молекулой-вектором для проведения таргетной терапии. Присутствие НПВП в молекуле субфталоцианина может инициировать появление двойных фармакологических свойств у получаемых соединений.

На первой стадии синтеза осуществляется сборка субфталоцианинового макрокольца темплатным методом в присутствии трихлорида бора. Затем проводят реакцию нуклеофильного замещения по атому бора. Такое замещение проходит в достаточно мягких условиях. В качестве нуклеофила использовался диклофенак в виде кислоты, полученной по стандартной процедуре гидролиза натриевой соли. В качестве побочного продукта образуется ОН-замещенный субфталоцианин бора.

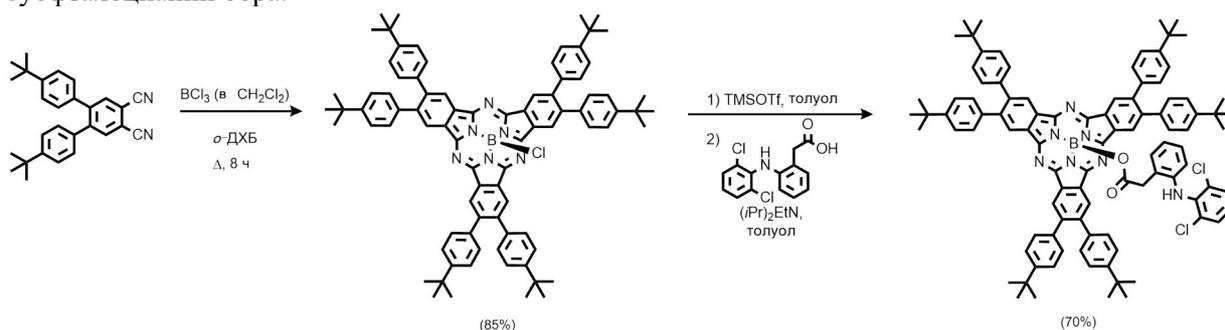


Схема 1. Схема синтеза целевого комплекса субфталоцианин-диклофенак.

Показано, что при замещении аксиального хлора на объемный диклофенак наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения с 589.5 нм до 584 нм.

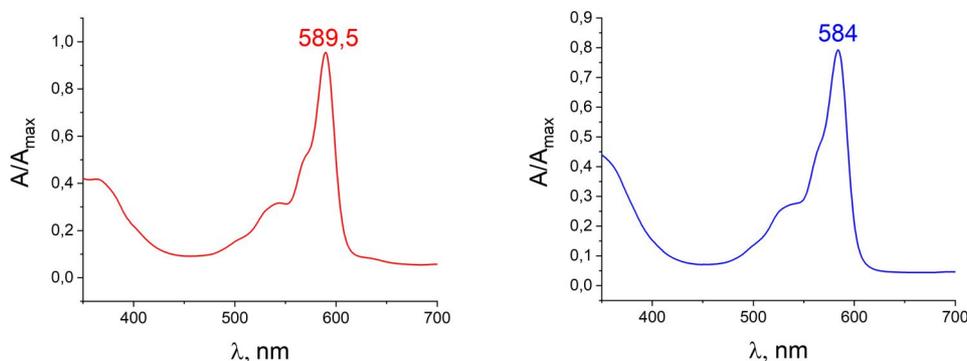


Рис. 1. Спектры поглощения незамещенного субфталоцианина и комплекса субфталоцианин-диклофенак (зарегистрированы в бензоле).

Для полученных соединений исследованы такие фотохимические свойства как квантовые выходы генерации синглетного кислорода и квантовые выходы флуоресценции, важные для веществ-тераностиков.

**Синтез новых аналогов убихинона из растительного сырья и их биологическая активность**  
**Адаева О.И.<sup>1</sup>, Куликова О.И.<sup>2</sup>, Демчук Д.В.<sup>1</sup>, Семенов В.В.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
 Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФБГНУ Научный центр неврологии, Москва, Россия*

*E-mail: [aoi.chem@mail.ru](mailto:aoi.chem@mail.ru)*

Окислительный стресс – это важный патологический процесс, участвующий в развитии многих заболеваний. Свободнорадикальное повреждение клеток может приводить к развитию опухолей, нейродегенерации, сердечно-сосудистых заболеваний, атеросклероза. Нами был разработан и осуществлен синтез новых аналогов убихинона – основного компонента антиоксидантной защиты организма. Первичным сырьем в синтезе являлся апиол – доступный полиалкоксоаллилбезол, выделяемый из эфирного масла петрушки [1]. На основе апиола был получен гидроксиальдегид **1**, действием на **1** реагентом Виттига синтезирован природный кумарин **2** [2], окисление **2**  $Pb(OAc)_4$  привело к дигидроксикумарину **3**, гидрирование которого дало лактон **4**.

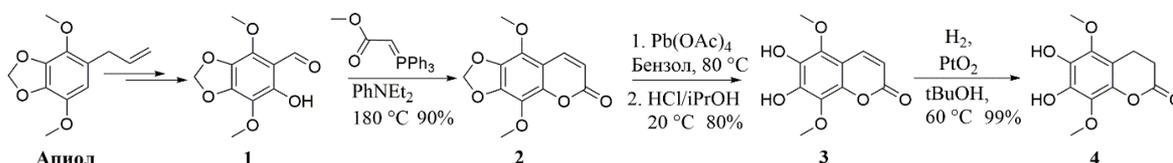


Схема 1. Синтез ключевого лактона **4**

В результате раскрытия **4** различными биологически активными аминами с последующим окислением промежуточных гидрохинонов кислородом воздуха был синтезирован ряд бифункциональных аналогов убихинона **5a-d**.

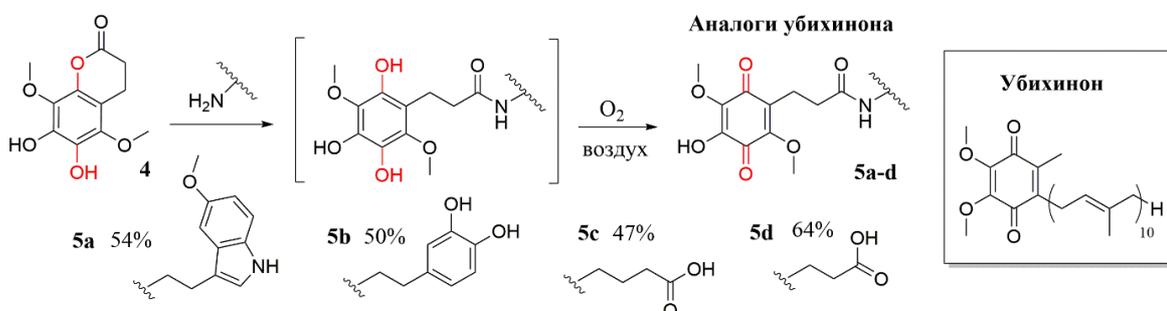


Схема 2. Синтез новых аналогов убихинона **5a-d**

Проведена оценка антиоксидантной активности и токсичности соединений **5a-d**. Показано, что наибольшей активностью обладает соединение **5b**. Оценка токсичности показала, что все соединения обладают низкой токсичностью для нейрональной клеточной культуры. Изучается способность **5a-d** проходить через гематоэнцефалический барьер и транспортировать соответствующие амины в мозг.

### Литература

1. Semenov V.V., Kiselyov A.S., et.al. Synthesis of antimetabolic polyalkoxyphenyl derivatives of combretastatin using plant allylpolyalkoxybenzenes // J Nat Prod. 2010. Vol. 73. P. 1796-1802.
2. Maes D., Vervisch S., et.al. Synthesis and structural revision of naturally occurring ayapin derivatives // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. P. 2505-2511.

**1-Арил-3-нитро- и -3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны: синтез и строение****Адюков И.С.,<sup>1</sup> Пелипо В.В.,<sup>1</sup> Литвинов И.А.,<sup>2</sup> Макаренко С.В.<sup>1</sup>**

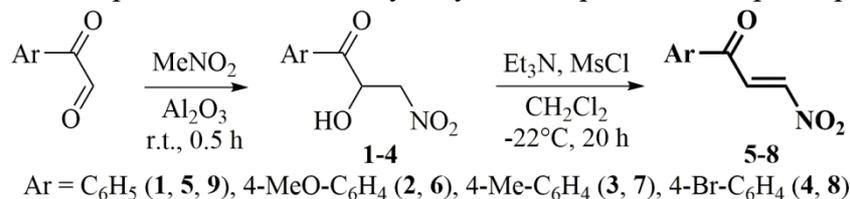
Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, кафедра органической химии, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, РоссияE-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

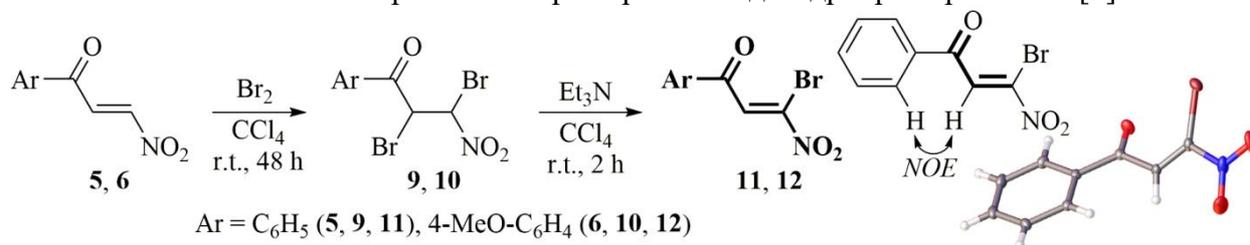
1-Арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны (арил-β-нитровинилкетоны) [1] – хорошо известные представители класса β-функционализированных нитроалкенов, которые зарекомендовали себя высоко активными соединениями в реакциях с нуклеофильными реагентами [2], однако, оказались весьма труднодоступными субстратами.

Первый представитель их аналогов, содержащий в *гем*-положении к нитрогруппе атом брома – 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он обладает еще большими синтетическим потенциалом за счет возможности элиминирования HBr от первоначально образующихся аддуктов Михаэля [3].

В отличие от ранее предложенного многостадийного метода синтеза [1] нами осуществлен синтез арил-β-нитровинилкетонов **5-8**, включающий в себя конденсацию арилглиокселей с нитрометаном и последующую дегидратацию нитроспиртов **1-4**.

Схема 1. Синтез 1-арил-3-нитропроп-2-ен-1-онов **5-8**

Представители 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **11**, **12** получены нами в соответствии с известной стратегией «бромирование–дегидробромирование» [3].

Схема 2. Синтез и строение 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **11**, **12**

Строение полученных арил-β-нитровинилкетонов **5-8** и их бромсодержащих аналогов **11**, **12** подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК. На основании эксперимента <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY установлена *s-цис*-конфигурация C=C и C=O связей в молекуле 1-арил-3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-она **11**, **12**, что также подтверждено результатом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № VRFY-2023-0003).

**Литература**

1. Рыбинская М.И., Рыбин Л.В., Несмеянов А.Н. Синтез арил-β-нитровинилкетонов и реакции этих соединений с нуклеофильными реагентами // Известия АН. СССР. Серия химическая. 1963. Вып. 5. С. 899-906.
2. Несмеянов А.Н., Рыбинская М.И., Рыбин Л.В. О взаимодействии арил-β-нитровинилкетонов с анилином // Известия АН. СССР. Серия химическая. 1965. Вып. 8. С. 1382-1388.
3. Садиков К.Д., Литовченко К.М., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. Метод синтеза 2-бензоил-1-бром-1-нитроэтена // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 8. С. 1266-1267.







## Синтез и комплексообразующие свойства краунсодержащих непредельных соединений

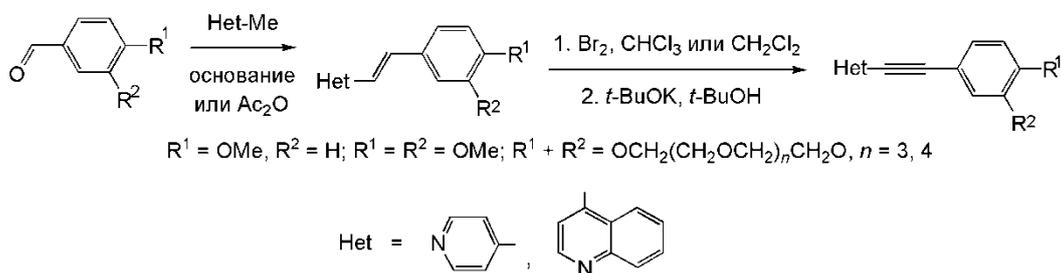
Александрова Н. А.

Младший научный сотрудник

Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: [11aha11@rambler.ru](mailto:11aha11@rambler.ru)

Краунсодержащие и метоксипроизводные гетарилфенилэтиленов получены конденсацией метилгетероциклов с бензальдегидами в присутствии основания. Разработан новый метод синтеза 18-краун-6-содержащего стирилпиридина конденсацией реагентов в среде уксусного ангидрида [1]. Мы разработали также простой и эффективный синтез краунсодержащих и метоксипроизводных гетарилфенилацетиленов рядов 4-пиридина и 4-хинолина. Целевые соединения получены последовательными реакциями бромирования–дегидробромирования соответствующих гетарилфенилэтиленов [2].



Комплексообразование стирилгетероциклов и пиридилфенилацетиленов с кавитандами –  $\beta$ -циклодекстринами, кукурбит[7]урилом и катионами металлов исследовали методами электронной и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии в водно-органических смесях. Были изучены спектральные свойства и определена устойчивость образующихся комплексов. Для комплексов включения типа «гость–хозяин» с кавитандами установлено псевдоротацанное строение [3].

### Литература

1. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Н. А. Александрова, С. П. Громов *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 2459-2472.
2. А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, Н. А. Александрова, С. К. Сазонов, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 146-155.
3. Л. С. Атабекян, Н. А. Александрова, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, С. П. Громов, А. К. Чибисов *Химия высоких энергий*, 2017, 51, 204-209.

Работа выполнена при финансовой поддержке Центра фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.



## Каликсарены с асимметричным расположением функциональных групп на верхнем ободе

Алексеев И.С.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Развитие современной органической химии и, в частности, синтез новых фармацевтических субстанций, требует создания все более совершенных способов получения энантимерно чистых соединений. Как при поиске эффективных способов разделения рацемических смесей, так и при развитии новых методов асимметрического синтеза чрезвычайно перспективным является использование полифункциональных хиральных макроциклов, в частности, каликсаренов. К настоящему времени опубликованы многочисленные примеры использования молекулярных платформ каликсаренов при создании хиральных органокатализаторов и лигандов для стереоселективного металлокомплексного катализа, а также в качестве энантиоселективных молекул-«хозяев» для распознавания и разделения хиральных молекул.

В подавляющем большинстве случаев хиральные каликсарены получают введением в макроциклы заместителей, содержащих асимметрический атом углерода. Однако такой подход не позволяет в полной мере использовать структурные возможности каликсареновых макроциклов для создания тесного асимметрического окружения для молекул-«гостей». Особенности строения каликсареновых каркасов позволяют получать производные, обладающие «внутренней» (inherent) хиральностью, которая обусловлена различиями в структурах нескольких ароматических фрагментов макроцикла и не связана с присутствием в них асимметрических атомов.

В настоящей работе исследована возможность получения каликс[4]аренов, обладающих внутренней хиральностью, путем закрепления на верхнем ободе макроцикла заместителей по крайней мере трех типов при их контролируемом взаимном расположении (рис. 1). Важной особенностью разрабатываемых соединений является наличие в их структурах функциональных групп (например, азидных и аминогрупп), модифицируемых в ортогональных реакциях, что, как ожидается, позволит использовать такие каликсарены в качестве основы для получения широкого спектра энантимерно чистых хиральных молекул-«хозяев».

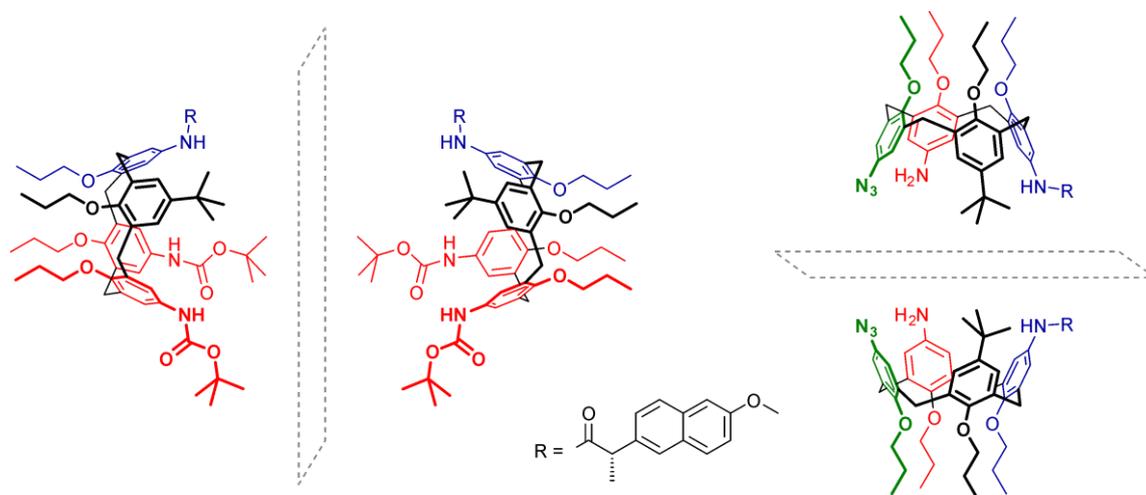


Рис. 1. Примеры синтезированных каликсаренов (в формах диастереомерных амидов), обладающих внутренней хиральностью.



## Галогенпроизводные малеинового ангидрида в реакции с 3-фурилаллиламилинами

Алексеева К.А., Федосеева М.А., Меньшикова Д.И.

Аспирант, 3 год обучения

Российский университет Дружбы народов, Факультет Физико-Математических и  
Естественных наук, Москва, Россия

E-mail: ka\_alekseeva@mail.ru

Взаимодействие малеинового ангидрида с 3-фурилаллиламилинами **1** представляет собой каскад реакций ацилирование / [4+2] циклоприсоединение / ароматизация и приводит к формированию фууроизоиндола типа **2** [1]. Введение в реакцию бромзамещённого малеинового ангидрида всегда сопровождается элиминированием HBr и переносом ароматической системы в циклогексановое кольцо (изоиндолы **3** и **7**) [2]. Использование дигалогензамещённого малеинового ангидрида дополняет каскад превращений реакциями декарбоксилирования и дегидрогалогенирования с образованием 4-галогенфууроизоиндолов типа **4** и **5**.

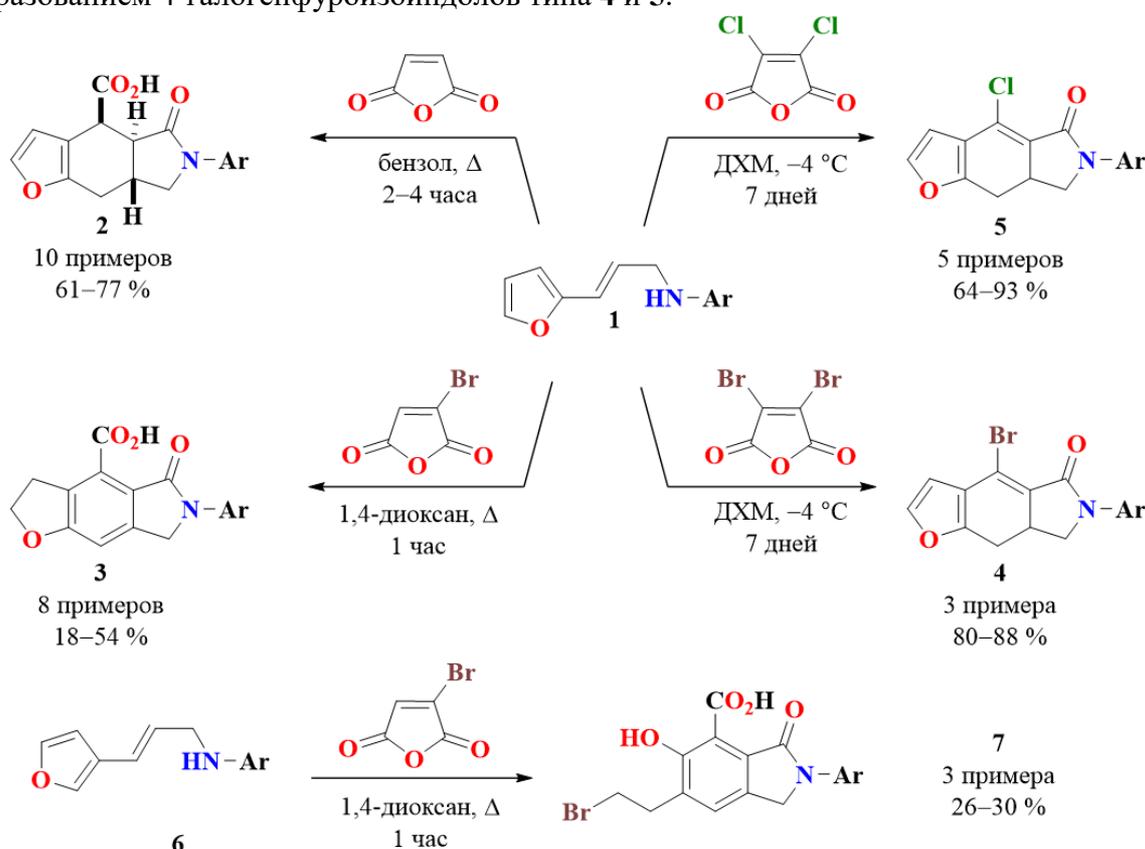


Схема 1. Изоиндолы, образующиеся при взаимодействии 3-фурилаллиламинов с малеиновым ангидридом и его галогенпроизводными

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №23-43-10024).

### Литература

- Zubkov F.I., Zaytsev V.P., Mertsalov D.F., Nikitina E.V., Horak Y.I., Lytvyn R.Z., Homza Y.V., Obushak M.D., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Varlamov A.V. Easy construction of furo[2,3-*f*]isoindole core by the IMDAV reaction between 3-(furyl)allylamines and  $\alpha,\beta$ -unsaturated acid anhydrides // *Tetrahedron*. 2016. Vol. 72. P. 2239-2253.
- Alekseeva K.A., Kvyatkovskaya E.A., Nikitina E.V., Zaytsev V.P., Eroshkina S.M., Shikhaliev K.S., Truong H.H., Khrustalev V.N., Zubkov F.I. Transposition of Aromaticity from a Furan to a Cyclohexane Ring in Furoisoindoles During the Interaction of 3-(Furyl)allylamines with Bromomaleic Anhydride // *Synlett*. 2020. Vol. 31. P. 255-260.



## Идентификация продуктов реакции восстановления пиразоло[1,5-а]пиримидинов с помощью ЯМР спектроскопии

Аль Мустафа А., Новикова Д.С., Трибулович В.Г.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: ammar.almus@hotmail.com

На сегодняшний день известно большое количество реакций, позволяющих получить новые структуры для пополнения химического пространства. Несмотря на это, направленный синтез остается одной из наиболее актуальных и сложных задач в рамках медицинской химии. В ходе разработки метода синтеза карбальдегидов пиразолопиримидинов, которые представляют собой билдинг-блоки для конструирования ингибиторов АМФ-активируемой протеинкиназы, мы осуществили реакцию восстановления этилового эфира пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты боргидридом натрия. Вместо ожидаемого восстановления сложноэфирной группы, мы наблюдали восстановление пиримидинового кольца при сохранении сложноэфирной группы в неизменном виде (Рис. 1).

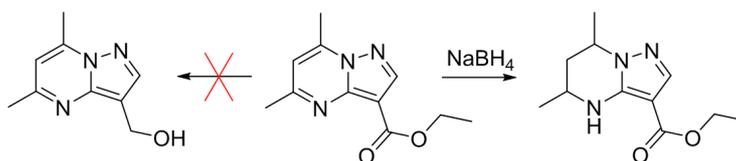


Рис. 1. Направление реакции при восстановлении боргидридом натрия

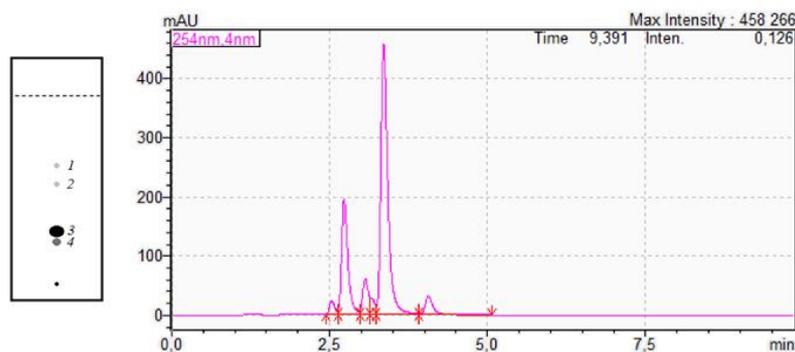


Рис. 2. Анализ продуктов реакции восстановления методом ТСХ и ВЭЖХ

Действительно, селективное восстановление пиримидинового ядра при использовании боргидрида натрия ранее было отмечено в литературе. В случае восстановления 5,7-замещенных пиразолопиримидинов, постулировалось регеоселективное протекание реакции восстановления с образованием только одной пары энантиомеров (*цис*-продуктов) [1]. Однако, мы наблюдали воспроизводимое образование смеси продуктов (Рис. 2). В дальнейшем мы выделили и идентифицировали продукты реакции с использованием ЯМР спектроскопии, в том числе двумерных корреляционных экспериментов. По результатам проведенной работы было показано образование не только существенного количества *транс*-изомера, но и продуктов неполного восстановления определенной конфигурации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00296.

### Литература

1. Dalinger I.L., Vatsadse I.A., Shevelev S.A., Ivachtchenko A.V. Liquid-phase synthesis of combinatorial libraries based on 7-trifluoromethyl-substituted pyrazolo[1,5-a]pyrimidine scaffold // J. Comb. Chem. 2005. Vol. 7. P. 236-245.

**Синтез новых 1,3-тиазолов по Ганчу из  $\gamma$ -бромацетоацетанилида****Амирханян А.А.**

Аспирант, 1 год обучения

Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,  
Краснодар, РоссияE-mail: [amirkhanyan-artem@bk.ru](mailto:amirkhanyan-artem@bk.ru)

Известно, что производные 1,3-тиазола могут обладать широким спектром биологической активности. Среди производных тиазола с известной биологической активностью стоит упомянуть витамин В1, антимикробный препарат фталазол, пестициды тифлузамид и трициклазол. Пенициллины и их производные также могут рассматриваться как конденсированные производные тиазолидина.

Одним из основных способов получения производных 1,3-тиазола является синтез Ганча – взаимодействие  $\alpha$ -галогенкарбонильных соединений с тиоамидами, тиомочевинами и другими соединениями с фрагментом C(S)NH<sub>2</sub>.

В качестве тиоамидного компонента в синтезе Ганча может быть использована тиомочевина и ее N-замещенные аналоги [1], тиоацетамид [2]. Также весьма интересным с точки зрения дальнейшей функционализации представляется использование продуктов конденсации цианотиоацетамида с ароматическими альдегидами – 3-арил-2-цианопр-2-ентиоамидов [3].

Целью данной работы было получение ранее не описанных производных тиазола на основе  $\gamma$ -бромацетоацетанилида и тиосемикарбазонов, полученных из тиосемикарбазида и ароматических альдегидов.

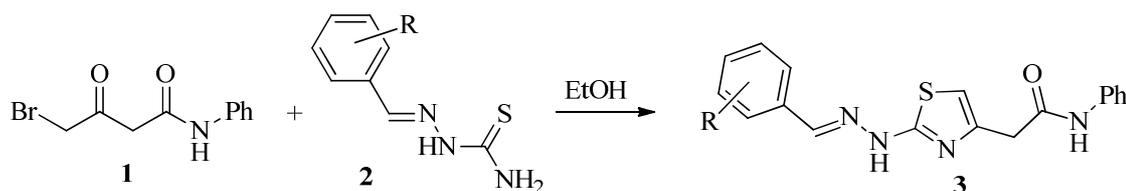


Схема 1. Синтез производных 1,3-тиазола на основе  $\gamma$ -бромацетоацетанилида и тиосемикарбазонов

Взаимодействие тиосемикарбазонов **2** с  $\gamma$ -бромацетоацетанилидом **1** в этиловом спирте приводит к образованию новых производных 1,3-тиазола **3**. Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Данные соединения интересны в качестве перспективных биологически активных веществ.

**Литература**

1. Madhura V., Revankar H. M., Kulkarni M. V. A new route for the synthesis of 4-arylacetamido-2-aminothiazoles and their biological evaluation // Zeitschrift für Naturforschung B. 2015. Vol. 70. P. 483-489.
2. Ali M. I., Abou-State M. A., Hassan N. M. Gamma-Bromo- and Gamma-Iodoacetoacetanilides // Journal of Chemical and Engineering Data. 1972. Vol. 1. P. 106-108.
3. Hussain S. M., El-Reedy A. M., El-Sharabasy S. A. Reactions with  $\alpha$ -thiocarbamoylcinnamionitriles: Synthesis of pyrazolo [1,5-a] pyrimidines // Tetrahedron. 1988. Vol. 44. P. 241-246.



## Новые реакции солей диарилиодония с C- и S- нуклеофилами

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

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [bugaenko@org.chem.msu.ru](mailto:bugaenko@org.chem.msu.ru)

В последние годы соли диарилиодония нашли широкое применение как мягкие, нетоксичные и селективные арилирующие реагенты в органическом синтезе. Они представляют эффективную альтернативу системе: арил(псевдо)галогенид – катализатор на основе переходного металла. Использование солей диарилиодония для арирования широкого спектра нуклеофильных агентов лишено недостатков, характерных для аналогичных реакций с использованием катализаторов на основе переходных металлов, а именно: необходимости очистки от микропримесей металлов, сложности получения стерически нагруженных, а также галогензамещенных продуктов.

С использованием солей диарилиодония мы разработали новые подходы к созданию связи C-S и C-C, которые отличаются высокой селективностью и позволяют получать синтетически важные продукты в мягких условиях без использования катализаторов на основе дорогостоящих металлов.

Арирование алкилксантогенатов калия, выступающих в качестве S-нуклеофилов, позволило получить широкий спектр различных O-алкил S-арилксантогенатов, представляющих собой суррогаты арилтиололов, что позволяет использовать их для синтеза сераорганических соединений и обуславливает их практическую значимость [1]. Также нами был разработан новый подход арирования диэтилового эфира N-ацетиламалоновой кислоты с помощью солей диарилиодония. До этого получение такого типа соединений было возможно только с использованием катализаторов на основе палладия и меди. Полученные продукты представляют собой ценные органические соединения, так как являются синтетическими предшественниками  $\alpha$ -арил аминокислот различного строения.

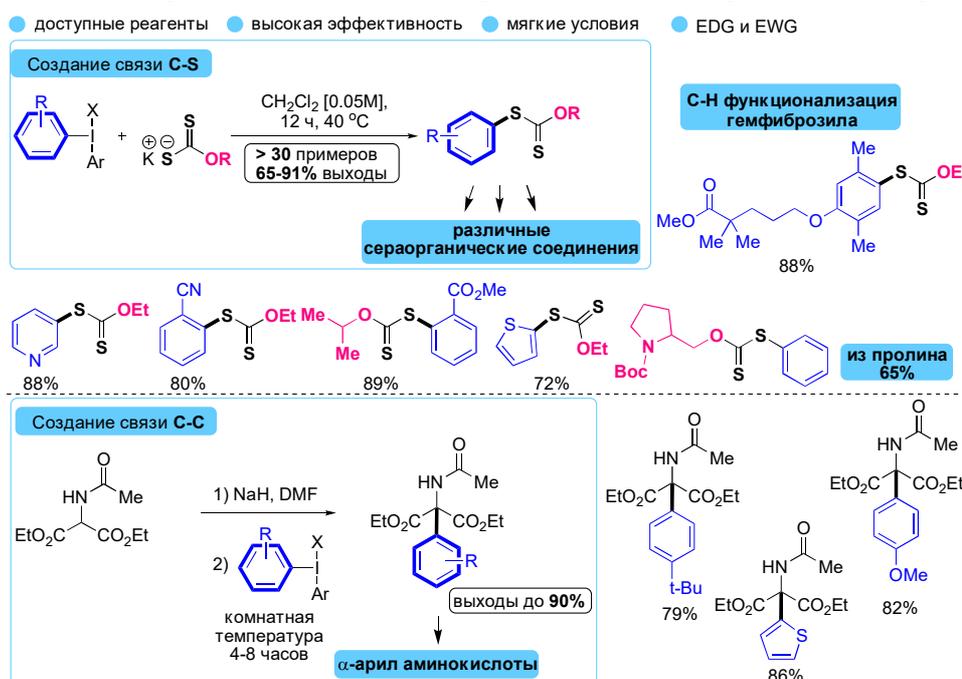


Схема 1. Использование солей диарилиодония с S- и C-нуклеофилами  
Работы выполнены при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-00104)



**Реакция Дильса-Альдера бис-фуриланилинов с электронодефицитными алкинами**
**Аннадурдыева С., Буркин Г.М., Зайцев В.П., Зубков Ф.И.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, факультет ФМиЕН, Москва, Россия

 E-mail: [sel.annadurdyeva@gmail.com](mailto:sel.annadurdyeva@gmail.com)

Настоящее сообщение является продолжением исследований в области двойного [4+2] циклоприсоединения в бис-фуранах, в которых изучались *O,N,S*-дифурфурил производные в реакции с электронодефицитными алкинами в условиях кинетического и термодинамического контроля [1,2]. В данной работе в качестве бис-диенов использовались менее реакционноспособные фурилфурфуриланилины **2**. Коллективом авторов планировалось установить границы применимости реакции тандемного циклоприсоединения к бис-фуриланилинам **2**, очертив круг возможных диенофилов и подобрать оптимальные условия для проведения реакции циклоприсоединения.

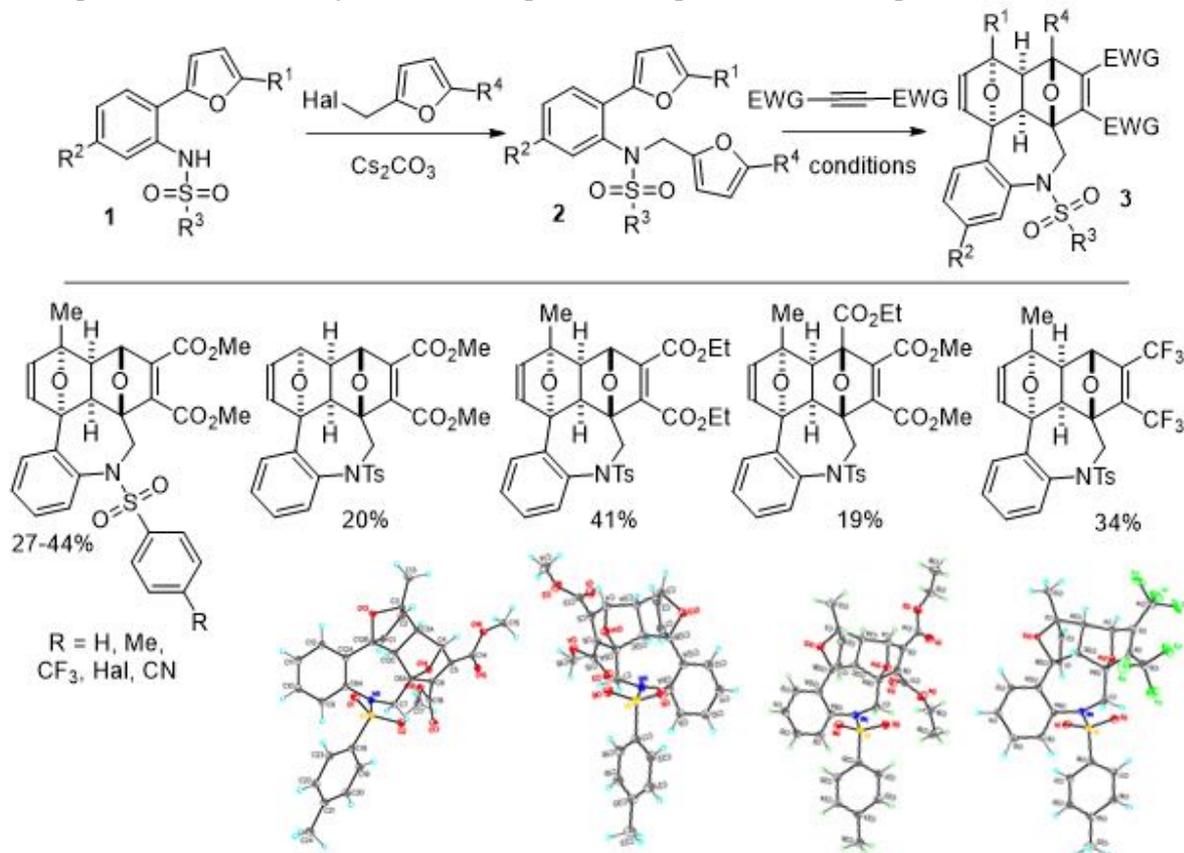


Схема 1. Схема двойного [4+2] циклоприсоединения электронодефицитных алкинов к бис-фуранам **2**

Механизм взаимодействия бис-фуранов **2** с алкинами совпадает с данными опубликованными ранее [1,2] и приводит к образованию аддуктов **3** по типу домино, но отличается взаимным *транс*-расположением эпоксидных фрагментов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-10024).

**Литература**

1. Borisova K., Zubkov F., Nikitina E., Novikov R., Khrustalev V., Dorovatovskii P., Zubavichus Y., Kuznetsov M., Zaytsev V., Varlamov A. Diels-Alder Reaction between Hexafluoro-2-butyne and Bis-furyl Dienes: Kinetic versus Thermodynamic Control // Chem Commun. 2018. Vol. 54. P. 2850-2853.
2. Borisova K.K., Kvyatkovskaya E.A., Nikitina E.V., Aysin R.R., Novikov R.A., Zubkov F.I. Classical Example of Total Kinetic and Thermodynamic Control: The Diels-Alder Reaction between DMAD and Bis-furyl Dienes // J Org Chem. 2018. Vol. 83. P. 4840-4850.

## Структура и свойства гидразид-хелатных комплексов типа Ховейды-Груббса

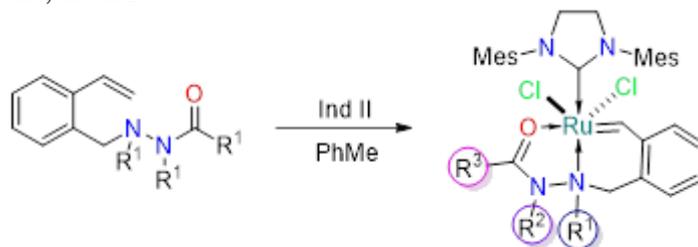
Антонова А.С.

Аспирант, 1 год обучения

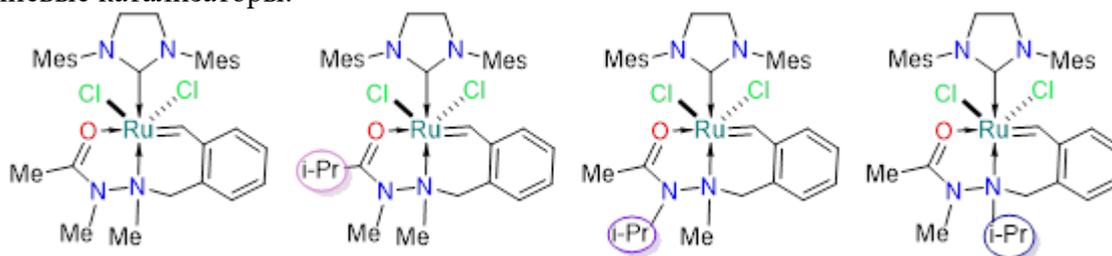
Российский университет дружбы народов,  
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [antonova\\_as@rudn.ru](mailto:antonova_as@rudn.ru)

Данная работа является продолжением исследования строения и свойств новых комплексов рутения, содержащих шестичленный хелатный цикл [1]. В этом исследовании описывается синтез гидразид-хелатных комплексов типа Ховейды-Груббса второго поколения с различными заместителями. Для получения комплексов необходимы соответствующие бензилиденовые лиганды, которые имеют различные по стерической нагрузке заместители  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$ .



В результате работы были получены необходимые гидразид-содержащие лиганды и рутениевые катализаторы.



Отличительной чертой полученных комплексов является повышенная устойчивость при выделении и использовании в реакциях метатезиса без инертной атмосферы.

Данная работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №22-23-00490).

### Литература

1. Kumandin, P. A.; Antonova, A. S.; Alekseeva, K. A.; Nikitina, E. V.; Novikov, R. A.; Vasilyev, K. A.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; Polyanskii, K. B.; Zubkov, F. I. Influence of the N→Ru Coordinate Bond Length on the Activity of New Types of Hoveyda-Grubbs Olefin Metathesis Catalysts Containing a Six-Membered Chelate Ring Possessing a Ruthenium–Nitrogen Bond. *Organometallics* 2020, 39 (24), 4599–4607.



## Реакция аннелирования алкилнитронатов и винилдiazоацетатов для синтеза новых производных 1,2-оксазинов

Антонова Ю. А.,<sup>1,2</sup> Таболин А.А.<sup>1</sup>

Студент, 6 курс специалитета

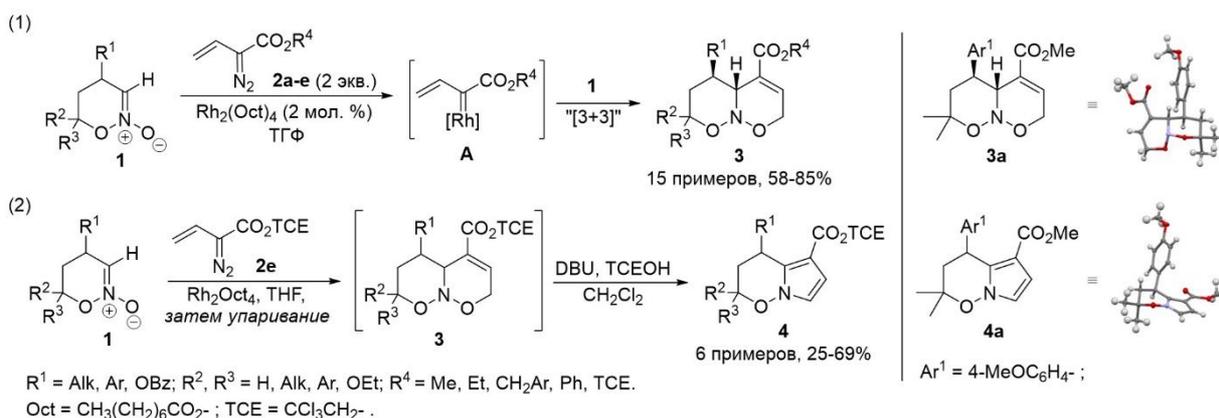
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [julantonova24@gmail.com](mailto:julantonova24@gmail.com)

Разработка новых методов получения различных гетероциклических систем, содержащих атомы азота и кислорода в соседних положениях, является важным направлением в синтетической органической химии. В свою очередь, реакции циклоприсоединения с участием разнообразных гетероатомных диполей позволяют осуществлять эффективную сборку желаемых структур. Данная работа посвящена исследованию реакции аннелирования алкилнитронатов и винилдiazоацетатов для синтеза новых производных 1,2-оксазинов.

Хорошо изучено участие алкилнитронатов **1** (Схема 1, (1)) в роли 1,3-диполей в реакции [3+2]-циклоприсоединения. Перспективным является сочетание нитронатов с другими 1,3-диполями и их эквивалентами, приводящее к продуктам, содержащим аннелированный шестичленный цикл. Известно, что под действием солей переходных металлов, в частности Rh(II), винилдiazосоединения **2** способны образовывать винилкарбеноиды **A** (Схема 1, (1)). Обнаружено, что реакция винилкарбеноидов **A** с алкилнитронатами **1** приводит к образованию продуктов аннелирования – шестичленным нитрозоацеталам **3**, содержащим реакционноспособный фрагмент O–N–O и активированную двойную связь. Проведена оптимизация условий реакции и установлено влияние сложноэфирной группы винилдiazосоединения **2** на эффективность превращения. В реакцию удалось вовлечь ряд алкилнитронатов **1**, содержащих различные алкильные и арильные заместители, а также защищенные гидроксильные группы. Получена серия циклоаддуктов **3** в виде единственных диастереомеров, структура нитрозоацетала **3a** подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.



### Схема 1. Синтез нитрозоацеталей **3** и пирроло[1,2-*b*][1,2]оксазинов **4**.

Обнаружено, что в основных условиях нитрозоацетали **3** претерпевают перегруппировку с отщеплением воды, приводящую к образованию *N*-алкоксипирролов **4** (Схема 1, (2)). Найдены оптимальные условия реакции и получена серия пирролооксазинов **4** из алкилнитронатов **1** в результате *one-pot* последовательности [3+3]-аннелирования/дегидратации. Структура продукта **4a** подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 21-73-10011).





## Синтез 1,3-оксазин-6-онов с помощью золото-катализируемой реакции 2*H*-азирин-2-карбоновых кислот с диазосоединениями

Антонычев Г.И., Титов Г.Д., Ростовский Н.В.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st075502@spbu.student.ru](mailto:st075502@spbu.student.ru)

Диазосоединения являются удобными прекурсорами для получения карбенов, которые, в свою очередь, способны образовывать илиды, а также вступать в реакции циклоприсоединения или внедрения. В данной работе была поставлена цель разработать новый метод получения 1,3-оксазин-6-онов с использованием диазосоединений и изучить их антибактериальную активность. Известно, что некоторые оксазины обладают биологической активностью, например, оксазиноновое ядро содержится в дискоипирроле А, который является ингибитором белка мембраны DDR2.<sup>[1]</sup>

На первом этапе работы был проведён синтез ряда азириноккарбоновых кислот **1** из изоксазолонов по схеме 1.

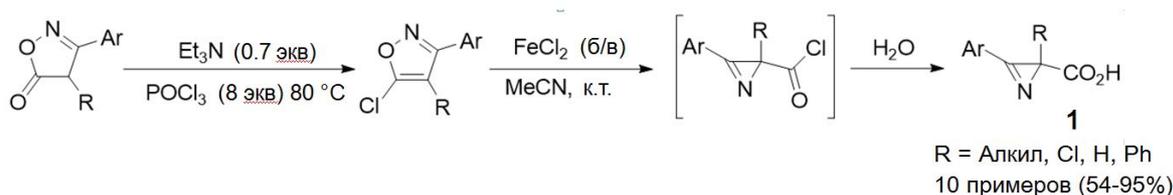


Схема 1. Синтез азириноккарбоновых кислот

Из полученных азириноккарбоновых кислот **1** и диазосоединений **2** в условиях катализа золотом (I) с хорошими выходами был получен ряд оксазинонов **3** по схеме 2.

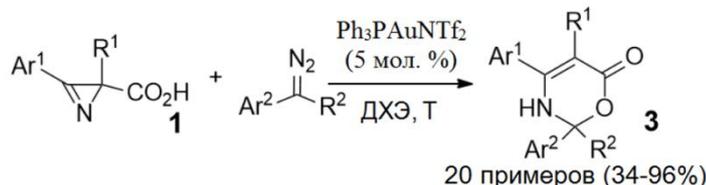


Схема 2. Синтез оксазинонов из азириноккарбоновых кислот и диазосоединений

Установлено, что некоторые из полученных оксазинонов **3** проявляют высокую антибактериальную активность в отношении бактерий группы ESCAPE.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10184 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магнитнорезонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

### Литература

1. Hu, Y.; Potts, M. B.; Colosimo, D.; Herrera-Herrera, M. L.; Legako, A. G.; Yousufuddin, M.; White, M. A.; MacMillan, J. B. Discoipyrroles A–D: Isolation, Structure Determination, and Synthesis of Potent Migration Inhibitors from *Bacillus hunanensis*. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13387–13392.



**Синтез соединений, сочетающих хроменоновый и димедонильный фрагменты****Арязова Е.М., Куренкова Д.Х.**

Соискатель

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени

Н.Г. Чернышевского,

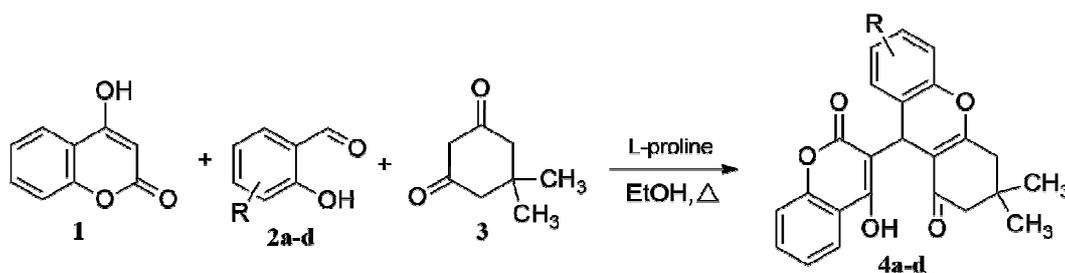
Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: [katerina285@yandex.ru](mailto:katerina285@yandex.ru)

Анализ данных современной литературы показывает, что соединения, включающие в свой состав 2*H*-хромен-2-оновый и 1,5-диоксофрагмент [1,2] представляют большой интерес для исследователей, ввиду возможности построения на их основе структур, совмещающих в себе две и более гетероциклические системы, каждая из которых может быть биологически активна, а также совместно обладать синергетическим эффектом, увеличивая полезные свойства каждого отдельного гетерофрагмента.

В литературе не описываются способы получения гибридных димедонилхроменонов, хотя актуальность исследования синтеза и реакционной способности очевидны.

В данной работе предложена методика синтеза хроменилксантенонов посредством трехкомпонентной *one-pot* реакции 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она, различных замещенных ортогидроксибензальдегидов и димедона в этаноле в присутствии L-пролина в качестве катализатора.

R= H (**a**); R= 3-OH (**b**); R= 4-OH (**c**); R= 5-Br (**d**);

Согласно теоретическим представлениям [3] на первом этапе L-пролин взаимодействует с альдегидом **2a-d**, образуя соединение, представляющее из себя промежуточный комплекс – основание Шиффа, который далее взаимодействует с димедоном **3**. Образовавшаяся структура, нуклеофильно атакуется оксосоединением **1**. При последующем отщеплении катализатора формируются новые соединения **4a-d**, содержащие тетрагидроксантеноновый фрагмент.

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC, HMBC спектроскопии.

**Литература**

1. Chang X., Zhang X., Chen Z.  $\text{FeCl}_3$  or  $\text{MeSO}_3\text{H}$ -promoted multicomponent reactions for facile synthesis of structurally diverse furan analogues // *Org. Biomol. Chem.* 2018. V. 16. №. 23. P. 4279-4287.
2. Zhang W.L., Yue S.N., Shen Y.M., Hu H.Y., Meng Q.-H., Wu H., Liu Y. Copper(II) bromide-catalyzed intramolecular decarboxylative functionalization to form  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$  bond for the synthesis of furo[3, 2-*c*]coumarins // *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 13. №. 12. P. 3602-3609.
3. Федотова О.В., Шкель А.А., Мажукина О.А., Пчелинцева Н.В. Химия 1,5-дикетонов. IV. Новые аспекты химии 1,5-диоксо соединений 2*H*-пиран-2-онового ряда // *ЖОрХ.* 2015. Т. 51. №. 1. С. 69-71.





## Новые $\pi$ -сопряженные системы на основе краун-содержащих 5-стирил-4-нитроизоксазолов: синтез и фотофизические свойства

Астахова Н. Е., Василенко Д. А., Аверина Е. Б.

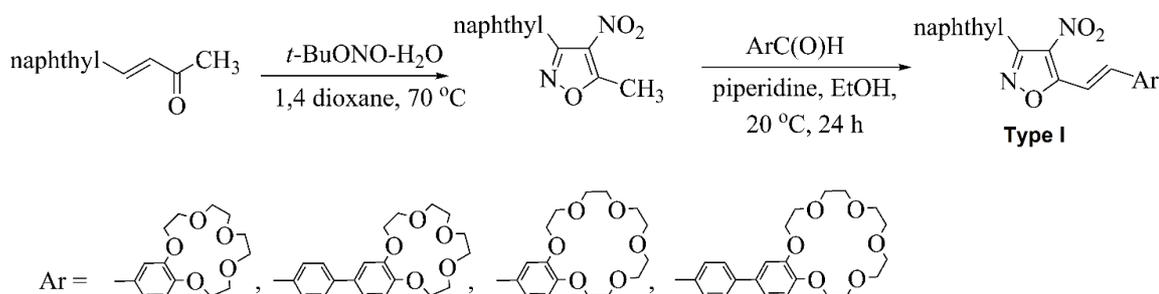
Аспирантка 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

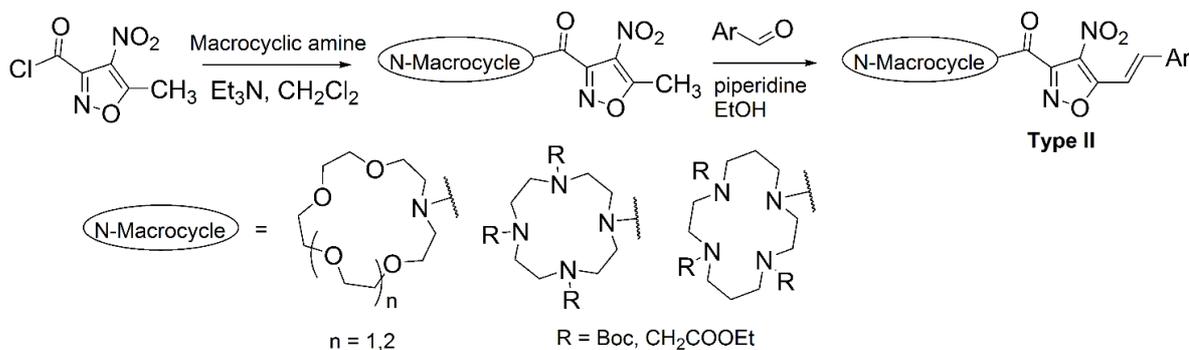
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nadezhda.astakhova@chemistry.msu.ru](mailto:nadezhda.astakhova@chemistry.msu.ru)

Ранее в нашей лаборатории был разработан общий препаративный метод синтеза 3-арил-4-нитроизоксазолов на основе новой реакции гетероциклизации арилзамещенных винилкетонов под действием *трет*-бутилнитрита в смеси растворителей диоксан-вода [1]. В данной работе 4-нитроизоксазолы использовались для получения двух типов новых  $\pi$ -сопряженных систем с флуоресцентными свойствами, содержащих макроциклический сенсорный фрагмент в положениях 3 или 5 изоксазольного цикла. Для получения 5-стирилизоксазолов I, содержащих краун-эфир в стирильном заместителе, 5-метил-4-нитроизоксазолы были введены в реакцию конденсации с соответствующими краунсодержащими ароматическими альдегидами.



Синтез 5-стирилизоксазолов II с *N*-макроциклическим фрагментом в положении 3 гетероцикла был осуществлен с использованием реакции ацилирования макроциклического амина хлорангидридом изоксазол-3-карбоновой кислоты и последующей конденсации амида с ароматическими альдегидами



Для  $\pi$ -сопряженных производных изоксазола I и II были определены фотофизические характеристики, проведен скрининг противораковой активности, а также изучены сенсорные свойства по отношению к катионам металлов. Были найдены перспективные структуры в ряду 5-стирилизоксазолов для дальнейших исследований.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-00058)

### Литература

Vasilenko D.A., Sadovnikov K.S., Sedenkova K.N., Kurova A.V., Grishin Y.K., Kuznetsova T.S., Rybakov V.B., Volkova Y.A., Averina E.B. *Synthesis*, **2020**, 52, 1398.





## Синтез амидов на основе смеси жирных кислот

*Атаева Д.Г.*

*Сотрудник*

*Туркменский Государственный университет имени Махтумкули*

*Ашхабад, Туркменистан*

*E-mail: [j.atayeva2017@gmail.com](mailto:j.atayeva2017@gmail.com)*

В настоящее время широкое развитие получили различные направления синтеза поверхностно-активных и биологически-активных веществ из продуктов растительного происхождения. В качестве пеностабилизаторов и пенообразователей широко используют амиды жирных кислот различных масел, в частности – моноэтаноламиды и диэтаноламиды [1].

В нашей стране несколько тысяч тонн жирных кислот образуются в качестве побочных продуктов в технологическом процессе по производству масла на различных предприятиях. Следовательно, эффективное использование этих фракций - жирных карбоновых кислот с различной структурой - имеет большое экономическое и экологическое значение.

В настоящей работе показаны возможности амидирования смеси жирных кислот, являющийся побочным продуктом технологического процесса в производстве хлопкового масла из семян хлопчатника. В качестве сырья для синтеза нового продукта в научной работе используются жирные кислоты и моноэтаноламин. Установлены научные методы и созданы оптимальные условия для получения амидированных продуктов фракции жирных карбоновых кислот [2].

Из известных методов получения этаноламидов жирных кислот наибольший интерес представляет метод прямого амидирования жирных кислот моноэтаноламином. Технология получения этаноламидов жирных кислот состоит из этерификации моноэтаноламином смеси жирных кислот, или этаноламидирование смеси жирных кислот. Разработанные технологии позволяют обеспечить высокий выход целевого продукта за практически приемлемый промежуток времени.

Побочные продукты такие как смесь жирных карбоновых кислот вырабатываемых в предприятиях, изготовляющие масло из семян хлопчатника, имеют в составе разные карбоновые кислоты непредельного строения. Процесс получения моноэтаноламидов заключается во взаимодействии смеси жирных кислот масел из семян хлопчатника с моноэтаноламином.. Был проведен мониторинг соотношений количеств реагентов в процессах получения этаноламидов и установлены технологические параметры такие как оптимальная температура, продолжительность реакции, непрерывное перемешивание (оборотов в минуту) и изменение концентрации. Все эти параметры могут быть подобраны только экспериментально.

Был проведен анализ и изучены некоторые свойства такие как кислотное и йодное числа полученных этаноламидов жирных кислот.

### Литература

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. -2-е изд., - Л.: Химия, 1981.
2. Ланге К.Р; под науч.ред. Л.П.Зайченко. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СП: Профессия, 2005.



## Новые триазолсодержащие аммониевые / имидазолиевые производные каликс[4]арена

Ахатова А.Э.,<sup>1</sup> Богданов И.М.,<sup>1</sup> Бурилов В.А.,<sup>1</sup> Гарипова Р.И.,<sup>1</sup> Миронова Д.А.,<sup>1</sup>  
Соловьева С.Е.,<sup>2</sup> Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>ИОФХ имени А.Е. Арбузова КазНЦ ФИЦ РАН, Казань, Россия

Email: [aliyaakhatova01@gmail.com](mailto:aliyaakhatova01@gmail.com)

Имидазолиевые / аммониевые производные каликс[4]аренов получили широкое распространение в супрамолекулярной химии в качестве молекул хозяев, способных к высокоселективному связыванию различного рода субстратов (переходные металлы, биологически значимые молекулы и др.), что особенно применимо в катализе. Введение азидных групп в производные каликс[4]аренов открывает путь для создания широкого спектра триазолсодержащих соединений с различными функциональными группами в мягких условиях благодаря использованию медь(I)-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC)[1].

В последнее время все больший интерес направлен на более сложные структуры, состоящие из двух или более каликсаренов. CuAAC позволяет получать бискаликс[4]арены с триазольными мостиковыми фрагментами, обладающие новыми свойствами хозяина высокого уровня, такими как аллостерия и кооперативность, благодаря их специфической геометрии и потенциальным совместным эффектам каликсареновых полостей и спейсеров [2]. Эти соединения благодаря своей замкнутой структуре могут использоваться в качестве молекул-контейнеров для транспорта лекарственных средств или хранения различных органических веществ.

В данной работе представлена методика синтеза аммониевых/имидазолиевых производных каликс[4]арена с триазольными фрагментами, полученных с использованием реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (рисунок 1).

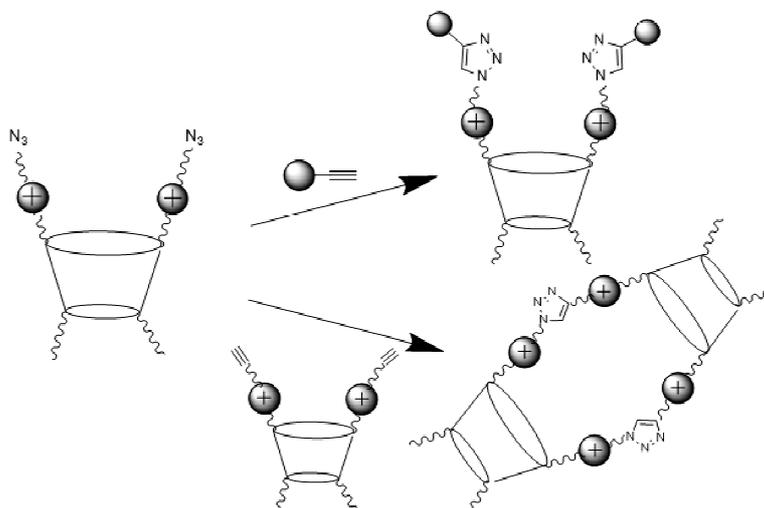


Рис. 1. Получение триазолсодержащих производных каликс[4]арена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00291

### Литература

1. Сид, Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия // Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. 480 с.
2. Memon, S. Selective complexation of  $Hg^{2+}$  by biscalix[4]arene nitriles / S.Memon, G.Uysal, M.Yilvaz // Sep. Sci. Technol. 2000. Vol. 35. P. 1247-1256.

**Селективное Pd/NHC-катализируемое арилирование С-амино-1,2,4-триазолов****Байдикова В.А., Черненко А.Ю., Чернышев В.М.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Южно-Российский государственный политехнический университет

имени М.И. Платова,

технологический факультет, Новочеркасск, Россия

E-mail: [baydikova2001@mail.ru](mailto:baydikova2001@mail.ru)

Производные С-амино-1,2,4-триазолов являются сложными полиазотистыми субстратами, обладающими выраженной биологической активностью и имеющие важную значимость в клинической практике. В свою очередь, получение подобных молекул является нетривиальной задачей и обычно осуществляется многостадийным синтезом. Количество синтетических стадий и производственных отходов может быть сокращено за счет применения металлокомплексного катализа. Однако, С-амино-1,2,4-триазолы являются довольно проблемными субстратами для металл-катализируемых реакций арилирования, поскольку обладают способностью прочно координироваться к атому металла, а также имеют довольно низкую нуклеофильность NH<sub>2</sub>-группы.

Мы разработали новую высокоэффективную каталитическую систему для селективного арилирования С-амино-1,2,4-триазолов основанную на использовании в качестве катализатора Pd/NHC комплекса, содержащего стерически объемный NHC-лиганд (IPr\*OMe), и TPEDO (1,1,2,2-тетрафенилэтан-1,2-диол) в качестве восстановителя Pd(II) до Pd(0).

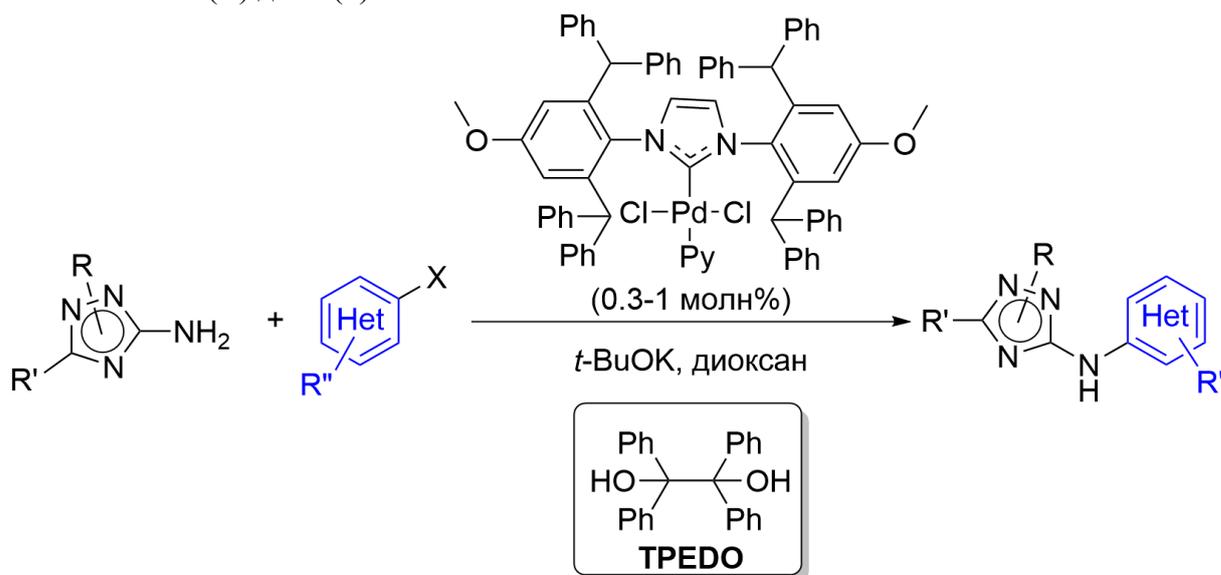


Схема 1. Арилирование различных 3(5)амино-1,2,4-триазолов

Предложенный подход показал высокую эффективность при арилировании дезактивированных 1(4)-замещенных-3(5)-амино-1,2,4-триазолов и других типов аминогетероциклических соединений.

Исследование было поддержано грантом Российского научного фонда № 22-23-00380, <https://rscf.ru/project/22-23-00380/>

**Литература**

1. Astakhov A.V., Chernenko A.Yu., Kutryev V.V., Ranny G.S., Minyaev M.E., Chernyshev V.M. and Ananikov V.P. Inorg. Chem. Front., 2023,10, 218-239.



## Синтез К-соли 5-нитрамино[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола

Балабанова С.П.<sup>1,2</sup>, Воронин А.А.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, РоссияE-mail: [spbalabanova@edu.hse.ru](mailto:spbalabanova@edu.hse.ru)

Одной из основных проблем области полиазот-кислородных систем является сочетание в одном соединении высоких энергетических характеристик с высокой термостабильностью и низкой чувствительностью. Одним из привлекательных каркасов для построения таких систем является [1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол (триазолофуразан), который на данный момент остаётся мало изучен. Основной целью данной работы является синтез соли **1**, а также исследование ее структуры и термической стабильности.

Обычно N-нитрамиды гетероциклов получают нитрованием соответствующих N-аминогетероциклов. Нами была предпринята попытка синтезировать аналогичным образом незамещённый 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол, однако, в качестве основного продукта был получен 4-азидо-3-аминофуразан **6**. Исходя из этого, нами был разработан альтернативный подход к синтезу соли **1**. Основная идея нового метода заключается в синтезе соединения **7** с двумя цианэтильными группами и последующем поэтапном удалении этих защитных групп. На схеме 1 представлен разработанный нами подход к нитрамиду **1**, исходя из азидаминофуразана **6**.

Строение полученной К-соли нитрамида **1** подтверждено методами ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N и <sup>15</sup>N, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), PCA и элементного анализа. Термостабильность нитрамида **1** была изучена с помощью термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Структура полученной соли была подтверждена с помощью монокристаллической рентгеновской кристаллографии. Показано, что К-соль является стабильным соединением с экстраполированной температурой начала разложения равной 152 °С.

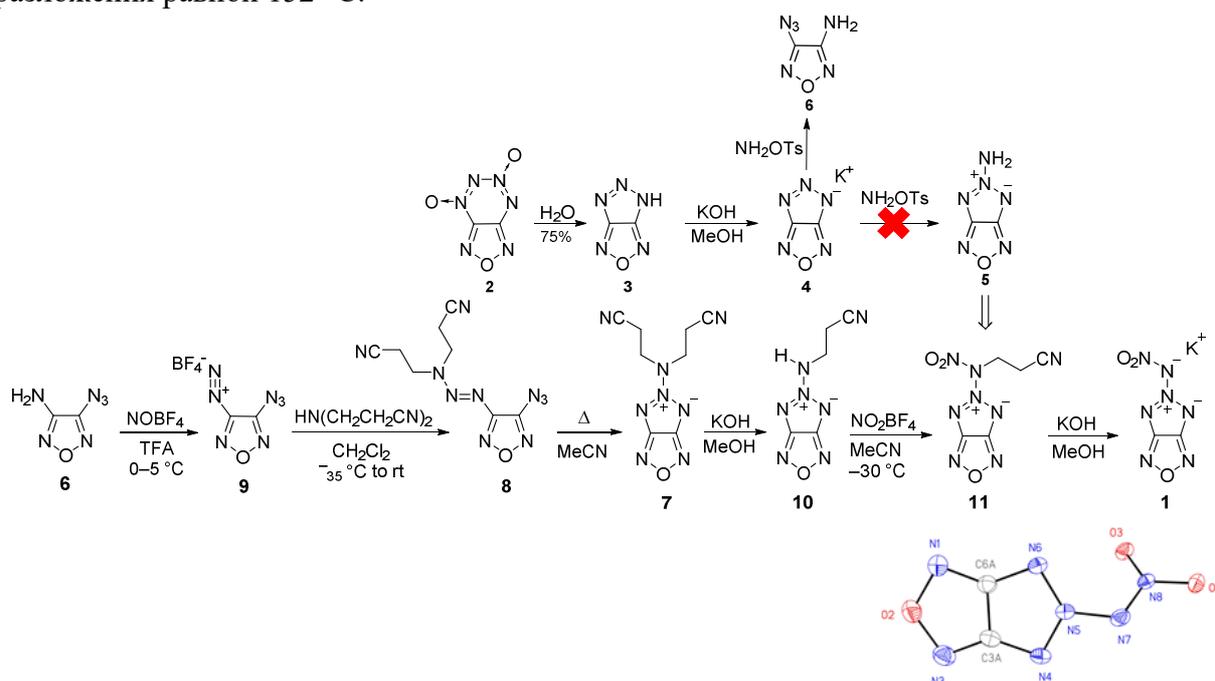


Схема 1. Подход к синтезу К-соли 5-нитрамино[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола  
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00089).





## Синтез новых производных имидазолов на основе реакции *N*-оксидов 2-незамещенных имидазолов с 4-изопропилиденоксазол-5(4H)-оном

**Е.О. Баландин, В.С. Митянов**

Студент, 2 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: [jony8495@yandex.ru](mailto:jony8495@yandex.ru)

Разработка методов синтеза производных имидазола представляет значительный интерес, поскольку они широко применяются в координационной химии и металлоорганическом катализе, входят в состав ионных жидкостей [1]. Ядро имидазола входит в структуру различных противовоспалительных, противопаразитарных, а также противоэпилептических средств [2].

Существует множество способов синтеза полифункциональных производных имидазола [3]. Среди них особую роль играют методы прямой C-H функционализации, основанные на использовании легкодоступных *N*-оксидов имидазола.

Так, на основе реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения 2-незамещенных *N*-оксидов имидазолов к 4-изопропилиденоксазол-5(4H)-ону нами были получены производные **3**, которые в результате последующего щелочного гидролиза легко превращаются в 2-бензоиламинометилимидазолы **4a-i**. Предложенный подход проиллюстрирован схемой 1.

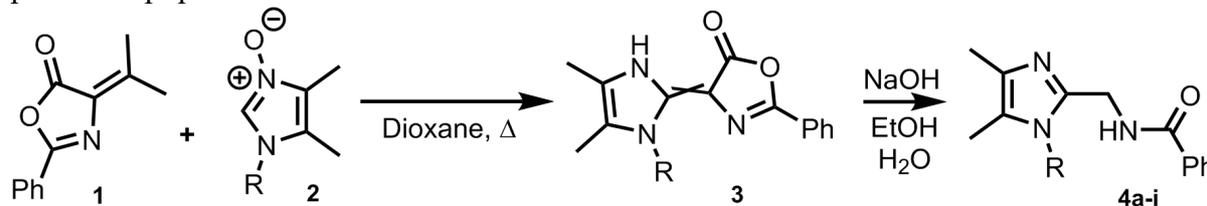


Схема 1. Реакция [3+2]-диполярного циклоприсоединения 2-незамещенных *N*-оксидов имидазолов к 4-изопропилиденоксазол-5(4H)-ону с последующим гидролизом.

Данный подход позволяет обойтись без хроматографического выделения продуктов реакции и не требует применения катализаторов на основе переходных металлов.

### Литература

1. Beuvin M. et al. New synthesis of imidazole derivatives from cyanobenzenes // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59, № 51. P. 4487–4491.
2. Alikarami M., Amozad M. One-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazole derivatives catalyzed by btpcc under solvent-free conditions // *Bull Chem Soc Ethiop.* 2017. Vol. 31, № 1. P. 177.
3. Rossi R. et al. Catalytic Synthesis of 1,2,4,5-Tetrasubstituted 1 *H*-Imidazole Derivatives: State of the Art // *Adv Synth Catal.* 2019. Vol. 361, № 12. P. 2737–2803.





## Новый общий метод синтеза 1,2,4-триазепин-3,5-дионов

Банищikov П.Э., Шуталев А.Д.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: [chatrapati2011@bk.ru](mailto:chatrapati2011@bk.ru)

Разработка общих подходов к редким классам гетероциклических соединений, изучение их структуры и реакционной способности представляют значительный интерес для синтетической, теоретической и медицинской химии. Одним из примеров такого типа гетероциклов являются 1,2,4-триазепины, в частности, 1,2,4-триазепин-3,5-дионы. До настоящего времени в литературе отсутствовали методы синтеза последних. В настоящем сообщении мы описываем новый общий метод получения 3,4,5,6-тетрагидро-2H-1,2,4-триазепин-3,5-дионов **1** на основе легкодоступных соединений, а также превращение триазепинов **1** в ранее неизвестные 1,2,4-триазепан-3,5-дионы **2**.

В качестве исходных соединений мы использовали коммерчески доступные β-оксоэфиры **3a-c** и гидрохлориды 2-алкилзамещенных семикарбазидов **4**. Последние мы получали согласно разработанному нами подходу, включающему синтез семикарбазона ацетона, алкилирование последнего по атому N2 в присутствии гидрида натрия и гидролиз продукта при нагревании в разбавленной соляной кислоте (Схема 1).

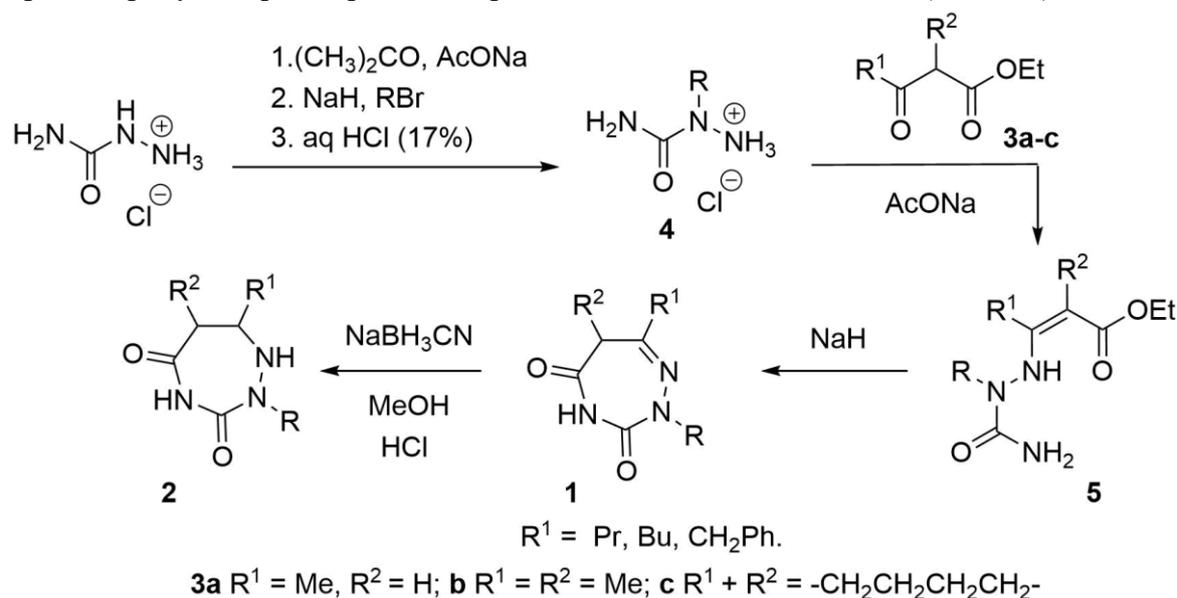


Схема 1. Синтез 1,2,4-триазепин-3,5-дионов

Реакция гидрохлоридов семикарбазидов **4** с β-оксоэфирами **3a-c** (ацетоуксусный эфир, этил 2-метил-3-оксобутанкарбоксилат, этил 2-оксоциклогексанкарбоксилат) в присутствии ацетата натрия в воде или смеси этанол-вода приводила к образованию енаминов **5** с высокими выходами. При нагревании соединений **5** в сухом ацетонитриле в присутствии двух эквивалентов гидрида натрия протекало внутримолекулярное ацилирование NH<sub>2</sub> группы, в результате чего были получены тетрагидро-2H-1,2,4-триазепин-3,5-дионы **1** с хорошими выходами.

Триазепины **1** являются полифункциональными веществами и могут быть широко использованы в синтезе разнообразных соединений триазепинового ряда. Так, нами показано, что при обработке соединений **1** цианоборгидридом натрия в метаноле в слабокислой среде протекает селективное восстановление двойной связи C=N с образованием 1,2,4-триазепан-3,5-дионов **2** с высокими выходами.

Строение всех синтезированных соединений доказано совокупностью спектральных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 20-53-14002.



## Исследование реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения азометиниминов к производным 5-метиленгидантоина и 5-метилен-2-тиогидантоина

Барай Д.Н.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [daria.baray29@gmail.com](mailto:daria.baray29@gmail.com)

Введение в молекулы спироциклических структур, содержащих гидантоиновые и тиогидантоиновые фрагменты, расширяет возможности биомедицинского применения синтезируемых соединений, позволяя жестко фиксировать конформацию заместителей и функциональных групп в образуемых гетероциклах [1]. Одним из самых доступных и удобных способов получения спироциклических структур являются реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения.

Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения являются мощным методом, позволяющим существенно усложнить структуру соединений за одну синтетическую стадию, за счет чего они получили широкое распространение в органической химии [2].

Среди известных 1,3-диполей особый интерес представляют азометинимины, которые отличаются своей реакционной способностью и высокой селективностью циклоприсоединения к кратным связям углерод-углерод.

Целью данной работы являлось исследование реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения N,N'-циклических азометиниминов с производными 5-метиленгидантоинами и 5-метилен-2-тиогидантоинами (Схема 1).

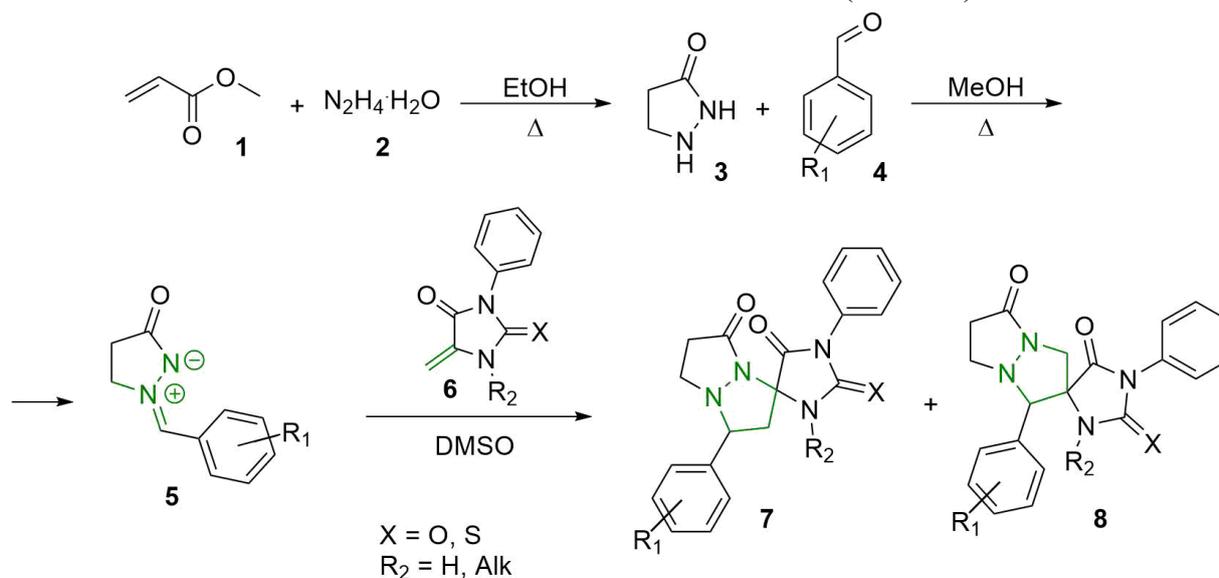


Схема 1. Реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения азометиниминов.

На первом этапе в результате последовательно проведенных реакций конденсаций были получены различные N,N'-циклические азометинимины 5, которые затем вводили в реакцию 1,3-дипольного циклоприсоединения с соединениями 6 с образованием продуктов 7 и 8.

### Литература

1. Graves B., Thompson T., Xia M., Janson C., Lukacs C., Deo D., di Lello P., Fry D., Garvie C., Huang K. sen, Gao L., Tovar C., Lovey A., Wanner J., Vassilev L.T. Activation of the p53 pathway by small-molecule-induced MDM2 and MDMX dimerization // Proc Natl Acad Sci U S A. 2012. Vol. 109, № 29. P. 11788–11793.
2. Breugst M., Reissig H.U. The Huisgen Reaction: Milestones of the 1,3-Dipolar Cycloaddition // Angewandte Chemie - International Edition. Wiley-VCH Verlag, 2020. Vol. 59, № 30. P. 12293–12307.

## Синтез и реакционная способность циклопентадиенильных комплексов редкоземельных элементов с дианионом антрацена

Бардонов Д.А.,<sup>1,2,3</sup> Миняев М.Е.,<sup>1,2</sup> Ройтерштейн Д.М.<sup>1,2,3</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

E-mail: [daniil.bardonov@yandex.ru](mailto:daniil.bardonov@yandex.ru)

Традиционно считается [1], что для получения устойчивых металлоорганических производных РЗЭ (редкоземельных элементов) требуется с одной стороны стерически насытить координационную сферу металла за счет использования объемных лигандов, а с другой – оптимизировать электростатические взаимодействия катиона  $RE^{3+}$ , что обычно достигается использованием  $\pi$ -электронных лигандов с высокой делокализацией заряда, таких как анион циклопентадиена, дианион циклооктатетраена и т. д. В то же время комплексы РЗЭ с анионными лигандами, имеющими высоколокализованную ВЗМО (дианионы нафталина, антрацена и их гетероатомных аналогов) изучены слабо.

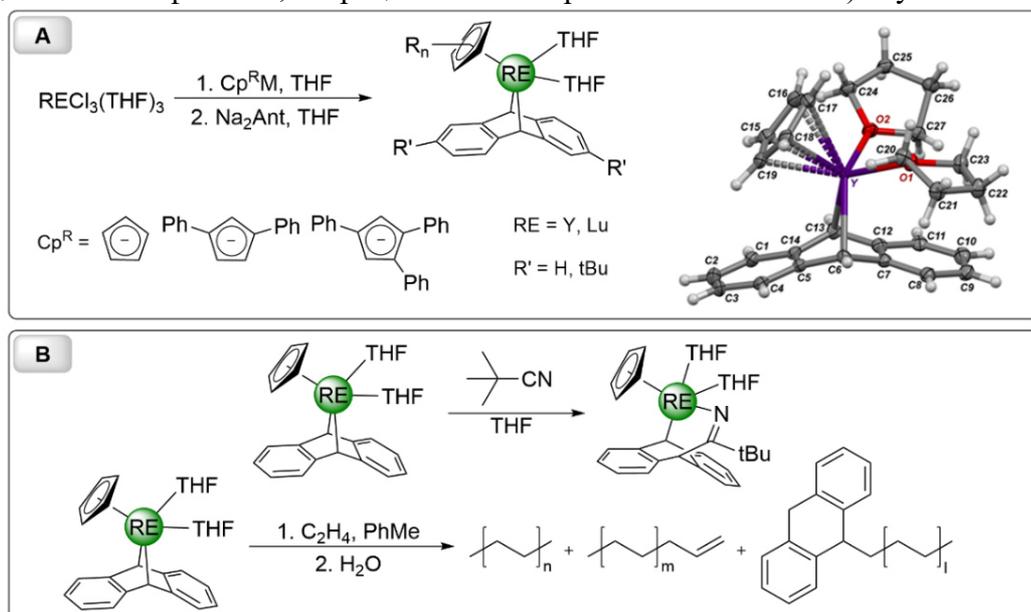


Схема 1. Синтез (А) и реакционная способность (В) антраценидных комплексов

В данной работе нашей целью было изучение циклопентадиенильных комплексов РЗЭ с дианионом антрацена типа  $[Cp^R RE(Ant')(Solv)_2]$ , где  $Cp^R$  – анион замещенного или незамещенного циклопентадиена, а  $Ant'$  – дианион антрацена или 2,6-дитретбутилантрацена. Предложены два различных синтетических подхода к получению целевых комплексов, методом РСА определено строение полученных веществ. Показана структурная жесткость узла  $(C_5-Cp)RE(C_{14}-Ant)(O_2-Solv)_2$ , свидетельствующая о заметной ковалентности связи  $RE-Ant$ . Изучена реакционная способность антраценидных комплексов в реакциях с широким кругом субстратов. Показано, что при взаимодействии с нитрилами ( $tBuCN$ ,  $PhCN$ ) и в реакции полимеризации этилена происходит внедрение реагента по связи  $RE-C(9)_{anthracene}$ . В то же время при действии редокс-активных лигандов (бипиридин, феназин, дифенилхиноксалин) комплексы  $[Cp^R RE(Ant')(Solv)_2]$  реагируют как аналоги “ $Cp^R RE(I)$ ”.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № № 22-23-00711).

### Литература

- Evans W. J. The organometallic Chemistry of the lanthanide elements in low oxidation states // Polyhedron 1987. Vol. 6. P. 803-835

## Получение конъюгата этопозид с биотином для таргетной терапии онкологических заболеваний

Бейгуленко Д.В.,<sup>1</sup> Беляева А.Ю.,<sup>1</sup> Ковшова Т.С.,<sup>1</sup> Ермоленко Ю.В.,<sup>1</sup> Кочетков К.А.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [beigulenkodm@gmail.com](mailto:beigulenkodm@gmail.com)

Этопозид (ЕТР) – противоопухолевый агент, широко используемый в терапии онкологических заболеваний. Механизм действия ЕТР связан с ингибированием топоизомеразы II – фермента, отвечающего за двухцепочечные разрывы ДНК при регуляции топологии структуры генетического материала [1]. Несмотря на высокую активность, ЕТР имеет ограниченное применение из-за ряда побочных эффектов (лейкемия, нефротоксичность и др.), вызванных недостаточной избирательностью действия по отношению к опухолевым клеткам. ЕТР обладает низкой растворимостью в воде, поэтому для получения его инъекционной формы используют высокие концентрации солюбилизаторов и со-растворителей, способных вызвать реакции гиперчувствительности. Помимо известных примеров модификации молекулы ЕТР для повышения растворимости (Etoporphos®, фосфат этопозид), могут быть использованы другие стратегии, в том числе присоединение ЕТР к водорастворимому вектору, активно участвующему в метаболических процессах, протекающих в опухолевых клетках. Биотин относится к классу водорастворимых витаминов и принимает участие в глюконеогенезе, метаболизме аминокислот и биосинтезе жирных кислот [2]. В связи с этим, быстро пролиферирующие опухолевые клетки испытывают острую потребность в биотине. Кроме того, некоторые типы опухолевых клеток гиперэкспрессируют рецепторы к биотину, поэтому его применение в качестве вектора является весьма перспективным [3].

Предполагается, что конъюгат ЕТР с биотином (рис. 1) будет оказывать более избирательное токсическое воздействие на опухолевые клетки. Объединение данных соединений через гидрофильный спейсер может обеспечить более высокую растворимость ЕТР в водных средах, что позволит в дальнейшем разработать инъекционную лекарственную форму на основе биотинилированного этопозид.

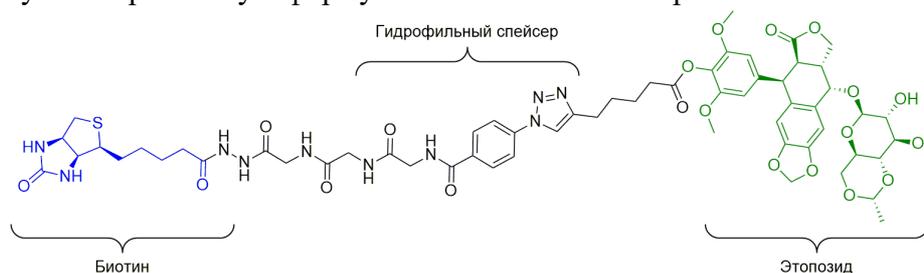


Рис. 1. Конъюгат этопозид с биотином

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

### Литература

1. Montecucco A., Zanetta F., Biamonti G. Molecular mechanisms of etoposide // EXCLI journal. 2015. Vol. 14. P. 95.
2. Peterson C. T. et al. B vitamins and their role in immune regulation and cancer // Nutrients. – 2020. Vol. 12. №. 11. P. 3380.
3. Ren W. X. et al. Recent development of biotin conjugation in biological imaging, sensing, and target delivery // Chem Commun. 2015. Vol. 51. №. 52. P. 10403-10418.

## Мониторинг процесса каталитической теломеризации методом масс-спектрометрии МАЛДИ, ИЭР и ГХ

Белоглазкин А.А.<sup>1</sup>, Чешигин М.Е.<sup>2</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: [aabeloglazkin@mail.ru](mailto:aabeloglazkin@mail.ru)

Установление строения и кинетики образования интермедиатов органических реакций – ключ к описанию механизмов таких превращений. Одним из основных инструментов для таких исследований является масс-спектрометрический онлайн мониторинг реакционной среды.

Мы опробовали данный метод для изучения инициируемых метилатом натрия процессов теломеризации изопрена в присутствии метанола и катализаторов на основе палладия.

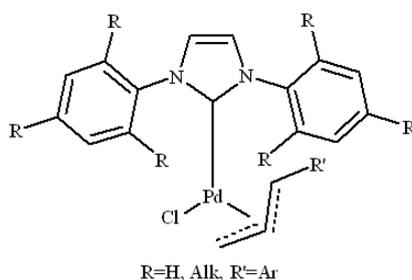
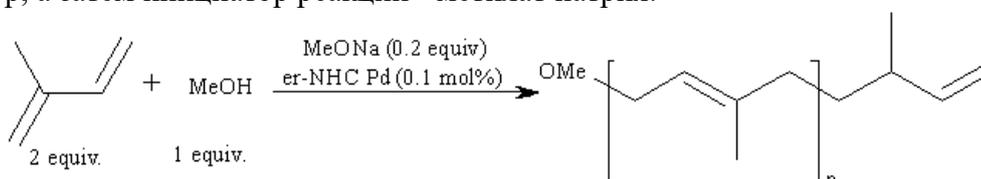


Рис. 1. Используемые в работе катализаторы на основе палладия.

Реакцию проводили в смеси изопрена с метанолом в мольном соотношении 2:1 при комнатной температуре и постоянном перемешивании. В реакционную смесь добавлялся катализатор, а затем инициатор реакции – метилат натрия:



Образцы наносились на мишень МАЛДИ с заранее нанесенными матричными соединениями, в качестве которых были опробованы антрацен, 8,9-дифенилантрацен, пицен, рубрен, 1,8,9-антрацентриол, транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропилиденмалонитрил, 2,5-дигидроксибензойная кислота, 3-индолакриловая кислота. Масс-спектра МАЛДИ регистрировали с использованием масс-спектрометра Bruker autoflex speed.

В случае ИЭР и ГХ реакцию проводили в виале с винтовой крышкой смешивая компоненты реакции. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов. При этом отбирая контрольные точки на анализ.

Анализ полученных результатов показал, что в масс-спектрах реакционной массы до внесения инициатора присутствует интенсивный пик, соответствующий элиминированию хлора от атома палладия. Через две минуты после внесения инициатора в масс-спектрах появляется пик иона, соответствующий координации двух молекул изопрена. Так же наблюдаются малоинтенсивные пики с координированными продуктами теломеризации. Наблюдаемая картина сохраняется до полного превращения изопрена в продукты реакции.

## Карбазол-аннелированные макроциклические фотосенсибилизаторы: синтез, солюбилизация и фотодинамическая активность

Белоусов М.С.

Студент, 6 курс специалитета

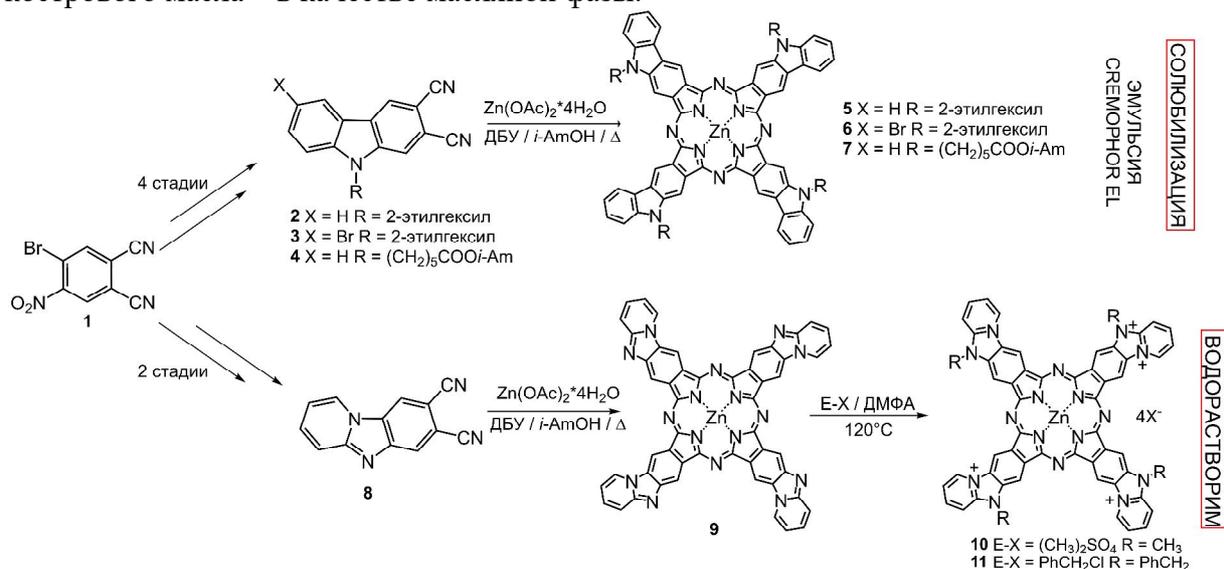
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mikbelousov99@gmail.com

Карбазолоцианины - аналоги фталоцианинов, содержащие в своей структуре молекулы карбазола, аннелированные к порфиразиновому кольцу. Данные структурные аналоги порфиразинов, благодаря сдвигу максимума поглощения в ближнюю ИК-область, являются перспективными фотосенсибилизаторами при создании новых препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ).

Целью настоящей работы являлась разработка подхода к синтезу и солюбилизации новых N-замещенных карбазолоцианинов, а также их аза-аналогов пиридо[1,2-a]бензимидазол-анеллированных порфиразинов.

На первом этапе исследования на основе 4-бром-5-нитрофтальонитрила **1** с использованием пятистадийного подхода была получена серия новых карбазолоцианинов **5-7**, содержащих объёмные алифатические заместители. На следующем этапе было исследовано агрегационное поведение полученных комплексов в водном растворе с целью создания водорастворимой лекарственной формы для ФДТ. В результате был определён оптимальный метод солюбилизации с применением микрэмульсий. Наибольшей мономеризации комплексов в воде удалось добиться с использованием Cremophor EL в качестве ПАВ и структурно родственного ему кострового масла – в качестве масляной фазы.



Параллельно был разработан синтетический подход к новому классу аза-аналогов карбазолоцианинов - пиридо[1,2-a]бензимидазол-анеллированным порфиразином. Благодаря наличию в структуре четырех дополнительных основных атомов азота такие комплексы могут вступать в реакцию алкилирования с различными электрофильными агентами, что было продемонстрировано на примере комплекса **9**. В результате реакции кватернизации с использованием диметилсульфата и бензилхлорида были получены водорастворимые фотосенсибилизаторы **10** и **11**.

Полученные карбазолоцианины и их аза-аналоги были охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК-Фурье, <sup>1</sup>H ЯМР и UV/Vis спектроскопии, дополнительно были определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода. Также для солюбилизированных форм комплексов измерены значения световой и темновой цитотоксичности на линиях клеток HCT116, MCF7 и A431.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00162.

## Новые производные изоксазола с нейротропными свойствами: дизайн, синтез и изучение биологической активности

Белькова Д.А., Василенко Д.А., Аверина Е.Б.

Студентка, 6 курс

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [daria.belkova@chemistry.msu.ru](mailto:daria.belkova@chemistry.msu.ru)

Недавно в нашей лаборатории был разработан новый метод функционализации изоксазольного цикла на основе реакции ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы 3-EWG-5-нитроизоксазолов на различные *N*-, *O*-, *S*-нуклеофилы [1]. Разработанный метод позволяет осуществлять дизайн и направленный синтез новых производных изоксазола с ожидаемой биологической активностью.

Используя полученные нами ранее данные по активности бифенилсодержащих аналогов ифенпродила [2] и результаты молекулярного моделирования, в настоящей работе была предложена для изучения в качестве отрицательных модуляторов NMDA-рецептора серия новых производных изоксазола **4a-f**, содержащих различные аминокислотные и ароматические фрагменты.

Ключевыми стадиями получения целевых соединений **4a-f** являются реакции  $S_NAr$  5-нитроизоксазола **1** с фенолом и тиофенолом, и последующий пептидный синтез изоксазол-3-карбоновых кислот **3a,b** с производными аминокислот.

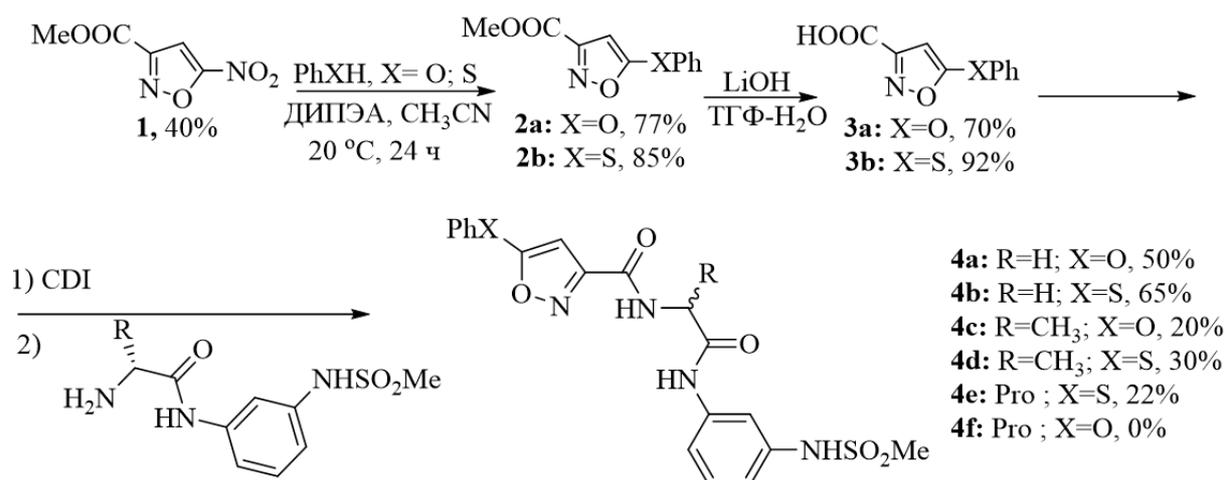
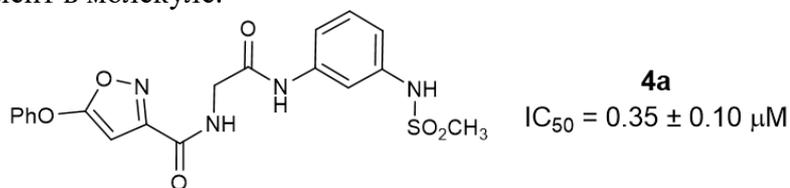


Схема 1. Синтез производных изоксазола **4a-f**

С использованием электрофизиологических исследований и радиолигандного метода было показано, что производные изоксазола проявляют ингибирующую активность по отношению к NMDA рецептору в наномолярном диапазоне концентраций, при этом наилучшую активность показали соединения **4a,b**, содержащие глициновый фрагмент в молекуле.



### Литература

1. Vasilenko D.A., Dronov S.E., Parfiryev, D.U., Sadovnikov K.S., Sedenkova K.N., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kuznetsova T.S., Averina E.B. // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – Т. 19. – С. 6447-6454.
2. Karlov D.S., Vasilenko D.A. et al. // *RSC Med. Chem.* – 2022. – Т. 13. – №. 7. – С. 822-830.

**Синтез биологически ориентированного конъюгата этопозиды с витамином В<sub>12</sub>**  
**Беляева А.Ю.,<sup>1</sup> Бейгуленко Д.В.,<sup>1</sup> Ковшова Т.С.,<sup>1</sup> Шенета Н.Ю.,<sup>2</sup> Ермоленко Ю.В.,<sup>1</sup>**  
**Кочетков К.А.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [anytabelyaeva47@gmail.com](mailto:anytabelyaeva47@gmail.com)*

К приоритетным задачам современной медицинской химии относятся разработка и усовершенствование лекарственных средств, предназначенных для борьбы с онкологическими заболеваниями. Ингибитор топоизомеразы II – этопозид (ЕТР) – обладает высокой клинической эффективностью, однако его практическое применение ограничено токсическими реакциями (миелосупрессия, нейтропения, тромбоцитопения, нефротоксичность и др.) [1]. Инъекционные формы на основе конъюгатов ЕТР с гидрофильными векторными молекулами, принимающими участие в метаболических процессах опухолевых клеток, могут обладать преимуществом перед существующими коммерческими формами (Etoporphos<sup>®</sup>, Etoposide<sup>®</sup>) ввиду более высокой селективности по отношению к опухолевым клеткам. Водорастворимый витамин В<sub>12</sub> (кобаламин, VB<sub>12</sub>) играет важную роль в биосинтезе метионина и β-окислении жирных кислот [2]. Из-за высокой скорости пролиферации опухолевые клетки демонстрируют повышенную потребность в питательных веществах по сравнению со здоровыми, в том числе большее поглощение кобаламина. Рецепторы к VB<sub>12</sub> гиперэкспрессированы в ряде опухолей человека [3]. Конъюгацию ЕТР с кобаламином через гидрофильный спейсер (рис. 1) можно рассматривать как перспективную стратегию повышения селективности доставки ЕТР в клетки злокачественных новообразований.

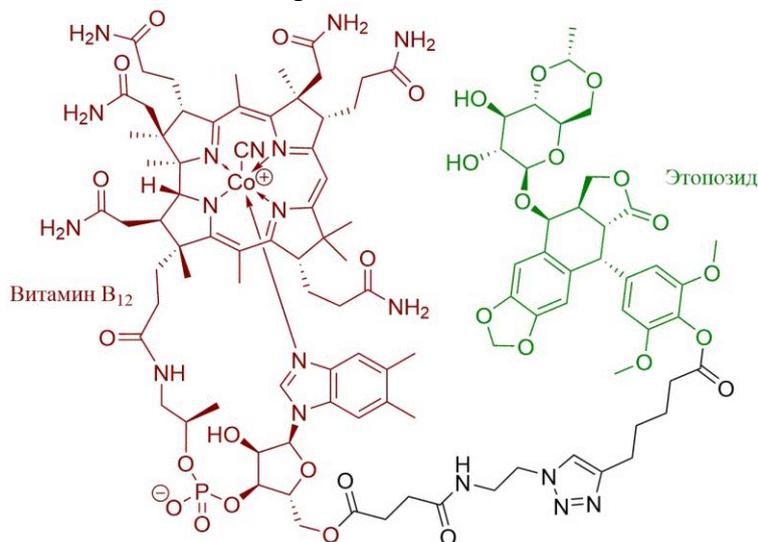


Рис. 1. Конъюгат этопозиды с витамином В<sub>12</sub>

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).*

### Литература

1. Baldwin E. L., Osheroff N. Etoposide, topoisomerase II and cancer // *Curr Med Chem Anticancer Agents*. 2005. Vol. 5. №. 4. P. 363-372.
2. Green R. et al. Vitamin B12 deficiency // *Nat Rev Dis Primers*. 2017. Vol. 3. №. 1. P. 1-20.
3. Sah B. R. et al. Tumor imaging in patients with advanced tumors using a new <sup>99m</sup>Tc-radiolabeled vitamin B12 derivative // *J Nucl Med*. 2014. Vol. 55. №. 1. P. 43-49.



## Композитные материалы на основе поликапролактона, желатина и фосфатов кальция для биомедицинских приложений

**Беспрозванных В.К.**

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

В наши дни затраты на лечение остеопороза и его последствий в развитых странах оцениваются в 15% от суммарного бюджета на здравоохранение [1]. Поэтому создание все более совершенных материалов для костного протезирования является важной областью современного органического материаловедения. Материалы, предназначенные для костного протезирования, обычно представляют собой композиты, в состав которых входят биорезорбируемые пластики, обеспечивающие требуемую механику изделия (чаще всего – лактидные материалы или поликапролактон, PCL), фосфаты кальция, являющиеся "строительным материалом" для роста кости (чаще всего – гидроксипатит или трикальцийфосфат), а также вещества, способствующие адгезии клеток (желатин, коллаген и их аналоги) [2]. По своей химической природе полиэфиры, фосфаты кальция и желатин/коллаген фундаментально различаются, и не способны к образованию однородных материалов. Наиболее естественным способом достижения однородности композитов является введение в их состав сложных реагентов, минимизирующих поверхностное натяжение, и, таким образом, повышающих совместимость этих фаз.

Целью настоящего исследования являлась разработка оригинальных компатибилизаторов для систем PCL/гидроксипатит [3] и PCL/желатин [4]. Их применение позволило создать двойные и тройные композитные материалы PCL/желатин/фосфат кальция с механическими свойствами, существенно опережающими свойства разработанных ранее материалов. В качестве фосфатов кальция были использованы кристаллические модификации гидроксипатита [5] и трикальцийфосфата [6], синтез которых был разработан в ходе настоящего исследования. С использованием электроформования и 3D печати получены образцы нетканых материалов и композитных скаффолдов с опережающими характеристиками.

Результаты настоящей работы будут применены для создания отечественных имплантов для костной хирургии и стоматологии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

### Литература

1. Baboucar L. et al. Optimizing Nanohydroxyapatite Nanocomposites for Bone Tissue Engineering. *ACS Omega* **5** (2020) 1–9.
2. Hamlekhan A. et al. Preparation of laminated poly( $\epsilon$ -caprolactone)-gelatin-hydroxyapatite nanocomposite scaffold bioengineered via compound techniques for bone substitution. *Biomatter* **1** (2011) 91–101.
3. Nifant'ev I. E., **Besprozvannykh V. K.** et al. Antibacterial Poly( $\epsilon$ -CL)/Hydroxyapatite Electrospun Fibers Reinforced by Poly( $\epsilon$ -CL)-*b*-poly(ethylene phosphoric acid). *Int. J. Mol. Sci.* **22** (2021) 7690.
4. Nifant'ev I. E., **Besprozvannykh V. K.** et al. Chain-End Functionalization of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) for Chemical Binding with Gelatin: Binary Electrospun Scaffolds with Improved Physico-Mechanical Characteristics and Cell Adhesive Properties. *Polymers* **14** (2022) 4203.
5. **Besprozvannykh V. K.**, Nifant'ev I. E. et al. Hydroxyapatite of plate-like morphology obtained by low temperature hydrothermal synthesis. *Mendeleev Commun.* **31** (2021) 97–99.
6. Nifant'ev I.E., **Besprozvannykh V.K.** et al. Simple, efficient and reliable method for the preparation of  $\beta$ -tricalcium phosphate. *Mendeleev Commun.* **31** (2021) 379–381.



**Ионные жидкости на основе аминокислотных производных макроциклов: синтез и термическая стабильность****Бикмухаметов А.А.<sup>1</sup>, Терентьева О.С.<sup>1</sup>, Падня П.Л.<sup>1</sup>, Стойков И.И.<sup>1,2</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup> *Казанский (Приволжский) федеральный университет,**Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия*<sup>2</sup> *Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, г. Казань, Россия**E-mail: azamat1.11.1@yandex.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) привлекают внимание исследователей своими уникальными свойствами, такими как низкая токсичность и давление насыщенных паров, пригодность для вторичной переработки, полярность, электрохимическая и термостабильность, электропроводность [1, 2].

Аммониевые ИЖ многофункциональны и находят применение в различных областях (экстракция ионов, катализ, модификация и функционализация материалов) [3], однако низкие биосовместимость и селективность комплексообразования ограничивают их практическое применение. Возможным решением является введение аминокислотных фрагментов в структуру ИЖ. Известно, что ИЖ, в структуре которых присутствуют фрагменты аминокислот, способны стабилизировать белки, ферменты и ДНК, при этом повышая их термостойчивость [4, 5].

В данной работе были получены макроциклические ионные жидкости на основе стереоизомеров *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещенных по нижнему ободу четвертичными аммониевыми группами и фрагментами глицина и *L*-фенилаланина, в конфигурациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. С помощью термогравиметрии была установлена термическая стабильность полученных макроциклических ИЖ вплоть до 305–327 °С. Макроциклические ИЖ в конфигурации *частичный конус* обладают наименьшими температурами плавления. Полученные результаты могут быть использованы для создания сенсорных систем с возможностью распознавания целевых субстратов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10134.*

**Литература**

1. Patil, K.R. Investigations of solute–solvent interactions in aqueous solutions of amino acids ionic liquids having the common nitrate as anion at different temperatures / K.R. Patil, A.D. Surwade, P.J. Rajput, V.R. Shaikh // J. Mol. Liq. – 2021. – V. 329. – Reg. 115546. doi:10.1016/j.molliq.2021.115546.

2. Fabre, E. A review of the thermophysical properties and potential of ionic liquids for thermal applications / E. Fabre, S.M.S. Murshed // J. Mater. Chem. A – 2021. – V. 9. – № 29. – P. 15861-15879.

3. Zhuravlev, O.E. Comparative Characteristics of Thermal Stability of Quaternary Ammonium and Pyridinium Tetrachloroferrates / O.E. Zhuravlev, L.I. Voronchikhina, D.V. Gorbunova // Russ. J. Gen. Chem. – 2022. – V. 92. – № 3. – P. 348-354.

4. Egorova, K.S. An unexpected increase of toxicity of amino acid-containing ionic liquids / K.S. Egorova, M.M. Seitkalieva, A.V. Posvyatenko, V.P. Ananikov // Toxicol. Res. – 2015. – V. 4. – № 1. – P. 152-159.

5. Yadav, R. Biophysical study on the phase transition behaviour of biocompatible thermoresponsive polymer influenced by tryptophan-based amino acid ionic liquids / R. Yadav, N.K. Kahlon, S. Kumar, N. Devunuri, P. Venkatesu // Polymer – 2021. – V. 228. – Reg. 123871. doi:10.1016/j.polymer.2021.123871



## Новые комплексы редкоземельных металлов с *N,N'*-диэтил-*N,N'*-ди(4-*n*-пентилфенил)-диамином 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Битанова В.А., Иванов А.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [viktoriaa.bitanova@chemistry.msu.ru](mailto:viktoriaa.bitanova@chemistry.msu.ru)

Групповое разделение 4-f и 5-f элементов является важной задачей в области переработки отходов ядерной энергетики. Перспективными реагентами для экстракции РЗЭ служат органические лиганды на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, структуру которых можно варьировать в широких пределах. К тому же известно, что комплексы f-элементов могут использоваться в качестве люминофоров [1], поэтому синтез упомянутых лигандов представляет дополнительный интерес.

Для комплексообразования и последующего изучения зависимости люминесцентных характеристик комплексов от структуры синтезирован ряд лигандов с донорными атомами азота бипиридильного фрагмента и кислорода двух амидных групп. Лиганды отличаются между собой длиной цепи алкильного заместителя. Ранее в лаборатории были получены анилиды, содержащие в положении 4 анилинового кольца метильные, этильные, *n*-пропильные, *n*-бутильные и *n*-гексильные заместители [2, 3]. В настоящей работе получен недостающий лиганд с *n*-амильным заместителем (схема 1).

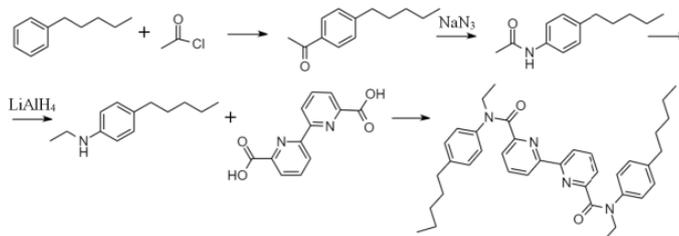
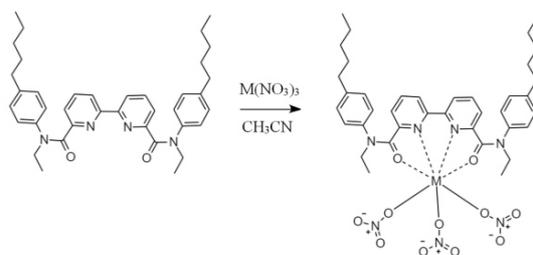


Схема 1. Синтез лиганда.

Взаимодействие синтезированного диамида с нитратами лантаноидов в ацетонитрильных растворах приводит к образованию соответствующих комплексов (схема 2).



(M=Sm, Nb, Gd, Tb, Dy)

Схема 2. Получение комплексов с РЗЭ.

Строение полученных соединений доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, состав подтвержден методом масс-спектрометрии.

### Литература

1. Wang D. et al. Photoluminescence behavior of europium (III) complexes containing 1-(4-*tert*-butylphenyl)-3-(2-naphthyl)-propane-1,3-dione ligand // *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy*. 2014. Vol. 117. P. 245–249.
2. Kirsanov D.O., Borisova N.E. et al. Novel diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid: synthesis, coordination properties, and possibilities of use in electrochemical sensors and liquid extraction // *Russian Chemical Bulletin, Int. Edition*. 2012. Vol. 61. No. 4. P. 881-890.
3. Borisova N.E., Ivanov A.V. et al. Screening of the Structure of Americium Extractants Based on a 2,2'-Bipyridyl Scaffold: a Simple Way to a N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Tetradentate Ligands Library for Rational Design of An/Ln Extractants // *Chem. Select*. 2018. Vol. 3. P. 1983-1989.



## Электрохимический синтез комплексных соединений меди и цинка с биоактивными производными тиазола

*Бовыка В.Е., Зеленев В.И., Андрийченко Е.О., Рябчун В.Ю.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

*E-mail: [bovyka@bk.ru](mailto:bovyka@bk.ru)*

Координационные соединения производных 1,3-тиазола вызывают интерес за счет возможности проявления ими антимикробной и противоопухолевой активности. Получение соединений этих гетероциклов с металлами Уильямса делает возможным предположение о возрастании биологической активности, а также переводе веществ в удобную для усвоения организмом форму.

В качестве лиганда нами была выбрана 2-имино-4-оксо-тиазолидин-5-ил уксусная кислота.

Анализ структур соединения на соответствие правилу пяти Липински произведен с использованием программного пакета OSIRIS PropertyExplorer.

Значение  $c\text{LogP}$  для структуры равно  $-1.3$ , что указывает на вероятную хорошую абсорбцию и проницаемость, соединение также демонстрирует полное отсутствие прогнозируемых рисков токсичности. Для соединения параметр TPSA имеет значение, близкое к верхней границе, хотя формально во всех случаях соответствует критериям пероральной биодоступности. Показатели сходства с лекарством (druglikeness) для соединения достаточно высокие, вследствие чего, суммарная оценка фармакологического потенциала для данного соединений (drugscore) является равной  $0.97$ .

Синтез комплексных соединений проводился в двухэлектродной бездиафрагменной ячейке с использованием импульсного электрического тока. Время импульса  $10$  с.

Для медных электродов оптимальная плотность тока  $- 5-8 \text{ mA/cm}^2$ , для цинковых оптимальным оказалось использование плотности тока от  $3$  до  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

В качестве растворителя использовали смесь воды и этилового спирта в соотношении  $1:1$  по объему. Для повышения растворимости лиганда в систему было добавлено эквимольное количество щелочи.

По результатам проведенных анализов мольное соотношение медь: 2-имино-4-оксо-тиазолидин-5-ил-уксусная кислота:вода в полученном соединении составляет, таким образом,  $1:1:2$ . Комплекс цинка имеет аналогичный состав.

Для исследования структуры применялись методы ИК- и ЭПР-спектроскопии.

По данным ИК-спектроскопии можно предположить монодентантную координацию по карбоксильной группе и участие в комплексообразовании карбонильного кислорода.

На ЭПР-спектре наблюдается характерный для меди сигнал,  $g$ -фактор равен  $2.11$ , что свидетельствует о том, что координация происходит по атомам кислорода, а сам комплекс имеет неплоское строение.

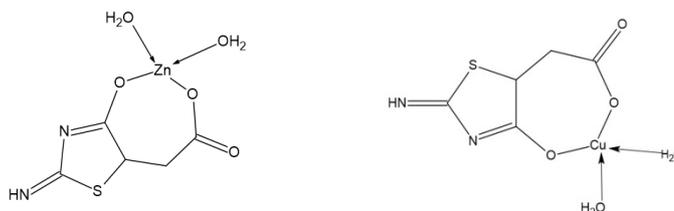


Рис. 1. Предполагаемое строение координационных соединений

*Работа выполнена с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» – Центра коллективного пользования КубГУ.*



**Получение новых амфифильных триазолсодержащих солей бис-имидазолия****Богданов И.М.,<sup>1</sup> Бурилов В.А.,<sup>1</sup> Гарипова Р.И.,<sup>1</sup> Миронова Д.А.,<sup>1</sup> Ахатова А.Э.,<sup>1</sup>  
Пушкарева Е.А.,<sup>1</sup> Соловьева С.Е.,<sup>2</sup> Антипин И.С.<sup>1,2</sup>***Студент, 5 курс специалитета*<sup>1</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*<sup>2</sup>*ИОФХ имени А.Е. Арбузова КазНЦ ФИЦ РАН, Казань, Россия**E-mail: ilshat.bogdanov.2018@mail.ru*

Относительно новым направлением в химии стало изучение ПАВ на основе солей имидазолия. Обладая низкими значениями ККА и высокой поверхностной активностью, данные соединения являются перспективными в качестве солюбилизаторов гидрофобных субстратов, что в свою очередь позволят проводить органические превращения в водной среде. Кроме этого, соли имидазолия находят широкое применение в качестве стабилизаторов наночастиц, а также прекурсоров для ННС-комплексов переходных металлов.

В данной работе сообщается о получении новых солей бис-имидазолия с азидными фрагментами и пропильным линкером, которые далее были введены в реакцию азид-алкинового циклоприсоединения с различными полярными алкинилсодержащими субстратами (схема 1). Структуры новых соединений доказаны методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрией высокого разрешения с ионизацией электроспреем.

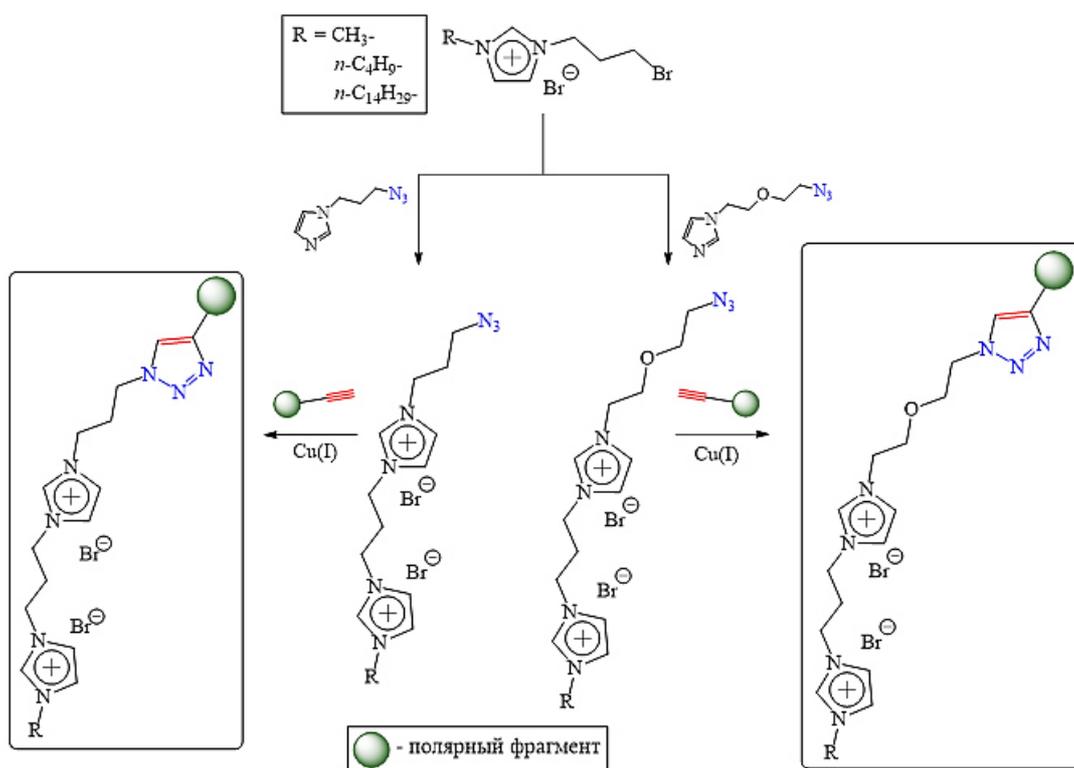


Схема 1. Стратегия получения триазолсодержащих солей бис-имидазолия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00291*



## Окислительное образование связи S-S под действием электрического тока

Бокова Е.Д.,<sup>1</sup> Мулина О.М.,<sup>2</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Студентка, 2 курс магистратуры

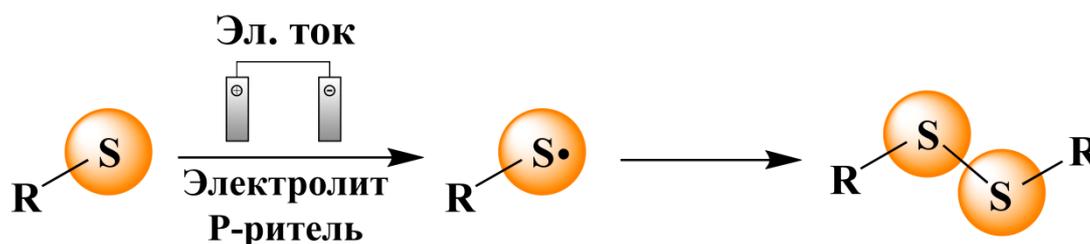
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [EDBokova@gmail.com](mailto:EDBokova@gmail.com)

В последнее время значительное внимание исследователей уделяется классам соединений, которые в относительно мягких условиях окислительного сочетания способны образовывать S-центрированные радикалы для получения продуктов, содержащих связь сера-углерод или сера-гетероатом. Целевые сераорганические вещества находят широкое применение в качестве фунгицидов, репеллентов для животных и ускорителей вулканизации [1]. S-радикалы различной природы крайне удобны для функционализации предельных [2] и непредельных [3] соединений. Особое внимание уделяется возможности использования в процессах нематериальных окислителей, таких как видимый свет и электрический ток [4]. В первую очередь это связано с доступностью, низкой стоимостью и экологичностью таких вариантов окисления. Однако необходимо подбирать условия для увеличения эффективности и селективности реакций.

В данной работе разработан метод электрохимической димеризации S-центрированных радикалов, с помощью которого могут быть получены соединения, обладающие высокой биологической активностью.



Процесс проводится в конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейке с использованием платинового анода и катода из нержавеющей стали, в качестве фонового электролита выступает иодид калия.

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

### Литература

1. Dong Z. B., Liu X., Bolm C. Copper-catalyzed C (sp<sup>2</sup>)-S coupling reactions for the synthesis of aryl dithiocarbamates with thiuram disulfide reagents //Organic letters. – 2017. – Т. 19. – №. 21. – С. 5916-5919.
2. Yang C. L. et al. Water-Involved C– S Bond Formation for the Synthesis of β-Keto Dithiocarbamates from Thiuram Disulfides //European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Т. 2022. – №. 5. – С. e202101293.
3. Lai M. et al. Regioselective synthesis of sulfonyl-containing benzyl dithiocarbamates through copper-catalyzed thiosulfonylation of styrenes //The Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Т. 84. – №. 17. – С. 11135-11149.
4. Shatskiy A., Lundberg H., Kärkäs M. D. Organic electrosynthesis: applications in complex molecule synthesis //ChemElectroChem. – 2019. – Т. 6. – №. 16. – С. 4067-4092.



**Новый метод синтеза 2-замещенных бензоксазолов и бензотиазолов****Большаков К. М.,<sup>1,2</sup> Козлов М. А.,<sup>1</sup> Волкова Ю. А.,<sup>1</sup> Заварзин И. В.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, РоссияE-mail: [bolshakov.konstantyn@yandex.ru](mailto:bolshakov.konstantyn@yandex.ru)

Бензотиазолы и бензоксазолы являются важными представителями семейства азотсодержащих гетероциклов, 2-замещенные производные которых демонстрируют широкий ряд полезных биохимических и физикохимических свойств. Например, проявляют противотуберкулезные свойства в случае бензотиазол-2-карбанилидов [1], или выступают в качестве лигандов в случае бензоксазол-2-карбоксилатов и бензотиазол-2-карбоксилатов в координационных соединениях европия, являющихся основой электролюминесцентных материалов [2], или являются потенциальными действующими веществами в противопаразитарных препаратах в случае 2-фосфорилбензотиазолов [3]. В связи с этим существует постоянный интерес в разработке эффективных методов получения данных соединений.

Нами был предложен новый метод синтеза 2-бензотиазол- и 2-бензоксазолкарбоксамидов, основанный на циклизации amino(thio)fenolov с 2-хлорацетамидами в условиях промотирования серой (Схема 1) [4]. Было показано, что реакция гладко протекает при использовании в качестве растворителя воды, легко масштабируется, не требует использования дополнительных окислителей или труднодоступных катализаторов, а также носит общий характер для субстратов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. С использованием отработанных условий с выходами от 27-99% синтезирована широкая серия 2-карбомоил-, а также 2-фосфорилбензо(ти/окс)азолов.

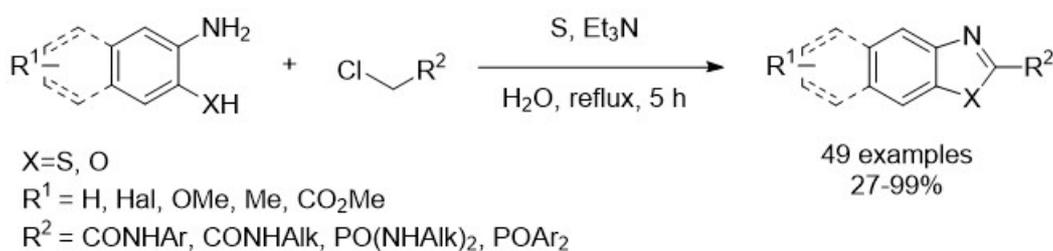


Схема 1. Синтез 2-карбомоил- и 2-фосфорилбензо(ти/окс)азолов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

**Литература**

1. Dhameliya T. M. et al. Benzo [d] thiazole-2-carbanilides as new anti-TB chemotypes: design, synthesis, biological evaluation, and structure-activity relationship //Eur. J. Med. Chem. – 2018. – Т. 155. – С. 364-380.
2. Koshelev D. S. et al. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application //Dyes Pigm. – 2019. – Т. 170. – С. 107604.
3. Sayed A. A. et al. Identification of oxadiazoles as new drug leads for the control of schistosomiasis //Nat. med. – 2008. – Т. 14. – №. 4. – С. 407-412.
4. Kozlov M. A. et al. Synthesis of Benzothiazole and Benzoxazole 2-carboxamides by 2-Chloroacetamides and 2-Amino (thio) phenols Cyclocondensation with Elemental Sulfur in Water //Eur. J. Org. Chem. – 2022. – Т. 2022. – №. 30. – С. e202200586.

## Синтез и противовирусная активность новых водорастворимых производных фуллерена

Большакова В.С.,<sup>1,2</sup> Краевая О.А.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: [valeriya.bolshakova.01@mail.ru](mailto:valeriya.bolshakova.01@mail.ru)

На протяжении последних десятилетий активно развивается химия фуллеренов. Фуллерены нашли свое применение во многих областях нашей жизни, в том числе в медицине, благодаря своим противовирусным, противоопухолевым, антиоксидантным и нейропротекторным свойствам. Однако они гидрофобны и не способны растворяться в воде без предварительной функционализации. Существует множество способов ковалентной функционализации фуллеренового каркаса. Одними из самых перспективных, являются методы, основанные на замещении атомов галогена, присоединенных непосредственно к каркасу фуллерена на другие функциональные группы.

Наша лаборатория проводит активные исследования в данной области. В рамках этой работы будут обсуждаться несколько новых реакций получения водорастворимых производных фуллерена. Одной из них является реакция фуллереновых хлорангидридов с трет-бутиловыми эфирами аминокислот (Схема 1а) с последующим снятием защитных групп. Данный метод позволил значительно упростить получение производных фуллерена с присоединенными остатками аминокислот. Также были обнаружены две последовательные реакции, позволяющие получать новые уникальные несимметричные производные фуллерена с двумя [1] и тремя различными типами функциональных аддендов (Схема 1b, c). Нами было синтезировано более 30 ранее неизвестных производных фуллерена. Все полученные соединения были гидролизованы и превращены в водорастворимые калиевые соли. Большинство синтезированных производных продемонстрировали выраженную противовирусную активность в отношении вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1) и двух типов вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1 NL4.3 и ВИЧ-2 ROD).

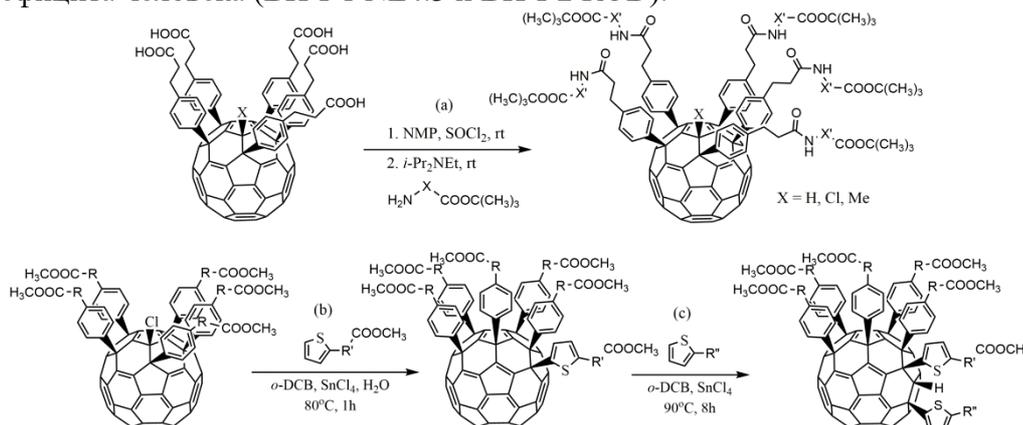


Схема 1. Синтез производных фуллерена с присоединенными остатками амидов аминокислот (а), двумя (b) и тремя различными типами функциональных аддендов (с)

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №19-13-00411-П).

### Литература

1. Kraevaya O. A., Bolshakova V. S., Peregudov A. S., Chernyak A. V., Slesarenko N. A., Markov V. Yu., Lukonina N. S., Martynenko V. M., Sinigubova E. O., Shestakov A. F., Zarubaev V. V., Schols D., Troshin P. A. Water-promoted reaction of C<sub>60</sub>Ar<sub>5</sub>Cl compounds with thiophenes delivers a family of multifunctional fullerene derivatives with selective antiviral properties // Org. Lett. 2021. Vol. 23. P. 7226–7230.



## Гидросилилированные алкенил-ферроцены для процессов формирования функционализированных органосилоксановых аэрогелей с использованием техники СКФ

Брусова М.М.,<sup>1</sup> Панова Л.В.,<sup>1</sup> Попков М.А.,<sup>2</sup> Арзуманян А.В.<sup>3</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [zti1212@icloud.com](mailto:zti1212@icloud.com)

Аэрогель, как твердый материал, представляет собой открытую, высокопористую сетчатую структуру, обладающую высочайшей площадью поверхности, предельно низкими плотностью и теплопроводностью. Именно эти характеристики делают аэрогели привлекательным базисом научного и технологического применения.

Настоящая работа развивает новый методический подход к получению самостоятельного семейства силоксановых аэрогелей, функционализированных металлоорганическими фрагментами. Успех этого направления позволит получать высокоэффективные катализаторы процессов, протекающих в газовой фазе и в среде сверхкритических флюидов.

В этом направлении нами впервые успешно осуществлены реакции гидросилилирования ферроценсодержащих алкенов и алкинов триэтоксисиланом и метилдиметоксисиланом с использованием катализатора Карстедта. Получена серия из 11 ферроценовых производных с триэтокси- и метилдиметоксисилильными заместителями в боковой цепи. Изучена региоселективность этих реакций. Три полученных соединения были успешно использованы в синтезе аэрогелей. Получение ферроценилированных аэрогелей осуществляли с использованием методической версии амфотерного катализа  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , применяемого в ИНЭОС РАН [1]. Варьированием соотношения реагентов определены предельные количества ферроценильных фрагментов, допускающих формирование устойчивых композитных аэрогелей.

Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, методом низкотемпературной адсорбции азота. В результате данных исследований было установлено, что максимально возможное содержание железа, которое можно успешно ввести таким образом в аэрогель составляет 9.8%, что в пересчете на ферроценовые фрагменты составляет 32.7%. По данным мессбауэровской спектроскопии все образцы синтезированных аэрогелей содержат атомы железа исключительно в форме ферроценовых фрагментов. Показано, что с ростом содержания ферроцена в аэрогеле плотность материала плавно растет, а средний размер пор снижается.

Таким образом, нами была доказана принципиальная возможность модификации силоксанового аэрогеля на этапах гелеобразования металлоорганическими фрагментами.

### Литература

1. Kholodkov D., Arzumanyan A., Novikov R., Kashin A., Polezhaev A., Vasil'ev V., Muzafarov A. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient  $\text{BF}_3$ -Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 1961–1975.



## Синтез и исследование новых пролекарств Pt (IV) с производными BODIPY в качестве аксиальных лигандов

Бублей А.А.,<sup>1</sup> Красновская О.О.,<sup>1</sup> Спектор Д.В.,<sup>1</sup> Костюков А.А.,<sup>2</sup> Кузьмин В.А.,<sup>2</sup> Белоглазкина Е.К.<sup>1</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [anka.bubley@yandex.ru](mailto:anka.bubley@yandex.ru)

На сегодняшний день фотоактивируемые пролекарства Pt (IV) рассматриваются как перспективные агенты терапии опухолевых заболеваний. Преимуществом данных комплексов является контролируемое высвобождение цитотоксичных соединений Pt (II) при облучении светом с заданной длиной волны. При этом аксиальный лиганд может выступать не только как фотокатализатор восстановления Pt (IV) до Pt (II), но и как самостоятельный биологически активный агент фотодинамической терапии [1].

Агенты фотодинамической терапии, фотосенсибилизаторы, при облучении светом должны быть способны генерировать активные формы кислорода. Установлено, что синглетный кислород образуется при взаимодействии возбужденного триплетного состояния фотосенсибилизатора с молекулярным кислородом [2]. Флуорофоры на основе бордипиррометенов (BODIPY), способные образовывать стабильные триплетные состояния, могут выступать в качестве фотосенсибилизаторов. Одним из вариантов стабилизации триплетного состояния является введение в молекулу BODIPY атомов тяжелых элементов, таких как бром или йод [3].

В данной работе были синтезированы два новых комплекса Pt (IV) **1** и **2** (рис. 1) с фотоактивными лигандами. Полученные соединения были выделены и охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрией высокого разрешения. Также были изучены фотохимические свойства полученных соединений и их биологическая активность. Соединение **2** способно генерировать синглетный кислород, что делает полученный комплекс перспективным агентом фотодинамической терапии.

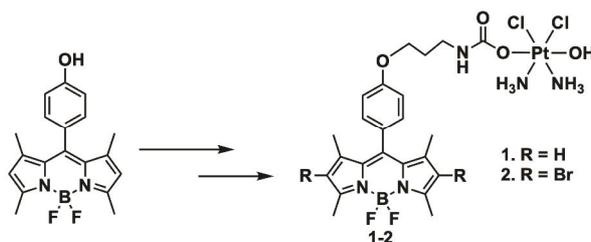


Рис 1. Структура комплексов Pt (IV) **1** и **2**

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-15-00182

### Литература

1. Spector D., Pavlov K., Beloglazkina E., Krasnovskaya O. Recent Advances in Light-Controlled Activation of Pt(IV) Prodrugs // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 23. P. 14511.
2. Gorbe M., Costero A.M., Sancenón F., Martínez-Mañez R., Ballesteros-Cillero R., Ochando L.E., Chulvi K., Gotor R., Gil S. Halogen-containing BODIPY derivatives for photodynamic therapy // *Dye. Pigment.* 2019. Vol. 160. P. 198–207.
3. Zhou L., Wei S., Ge X., Zhou J., Yu B., Shen J. External Heavy-Atomic Construction of Photosensitizer Nanoparticles for Enhanced in Vitro Photodynamic Therapy of Cancer // *J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 116. N 42. P. 12744–12749.



## Эпоха Возрождения в химии озона: синтез несимметричных биспероксидов с использованием системы ТВНР/O<sub>3</sub>

Будехин Р.А.,<sup>1,2</sup> Фоменков Д.И.,<sup>1</sup> Виль В.А.,<sup>1</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: [budekhin.r@yandex.ru](mailto:budekhin.r@yandex.ru)

Озонолиз, впервые описанный К. Шенбейном в 1840 году на примере алкенов [1], на сегодняшний день является популярным бытовым инструментом для очистки воздуха [2], а также надежным синтетическим методом для разрыва кратных связей. Однако синтетический потенциал озонолиза остается крайне ограниченным и редко выходит за рамки получения карбонильных соединений.

Настоящее исследование расширяет синтетический потенциал озона: работа посвящена синтезу геминальных алкилпероксигидропероксидов из алкенов с использованием системы гидропероксид/озон.

Совместное использование двух сильных окислителей – озона и гидропероксида, не приводит к продуктам глубокого окисления алкена, а способствует обогащению молекулы двумя различными пероксидными фрагментами, обеспечивая доступ к несимметричным биспероксидам (схема 1).

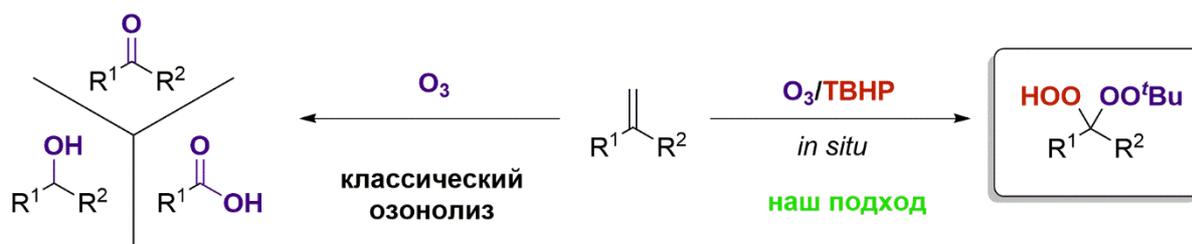


Схема 1. Озонолиз алкенов

Стоит отметить, что биспероксиды, содержащие два различных пероксидных фрагмента, невозможно селективно получить из соответствующих карбонильных соединений. Нам удалось разработать селективный метод синтеза геминальных биспероксидов с различными пероксидными фрагментами в одной молекуле с выходами от хороших до высоких. Данный подход позволяет использовать различные алкены и гидропероксиды в качестве субстратов.

### Литература

1. Rubin, M. The History of Ozone; the Schonbein Period, 1839-1868 // Bull. Hist. Chem. 2001. Vol. 26, P. 40–56.
2. Cestonaro, L.V., Marcolan, A.M., Rossato-Grando, L.G. Ozone generated by air purifier in low concentrations: friend or foe? // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. Vol. 24, P. 22673–22678.



## Синтез новых комплексов платины (II) с потенциальной противоопухолевой активностью

Буслаев Д.А., Павлова А.С., Подругина Т.А.

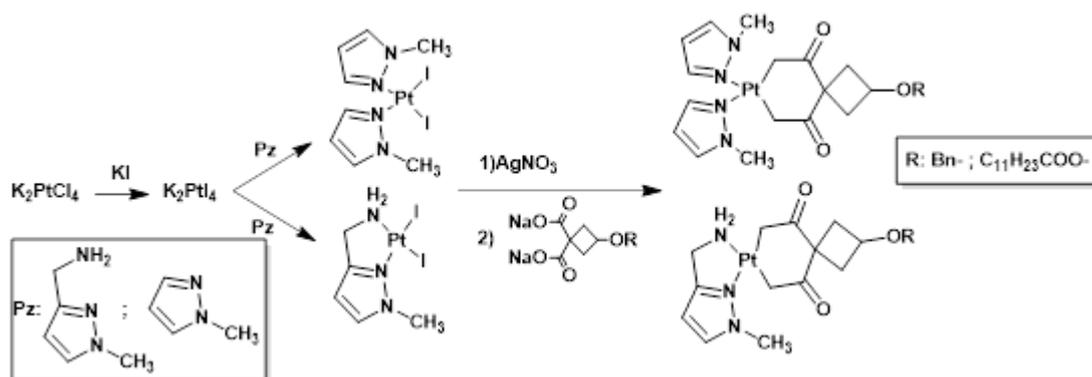
Студент, 5 курс специалитета.

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

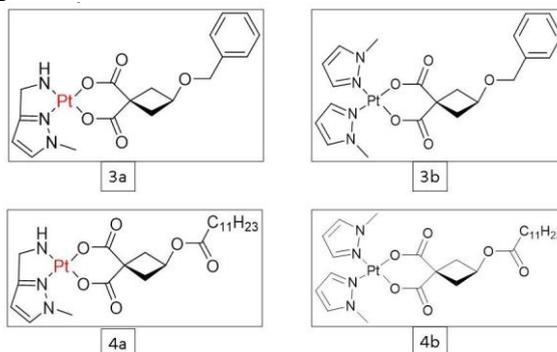
E-mail: [Fagmys@mail.ru](mailto:Fagmys@mail.ru).

Поиск новых противоопухолевых лекарственных средств с улучшенными антипролиферативными свойствами по сравнению с коммерчески доступными препаратами (цисплатин, оксалиплатин и карбоплатин) является важной задачей. Ранее нами были получены новые аналоги карбоплатина [1] на основе производных 3-гидрокициклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и комплексы платины (II) с алкилпиразольными лигандами и Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> в качестве уходящих групп [2], показавших хорошую противоопухолевую активность, сравнимую, либо превышающую активность карбоплатина, что представляет собой перспективное направление в структурном дизайне платиновых препаратов, поскольку до настоящего времени аналоги карбоплатина с гетероциклическими аминами в качестве азотсодержащих лигандов практически не изучены.

В рамках данного исследования была поставлена задача разработать метод синтеза и исследовать свойства нового типа платиновых комплексов, в которых алкилпиразолы выступают в качестве азотсодержащего лиганда-носителя и модифицированная структура 3-гидрокициклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в качестве уходящей группы.



В результате работы были выделены четыре новых комплекса, содержащих в качестве лигандов-носителей как монодентантные, так и бидентантные алкилпиразольные циклы и оценена их пролиферативная активность.



### Литература

1. Sokol M.B.; Chirkina M.V.; Yabbarov N.G.; Mollaeva M. R.; Podrugina T.A.; Pavlova A.S.; Temnov V.V.// J. Pharmaceutics, 2022, 14, №2333.
2. Kasparova J.; Kosthunova H.; Logvinov A.A.; Temnov V.V.; Borisova N.E.; Podrugina T.A.// J. Bioinorg. Chem., 2022, 2022, №1717200.

## Катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса на основе иммобилизованных на $\text{SiO}_2$ соединений вольфрама

Бушков Н. С.

Аспирант, 2 год обучения

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

E-mail: [nbushkov98@gmail.com](mailto:nbushkov98@gmail.com)

Реакции гетерометатезиса (метатезиса гетерокумуленов и/или гетероолефинов) представляют интерес как метод создания кратных связей углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом. В последние годы в Лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН удалось в значительной степени раскрыть прикладной потенциал реакции оксо-имидного гетерометатезиса (Схема 1а) за счёт использования в качестве катализаторов привитых на  $\text{SiO}_2$  имидов титана (Схема 1б), полученных в рамках методологии *Surface Organometallic Chemistry* (SOMC) [1]. Однако данные материалы чувствительны к влаге воздуха и трудоёмки в получении, что препятствует их внедрению в синтетическую практику.

Настоящая работа посвящена поиску более доступных и устойчивых каталитических систем для реакций оксо-имидного метатезиса. В качестве перспективных объектов были рассмотрены нанесенные на  $\text{SiO}_2$  оксиды V, Mo и W, благодаря а) наличию в их структуре ключевых, катализ-обуславливающих элементов - терминальных  $\{M\}=O$  фрагментов (Схема 1с); б) их доступности. Изучение синтетических возможностей гетерометатезиса при катализе наиболее активным из них  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  показало, что *N*-сульфиниламины в данных условиях способны имидировать широкий круг кетонов, позволяя получать с высокими выходами имины, в т. ч. труднодоступные классическими методами (Схема 1д).

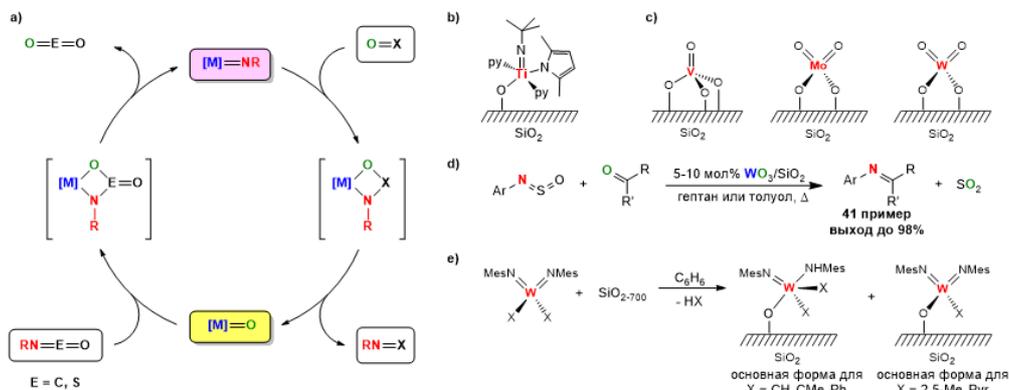


Схема 1. а) Катализаторный цикл оксо-имидного метатезиса. б) Катализатор-лидер. в) Структура поверхностных металл-содержащих сайтов для  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ . д) Синтез иминов, катализируемый  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . е) Графтинг имидных комплексов вольфрама

В целях дальнейшего изучения механизмических аспектов реакции были получены модельные гетерогенные катализаторы с использованием подхода SOMC, т.е. путём графтинга молекулярных комплексов на поверхность носителя. Исследование материалов на основе имидов вольфрама, иммобилизованных на частично дегидроксилированном диоксиде кремния ( $\text{SiO}_{2-700}$ ), комплексом физико-химических методов (твердотельная ЯМР-спектроскопия, элементный анализ и др.) показало, что селективность графтинга сильно зависит от природы уходящей группы (Схема 1е).

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант №19-73-10163)

### Литература

- Zhizhko P. A., Bushkov N. S., Pichugov A. V., Zarubin D. N. Oxo/imido heterometathesis: From molecular stoichiometric studies to well-defined heterogeneous catalysts // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 448. P. 214112.

## Влияние лигандного окружения в комплексах типа Ховейды-Граббса на их каталитическую активность

**Васильев К.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Российский университет дружбы народов,*

*Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: [kivi404@ya.ru](mailto:kivi404@ya.ru)*

Данная работа посвящена разработке эффективных методов синтеза новых металлокомплексов типа Ховейда-Граббса с неизученным лигандным окружением для исследования их каталитической активности в реакции метатезиса олефинов.

Исходя из конечного этапа сборки катализатора (Схема 1) была проведена работа по получению  $\alpha$ -замещенных стиролов, для введения их в реакцию с ранее описанными комплексами Ind II для получения новых металлокомплексов типа Ховейда-Граббса.

Для получения 2-винилбензиламинов в качестве предшественника использовались 1-алкил-3,4-дигидроизохинолины, которые последовательно алкилировали диалкилсульфатами и восстанавливали с получением соответствующих 1-алкил-N-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (THQs). После чего проводили повторное алкилирование атома азота с последующим расщеплением по Гофману [1].

Для «сборки» металлокомплексов стиролы, полученные в первой части работы, вводили в реакции с инденилиденовым комплексом Ind II в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле.

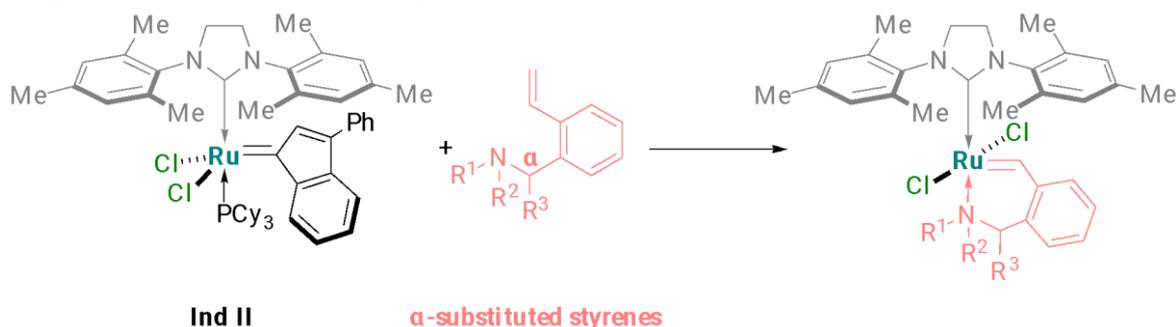


Схема 1. Синтез дикоординированных рутениевых катализаторов

В заключительной части работы были изучены каталитические свойства полученных комплексов рутения в модельных реакциях метатезиса с образованием цикла (RCM) для оценки их эффективности.

### Литература

1. Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchokov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. Influence of Substituents in a Six-Membered Chelate Ring of HG-Type Complexes Containing an N→Ru Bond on Their Stability and Catalytic Activity // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 1188.



## Синтез и биологическая активность 5-((4-фторфенилтио)метил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов

Васильева Е.А.,<sup>1,2</sup> Яблокова Л.М.,<sup>2</sup> Сидоренко Е.О.<sup>2</sup>

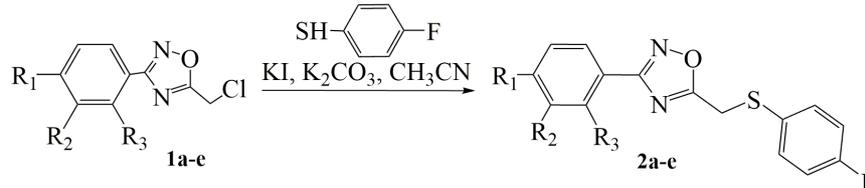
Аспирант 1 год обучения

<sup>1</sup> Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина  
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

<sup>2</sup> Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского,  
естественно-географический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: [elena.vasileva.1997.lena@mail.ru](mailto:elena.vasileva.1997.lena@mail.ru)

В реестре лекарственных средств представлены препараты, обладающие различной фармакологической активностью, синтезируемые алкилированием соответствующих S-нуклеофилов [1, 2]. Данная работа посвящена синтезу, характеристике и изучению антимикробной активности продуктов алкилирования 4-фтортиофенола 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами (схема 1).



2: а) R<sub>1</sub>=F, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H 40%; б) R<sub>1</sub>=CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H 81%; в) R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H 56%;  
д) R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub> 54%; е) R<sub>1</sub>=Cl, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H 89%

Схема 1. Схема синтеза 5-((4-фторфенилтио)метил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов

Ранее нами было проведено алкилирование фенолов 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами [3], синтез целевых продуктов в аналогичных условиях не привел к искомому результату, в связи с чем был проведен эксперимент по определению оптимальных условий синтеза. В качестве модельного алкилятора был использован 3-(4-(трифторметил)-фенил)-5-(хлорметил)-1,2,4-оксадиазол. Эксперимент показал, что оптимальными являются следующие условия: соотношение алкилятор: S-нуклеофил: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: KI – 1:1:1.5:0.25; растворитель – ацетонитрил, температура 20 °С. По разработанной методике был синтезирован ряд целевых продуктов с хорошими выходами 40 – 90 %. Структура и чистота полученных соединений были доказаны методом ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии.

Полученные соединения были протестированы на способность угнетать рост штаммов Грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* С600, а также Грам-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 в диапазоне концентраций 8-256 мкг / мл в трехкратной повторности. Все соединения в условиях эксперимента показали низкую растворимость в водных растворах (концентрация ДМСО – 0,5 %) и исследовались в виде суспензий. Было показано, что соединение **2c** обладает незначительной антимикробной активностью; минимальная ингибирующая концентрация (МИК) на штамме *E.coli* С600 составила 128 мкг/мл, МИК *St.aur.* ATCC-25923 составила >256 мкг/мл.

### Литература

1. Pat.US 2003/225158A1, США, МПК С 07 D 311/76. Compounds that modulate PPAR activity and methods for their preparation // Auerbach V. J., Bratton L. D.; заявитель и патентообладатель Warner-lambert company; заявл. 22.01.03; опубл. 04.12.03.
2. Регистр лекарственных средств России [Электронный ресурс]// <https://www.rlsnet.ru/>
3. Шетнев А.А, Васильева Е.А., Проскурина И.К., Форостянко А.С., Преснухина С.И., Тарасенко М.В., Лебедев А.С., Ивановский С.А., Котов А.Д. Синтез и биологическая активность 5-(арилоксиметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолов // ЖОРХ, 2022. Т. 58, № 3, с. 293 – 302.



## Изучение реакции диспропорционирования ди(хлорацетата) и диметакрилата три-пара-толилсурьмы методом ЯМР-спектроскопии

**Вахитов В.Р.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

имени Н.И. Лобачевского,

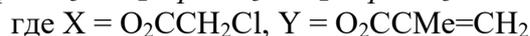
химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: [cj2001@mail.ru](mailto:cj2001@mail.ru)

Дикарбоксилаты триарилсурьмы  $Ar_3Sb(O_2CR)_2$  проявляют антилейшманиозную активность, сополимеризуются с органическими мономерами, позволяя получать металлонаполненные органические стекла и полимеры [1]. Особый интерес вызывают несимметричные дикарбоксилаты  $Sb(V)$ , имеющие повышенную растворимость, что открывает широкие возможности их применения в полимеризации и фотолитографии.

Ди(хлорацетат) три-пара-толилсурьмы (**I**) и диметакрилат три-пара-толилсурьмы (**II**) синтезированы по реакции окислительного присоединения из  $p-Tol_3Sb$ , соответствующих карбоновых кислот и пероксида водорода в диэтиловом эфире с выходами до 90%.

Соединение **II** является новым, соединение **I** ранее получалось с применением  $t-BuOOH$  в качестве окислителя [2]. Синтез  $p-Tol_3Sb(O_2CCH_2Cl)(O_2CCMe=CH_2)$  (**III**) проводился по реакции диспропорционирования **I** и **II** в ЯМР-ампуле по реакции:



Данный эксперимент привел к получению смеси **I**, **III** и **II** в соотношении 1:2:1, что хорошо показывает метод ЯМР-спектроскопии (рис. 1).

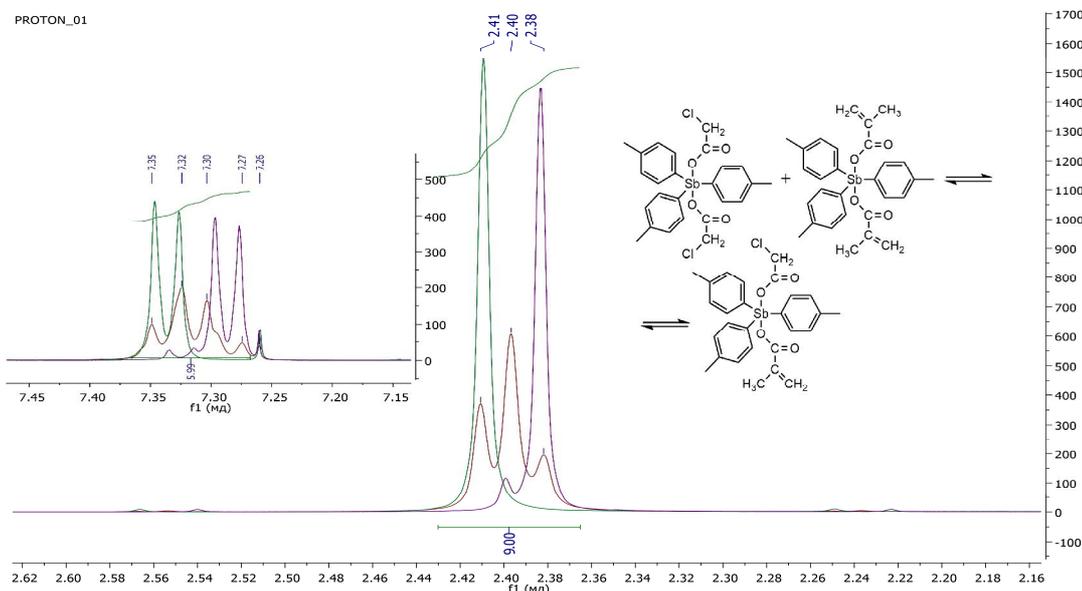


Рис.1. ЯМР-спектр продукта диспропорционирования **III** (красный) с наложением для сравнения спектров исходных реагентов (**I** – зеленый, **II** – фиолетовый).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госадаания, проект FSWR-2023-0025.

### Литература

1. Гущин А.В., Малеева А.И., Вахитов В.Р. и др. Синтез производных  $Ph_3Sb(O_2CR)_2$  с непредельными карбоновыми кислотами и использование дикротоната трифенилсурьмы для получения  $Sb$ -содержащих полимеров // ЖОХ. 2023. Т. 93(2). С. 1-13.
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Синтез и строение дикарбоксилатов трифенил- и трис(пара-толил)сурьмы // Коорд. химия. 2021. Т. 47(5). С. 293-299.

**Синтез 2-арилзамещённых тиоморфолин-3,5-дионов – лигандов CRBN****Вебер Д.И.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

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

PROTAC – инновационная техника деградации целевых белков в клетке при помощи бифункциональных молекул [1]. Одна часть такой молекулы представляет из себя лиганд непосредственно к целевому белку, связанный при помощи линкера с другой частью – лигандом к убиквитинлигазе. Таким образом обеспечивается близость лигазы к белку, что значительно повышает эффективность его уничтожения протеасомами. Такой способ позволяет эффективно избавляться от белков патогенов различных заболеваний, что обуславливает интерес химиков-фармацевтов к технологии PROTAC.

Сейчас активно ведётся поиск лигандов как к белкам патогенов, так и к различным убиквитинлигазам. Одной из таких лигаз является CEREBLON (CRBN), и 2-арилзамещённые тиоморфолин-3,5-дионы – перспективные претенденты на роль лигандов к ней. Нами предложен простой и эффективный метод получения тиоморфолин-3,5-дионов с ароматическими и гетероароматическими заместителями в положении 2.

В качестве исходных субстратов нами был выбран ряд ароматических альдегидов **1**. Они вводились в реакцию Штреккера с получением циангидринов **2**. Далее активация гидроксигруппы в соединениях **2** действием мезилхлорида и последующее алкилирование метилтиогликолята **3** приводило к получению цианоэфиров **4**. Последние, без выделения, вводились в реакцию циклизации, протекающую в растворе уксусной кислоты в присутствии  $H_2SO_4$ , давая, тем самым, целевые 2-арилзамещённые тиоморфолин-3,5-дионы **5**.

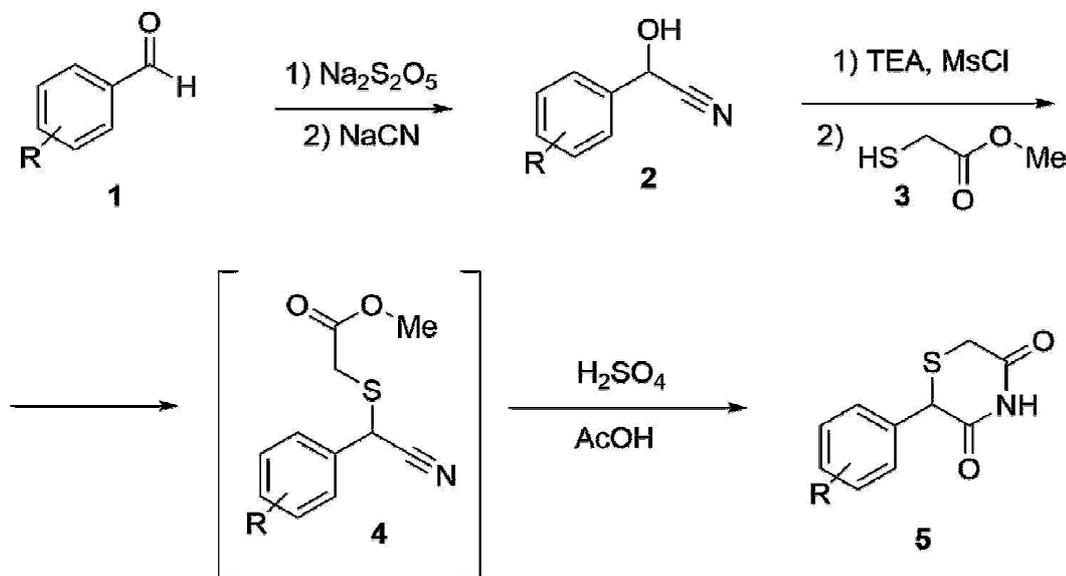


Схема 1. Синтез 2-арилтиоморфолин-3,5-дионов

Структуры всех полученных соединений были охарактеризованы методами ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  спектроскопии, а также данными HRMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00005.

**Литература**

1. Xinyi Li et al. Proteolysis-targeting chimeras (PROTACs) in cancer therapy // Molecular Cancer. 2022. Vol. 21, № 99, P. 1-30.

**Получение новых спироциклических каркасов с помощью тандема перегруппировки Кляйзена и внутримолекулярного присоединения по Михаэлю**  
**Вепрева А. С.,<sup>1</sup> Янович А. Д.,<sup>2</sup> Кантин Г. П.,<sup>1</sup> Дарьин Д. В.<sup>1</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Академическая гимназия Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [nastya\\_vepreva15@mail.ru](mailto:nastya_vepreva15@mail.ru)

Спироциклические соединения представляют большой интерес в области медицинской химии, поскольку они обладают выраженной трехмерной структурой и умеренной конформационной жесткостью, что повышает вероятность комплементарности молекулы конкретной белковой мишени. В последние годы было разработано много эффективных подходов к синтезу спироциклических каркасов, в том числе с использованием диазореагентов на ключевом этапе построения спироцикла.

Диазоарилденсукцинимиды (ДАС) представляют собой один из уникальных с точки зрения структуры и реакционной способности классов диазочарбонильных соединений. Недавно было показано, что их можно использовать для синтеза спироциклических тетрагидропиранов [1], оксиранов [2] и 2-бензоксепинов. [3]

В настоящей работе представлен эффективный способ получения новых спироциклических каркасов на основе  $Rh_2(esp)_2$ -катализируемого внедрения карбеноидов, генерируемых из ДАС, в связь О-Н фенолов. Полученные продукты ОН-внедрения подвергались перегруппировке Кляйзена с последующим one-pot внутримолекулярным присоединением по Михаэлю, катализируемым DABCO. Реакция циклизации во всех случаях протекала с высокой диастереоселективностью.

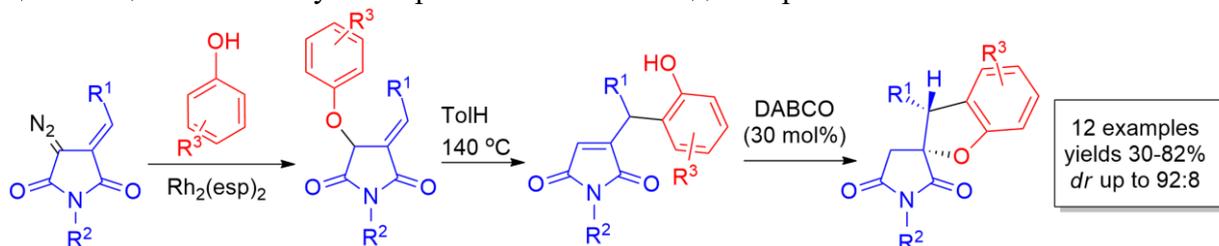


Рис. 1. Общая схема получения новых спироциклических каркасов с помощью тандема перегруппировки Кляйзена и внутримолекулярного присоединения по Михаэлю

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проектный грант 21-53-12001). Авторы благодарны Научно-исследовательскому центру магнитного резонанса, Центру химического анализа и материаловедения и Центру рентгеноструктурных методов Научного парка СПбГУ за получение аналитических данных.

### Литература

1. Dar'in, D., Kantin, G., Bakulina, O., Inyutina, A., Chupakhin, E., & Krasavin, M. Spirocyclizations Involving Oxonium Ylides Derived from Cyclic  $\alpha$ -Diazocarbonyl Compounds: An Entry into 6-Oxa-2-azaspiro[4.5]decane Scaffold // *J. Org. Chem.* 2020, 85, 23, 15586–15592.
2. Laha, D., & Bhat, R. G. Silver-Catalyzed Epoxidation of Aldehydes Using Donor-/Acceptor-type Vinyl Diazosuccinimides to Access Spiro-Pyrrolidinedioneoxiranes // *Asian J. Org. Chem.* 2020, 9, 918.
3. Vepreva, A.; Kantin, G.; Krasavin, M.; Dar'in. A General Way to Spiro-Annulated 2-Benzoxepines via  $Rh_2(esp)_2$ -Catalyzed [5+2] Cycloaddition of Diazo Arylidene Succinimides to Ketones // *Synthesis.* 2022, 54(22), 5128-5138.

## Синтез и исследование свойств нового класса антибактериальных соединений на основе амидов 4-(4-фторфенокси)анилина

**Виноградова Л.В., Комарова К.Ю.**

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [vlv010599@yandex.ru](mailto:vlv010599@yandex.ru)

В настоящее время резистентность к доступным антибиотикам у патогенных бактерий представляет собой глобальную проблему, поэтому разработка новых антибактериальных агентов – это важная задача современной медицинской химии.

Недавно было показано [1], что производные 1,2,4-оксадиазолов являются новым перспективным классом антибактериальных препаратов (схема 1, соединение 1). Мы модифицировали исходную молекулу, заменив фрагмент индола на фрагменты аминов общей формулой 2. Эти соединения были отчетливо активны в отношении бактерий ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter spp.*) (MIC=1.5-50 мкг/мл). Затем было решено еще больше упростить структуру, заменив фрагмент 1,2,4-оксадиазола на амидную связь. Соединение 3а показало хорошую антибактериальную активность, поэтому нами был осуществлен синтез ряда соединений на основе амидов 4-(4-фторфенокси)анилина 3b-м.

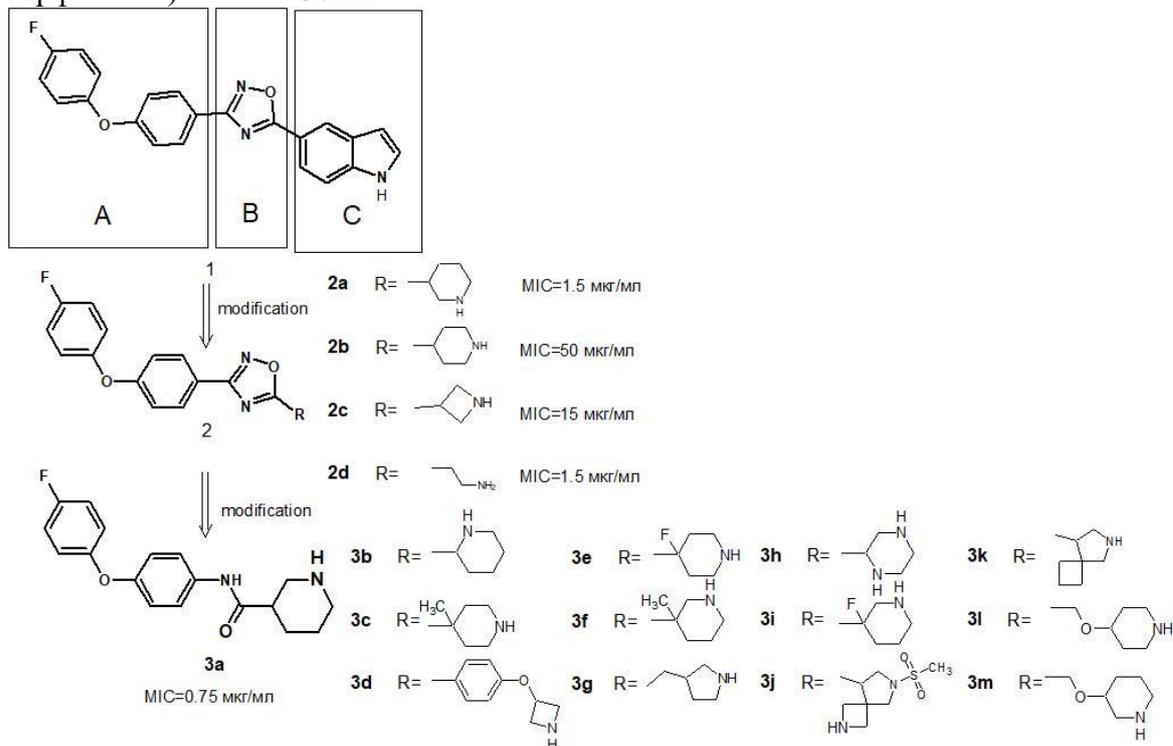


Схема 1. Общая схема модификации производного 1,2,4-оксадиазола  
 Антибактериальная активность соединений 3b-м в отношении бактерии ESKAPE изучается.

### Литература

1. Marc A. Structure–Activity Relationship for the Oxadiazole Class of Antibacterials / Boudreau, Derong Ding, Jayda E. Meisel, Jeshina Janardhanan. // ACS Med Chem Lett. - 2020. -V. 11.-№3, - P. 322–326.

**Синтез и изучение строения новых рутениевых дикоординированных катализаторов типа Хovejды-Грabbса для реакции метатезиса олефинов**  
**Волчков Н.С.**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Российский университет дружбы народов,*

*Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: [volchkovns@gmail.com](mailto:volchkovns@gmail.com)*

Ранее нашей научной группой были описаны шестичленные хелатные комплексы рутения, хорошо проявившие себя в реакции метатезиса в качестве катализаторов [1]. В литературе описаны комплексы, содержащие тридентатные бензилиденовые лиганды, которые находят свое применение в различных областях химии, а также привлекают исследователей своим необычным строением [2]. Данное исследование направлено на разработку методов получения новых лигандов с различными заместителями, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N.

Полученные лиганды были введены в реакцию с известным прекурсорным комплексом **Ind III**, целевые катализаторы были выделены в виде зеленых порошков с хорошими выходами.

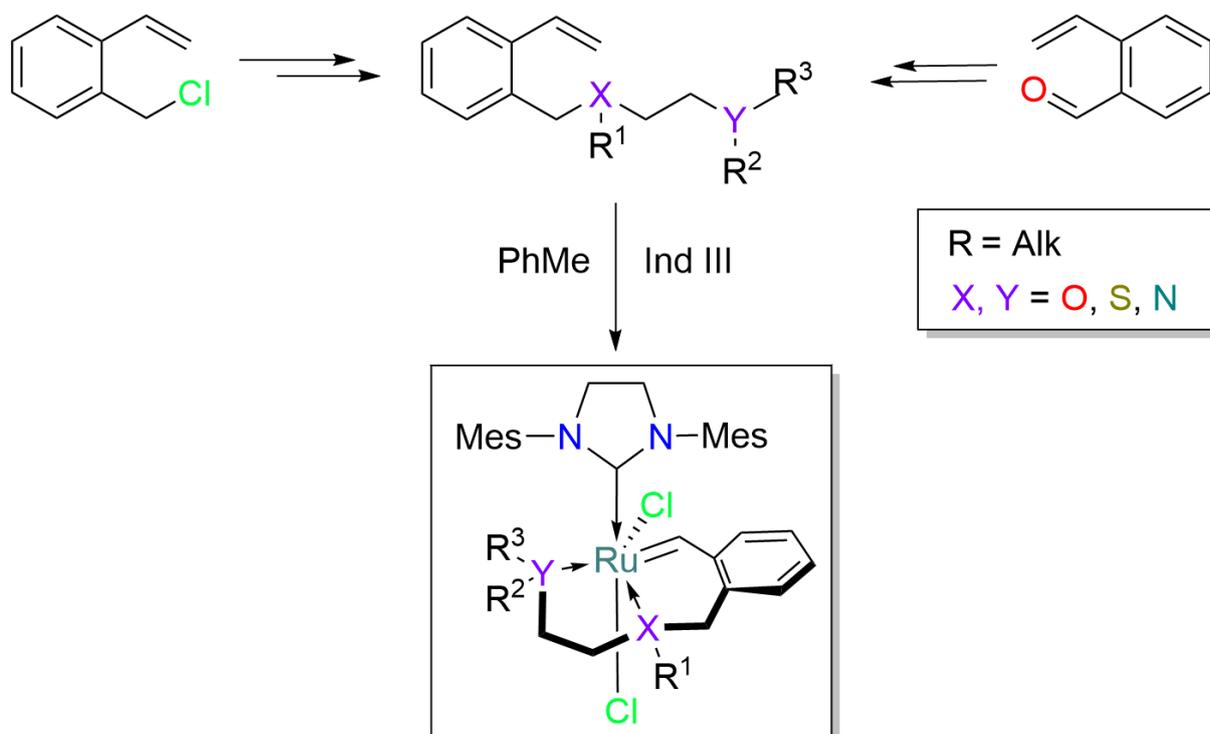


Схема 1. Синтез дикоординированных рутениевых катализаторов

### Литература

1. Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchkov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. Influence of Substituents in a Six-Membered Chelate Ring of HG-Type Complexes Containing an N→Ru Bond on Their Stability and Catalytic Activity // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 1188.
2. Gawin, R.; Makal, A.; Woźniak, K.; Mauduit, M.; Grela, K. A. Dormant Ruthenium Catalyst Bearing a Chelating Carboxylate Ligand: In Situ Activation and Application in Metathesis Reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7206–7209.

## Самосборка с участием ионов алкандиаммония и стереоспецифическое [2 + 2]-фотоциклоприсоединение (18-краун-6)стильбена

Ворожцов А.П.,<sup>1,2,3</sup> Александрова Н.А.,<sup>2</sup> Мартьянов Т.П.<sup>2,3</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия,

<sup>3</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия,

E-mail: [artem2001qaz@gmail.com](mailto:artem2001qaz@gmail.com)

Реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) непредельных соединений широко используется в органическом синтезе [1], химии полимеров и прикладной физике [2]. Однако межмолекулярные реакции ФЦП в растворах часто протекают с низкими квантовыми выходами из-за коротких времен жизни электронно-возбужденных состояний и приводят к образованию смесей изомерных циклобутанов. Эти проблемы могут быть решены благодаря использованию супрамолекулярных подходов, которые позволяют объединить молекулы непредельных соединений в пары с необходимой взаимной ориентацией двойных связей.

В настоящей работе было подтверждено образование псевдосэндвичевых комплексов (18-краун-6)стильбена (*E*)-**S** с катионами алкандиаммония  $^+H_3N(CH_2)_nNH_3^+$  (**An**<sup>2+</sup>), где  $n = 2-4$ , в ацетонитриле. Установлено, что основными продуктами фотолиза билигандных комплексов  $[(E)-S]_2 \cdot An^{2+}$  УФ-светом являются *rctt*-изомер бискраунсодержащего производного циклобутана **C**, образующийся в результате внутрисупрамолекулярного ФЦП, и краунсодержащее производное фенантрена **P** (продукт электроциклизации).

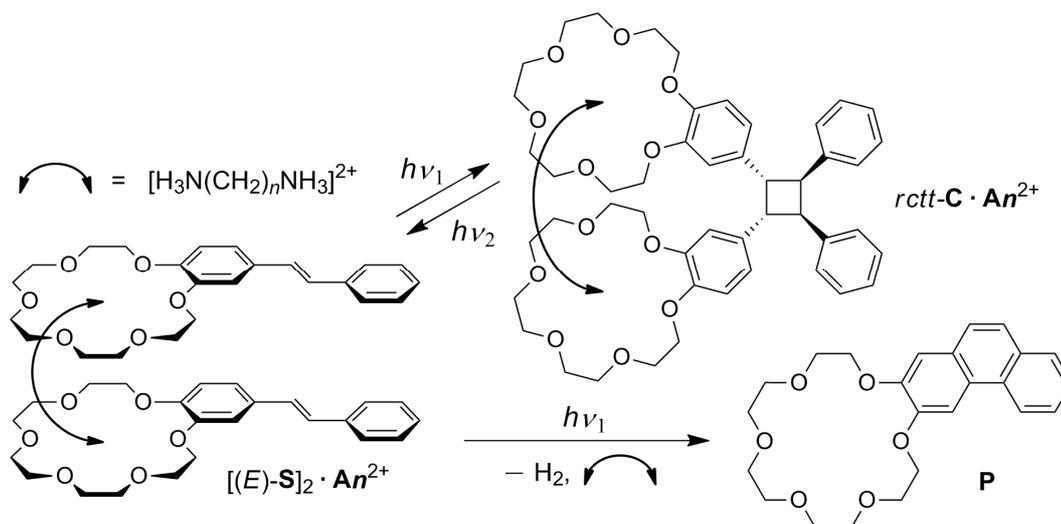


Рис. 1. Реакции фотоциклизации, протекающие в псевдосэндвичевых комплексах

Авторы выражают благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН С. П. Громову. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00064).

### Литература

1. Bach T., Hehn J. Photochemical reactions as key steps in natural product synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 1000-1045.
2. Sonoda Y. Solid-state [2+2] photodimerization and photopolymerization of  $\alpha,\omega$ -diarylpolyene monomers: effective utilization of noncovalent intermolecular interactions in crystals // *Molecules.* 2011. Vol. 16. P. 119-148.

**Противоопухолевые соединения Pt(IV) с лигандами фенольного типа****Ворошилкина К.М.<sup>1</sup>, Антонец А.А.<sup>1</sup>, Назаров А.А.<sup>1</sup>**

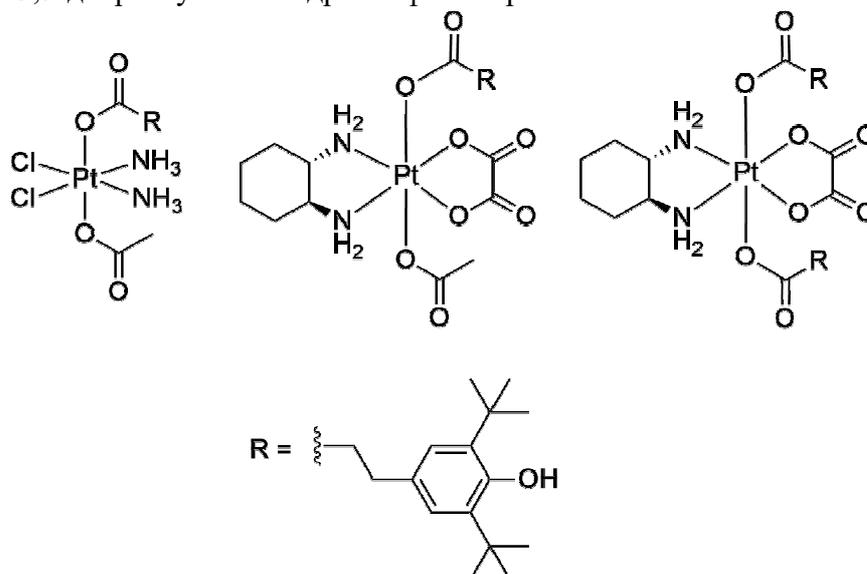
Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [kсениа.voroshilkina@chemistry.msu.ru](mailto:kсениа.voroshilkina@chemistry.msu.ru)

Соединения Pt(II) проявляют противоопухолевую активность и широко применяются в химиотерапии злокачественных новообразований. Несмотря на то, что они часто демонстрируют высокую эффективность, использование их в клинических исследованиях ограничивается рядом побочных эффектов.

Целью данной работы является получение комплексов платины, которые будут проявлять меньшую токсичность по отношению к здоровым клеткам. Одним из способов понизить общую токсичность препаратов Pt(II) является переход к соединениям Pt(IV), которые представляют собой более химически инертные соединения. К тому же, наличие двух дополнительных координационных возможностей позволяет вводить в структуру соединения дополнительные фрагменты, например, антиоксидантные. В качестве антиоксидантного фрагмента могут использоваться фенольные лиганды, которые проявляют различную активность в здоровых и опухолевых клетках, что позволяет обеспечить понижение токсичности по отношению к здоровым клеткам.

На основе аналогов цисплатина и оксалиплатина были получены 3 комплекса Pt(IV), которые содержат в своей структуре один или два антиоксидантных фрагмента. В качестве такого фрагмента в данном случае использовался лекарственный препарат – Дибуфелон или 3,5-дитретбутил-4-гидроксибензилопропионовая кислота.



**Рис. 1. Структурные формулы полученных комплексов Pt(IV)**

Чистота и строение всех полученных соединений были подтверждены с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Биологическая активность комплексов была исследована с помощью МТТ-теста на трех раковых клеточных линиях. Значения IC<sub>50</sub> лежат в области низких микромолярных концентраций (0.5 мкМ), что говорит о высокой антипролиферативной активности полученных соединений, значительно превышающей активность стандарта – цисплатина. Также были проведены исследования способности соединений индуцировать апоптоз и некроз клеток рака толстой кишки. Была оценена антиоксидантная активность данных соединений методами DPPH и CUPRAC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-63-00016).

**Синтез замещенных 1,3-тиазолов на основе 2-нитрогуанидина и его производных****Гайкова Е.М., Ковалёва О.А., Ефимова Т.П., Новикова Т.А.**

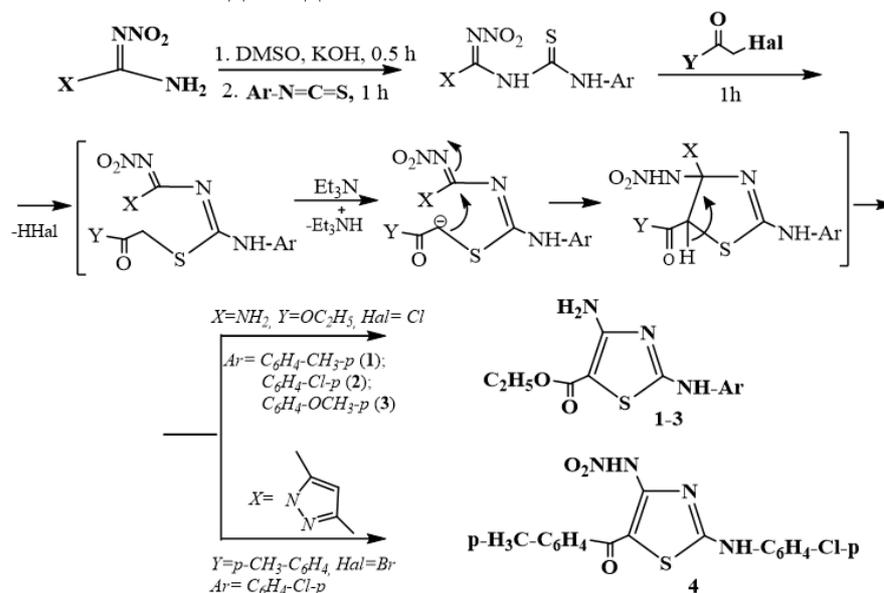
Студент, 1 курс магистратуры

Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена,

факультет химии, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

1,3-Тиазолы и их производные представляют большой интерес ввиду простоты их синтеза и широкого спектра биологической активности. Большое количество производных тиазолов нашло применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих противовоспалительным, противоопухолевым, антибактериальным, анти-ВИЧ, противогрибковым и противосудорожным свойствами [1]. Наиболее широко используемым методом синтеза тиазолов является метод Ганча, основанный на взаимодействии  $\alpha$ -галогенкарбонильных соединений с тиомочевинами и тиоамидами. Индийскими химиками был предложен последовательный трехкомпонентный *one-pot* метод синтеза 2,4-диаминотиазолов из нитрогуанидина, изотиоцианатов и  $\alpha$ -галогенкетонов [2]. Нами этим методом были получены новые представители замещенных 1,3-тиазолов, а именно, 4-амино-2-(ариламино)-5-этоксикарбонил-1,3-тиазолы (**1-3**) из 2-нитрогуанидина, арилизоотиоцианатов и этилового эфира хлоруксусной кислоты с выходами до 87%.



Замена 2-нитрогуанидина на 3,5-диметил-*N*-нитро-1*H*-пиразол-1-карбоксамидин в этом методе синтеза позволила нам выделить новый представитель - 4-нитроамино-2-(*p*-хлорфениламино)-5-(*p*-метилбензоил)-1,3-тиазол (**4**), так как имидазол является хорошо уходящей группой и конкурирует в элиминировании с нитроаминогруппой. Строение полученных соединений (**1-4**) было подтверждено методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии с привлечением двумерных гетероядерных (HMQC, HMBC) экспериментов, а также РСА для образца соединения (**1**).

**Литература**

1. Arab-Salmanabadi, S. J. // Heterocycl. Chem. 2017. (54). 3600.
2. K. G. Sreejalekshmi, K. N. Rajasekharan // Tetrahedron Letters. 2012. (53). 3627.

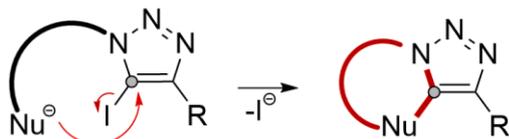


**Окислительное С-Н – Х-Н сочетание в синтезе аннелированных триазолов***Галашев Р.Н., Татевосян Р.С., Котовщиков Ю.Н., Латышев Г.В.**Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [rostislav.galashev@chemistry.msu.ru](mailto:rostislav.galashev@chemistry.msu.ru)*

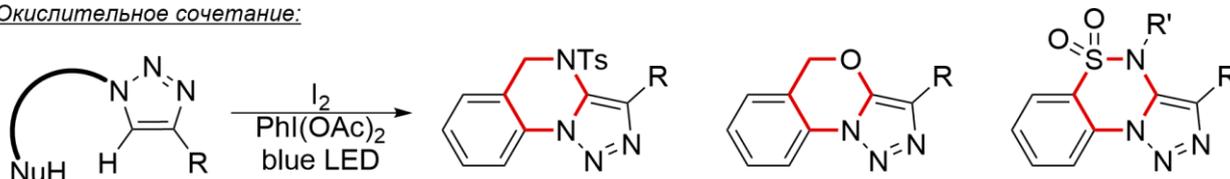
Соединения, содержащие в своей структуре фрагмент 1,2,3-триазола нашли широкое применение в различных областях, таких как, медицина и химическая биология, науки о материалах, координационная и супрамолекулярная химия. В последнее время значительные усилия были сосредоточены на исследовании методов синтеза, фотофизических свойств и биологической активности конденсированных 1,2,3-триазолов. Азид-алкиновое (3+2)-циклоприсоединение является наиболее популярным и простым способом получения соединений, содержащих фрагмент 1,2,3-триазола. Однако такая стратегия получения подобных соединений не может быть применена к структурам, содержащим гетероатом, непосредственно соединённый с триазольным кольцом, ввиду сложности синтеза и низкой стабильности соответствующих замещённых ацетиленов.

В нашей группе был разработан подход к аннелированным триазолам, основанный на реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения в 5-иодтриазах. Несмотря на его экспериментальную простоту, существенной проблемой этого метода является малая атом-экономичность.

Нуклеофильное замещение:



Окислительное сочетание:



В данной работе мы исследовали возможность использования реакции фотохимического окислительного сочетания в 5-Н-триазах для синтеза триазол-аннелированных производных дигидрохиназолина, бензоксазина и сультамов. Изучены основные ограничения данного подхода и проведено сравнение эффективности метода с ранее разработанным.



## Конформационные изомеры хелатных бис-фенилаланинатов Cu(II)

Галимов М.Н.

Студент, 4 курс бакалавриата  
Уфимский университет науки и технологий,  
химический факультет, г. Уфа, Россия  
E-mail: [miras200181@gmail.com](mailto:miras200181@gmail.com)

Хелатные фенилаланинсодержащие N,O-комплексы Cu(II) обладают высокой биологической значимостью и применяются в разработке медицинских и лекарственных препаратов, т.к. играют ключевую роль в биохимических реакциях, протекающих в организме. Важным аспектом прогнозирования биологической активности подобных комплексных соединений является установление их структуры и исследование конформационного состава различными физико-химическими методами анализа [1-3].

Помимо *цис*- и *транс*-изомерии, для бис-хелатных фенилаланинсодержащих N,O-комплексов Cu(II) характерна структурная конформационная изомерия заместителя при хиральном центре, обусловленная различной ориентацией лигандов в пространстве и относительно друг друга, благодаря разнообразному строению, структуре и физико-химическим свойствам (рис.1).

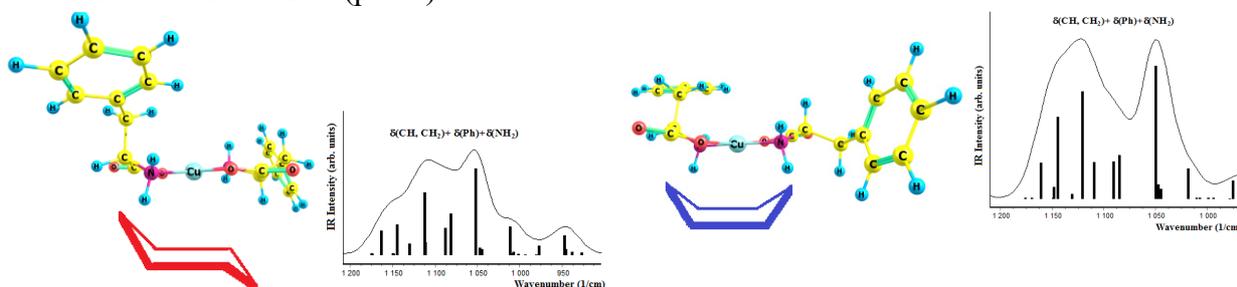


Рис.1. Структура и теоретические ИК спектры бис-фенилаланинатов в области 1120-1020  $\text{см}^{-1}$  для конформеров *tal(S)-tel(S)* "кресло" and *tal(R)-tel(S)* "ванна"

Методом квантово-химического моделирования (метод M06/6-311+G(d)) установлено, что наиболее энергетически выгодными для фенилаланинсодержащих бис-хелатов Cu(II) являются *транс*-изомеры. При этом, диастереомеры *транс*-[Cu(*S*-phe)<sub>2</sub>] (**1**) и *транс*-[Cu(*S*-phe)(*R*-phe)] (**2**) имеют существенные различия в области характеристических полос поглощения для частот  $\nu_{\text{as,s}}(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as,s}}(\text{C}-\text{O})$ ,  $\delta(\text{CH}, \text{CH}_2) + \delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$ , что позволяет интерпретировать их в ИК спектрах (рис.1).

Показано, что для комплекса **1** реализуется конформер *tal(S)-tel(S)* (структура «кресло»), а для комплекса **2** конформеры *tal(S)-tal(R)*, *tal(S)-tel(R)* (структура «ванна») [2].

### Литература

- Berestova T.V., Khursan S.L., Mustafin A.G. Experimental and theoretical substantiation of differences of geometric isomers of copper(II)  $\alpha$ -amino acid chelates in ATR-FTIR spectra // J. Spectrochim. Acta, Part A. 2020. Vol. 229. 117950.
- Berestova T.V., Gizatov R.R., Galimov M.N., Mustafin A.G. Influence of the absolute configuration of the ligand's chiral center on the structure of planar-square phenyl-containing bis-(N,O)copper(II) chelates // J. Mol. Struct. 2021. 1236. 130303.
- Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Y.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/Alanine Cu(II) and Zn(II) Complexes // Inorganics. 2022. 10(8). P. 117

## Исследование влияния природы алкинофилов на протекание клик-реакций с циклоалкином **BT9NTs**

Галкин Е.С.,<sup>1</sup> Видякина А.А.,<sup>1</sup> Данилкина Н.А.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

Email: [galkin.egor2003@mail.ru](mailto:galkin.egor2003@mail.ru)

Биоортогональные клик-реакции – уникальный синтетический инструмент, позволяющий селективно связывать молекулы, содержащие специфические клик-группы, как вне, так и внутри живых систем. Одним из наиболее широко используемых типов клик-реакций является циклоприсоединение, промотируемое напряжением, то есть взаимодействие напряженных циклических алкинов с «алкинофилами»-диполями: азидами (**SPAAC**), диазосоединениями, нитронами (**SPANC**), сиднонами (**SPSAC**) и нитрилоксидами (**SPANOC**), а также с диенами – тетразинами, 1,2-хинонами (**IEDDA**).[1]

Ранее в нашей лаборатории был разработан новый клик-реагент, азициклононин **BT9NTs**, а также продемонстрирована способность **BT9NTs** вступать в SPAAC с бензил азидом ( $k = 0.004 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). [2] Цель данной работы заключалась в исследовании активности циклоалкина **BT9NTs** по отношению к другим «алкинофилами»: диполям – диазосоединениям и нитроном, а также к диазодиену – 1,2,4,5-тетразину. Для получения **BT9NTs** в количестве до сотен миллиграмм нами была улучшена методика его синтеза. Так, получение Co-комплекса и циклизацию по Николасу удалось провести в условиях one-pot, что позволило увеличить выход на эти две стадии с 71% до 85% (Схема 1).

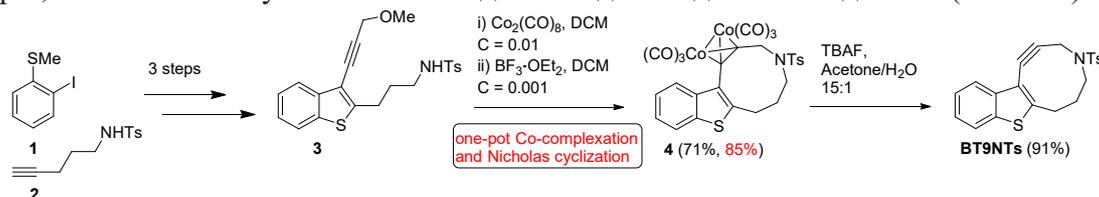


Схема 1. Метод синтеза циклоалкина **BT9NTs**

Было установлено, что «алкинофилы», реагирующие с алкинами по типу «нормальной полярности» (азид **5a**, диазосоединения **5b,c** и нитрон **5d**), то есть предоставляющие НОМО орбиталь для взаимодействия с LUMO орбиталью алкина, обладают существенно большей реакционной способностью, по сравнению с тетразином **5e**, вступающим с алкинами и алкенами в реакцию Дильса-Альдера «обращенной полярности» (**IEDDA**) (Схема 2). При этом, наиболее реакционноспособным среди диполей оказался бензил азид.

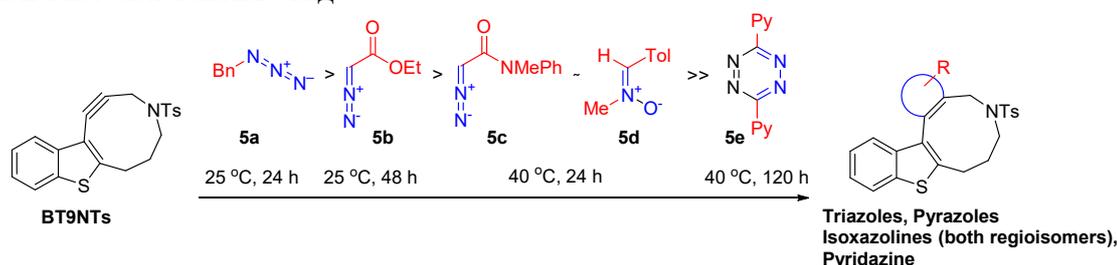


Схема 2. Циклоприсоединение **BT9NTs** с различными «алкинофилами»

Причины обнаруженных закономерностей, а также возможность применения реакций **BT9NTs** с тетразинами и азидами в ортогональных биоортогональных процессах изучаются.

### Литература

1. V. Rigolot, C. Biot, C. Lion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23084–23105.
2. N. A. Danilkina, A. I. Govdi, A. F. Khlebnikov, A. O. Tikhomirov, V. V. Sharoyko, A. A. Shtyrov, M. N. Ryazantsev, S. Bräse, I. A. Balova, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16519–16537.

**Синтез макроциклических амфифилов, содержащих терпеноидные фрагменты и изучение их мембранотропной активности****Гамиров Р.Р.<sup>1</sup>, Ахмедов А.А.<sup>1,2</sup>, Шурник Д.Н.<sup>1</sup>, Стойков.И.И.<sup>1,2</sup>***Студент, 4 курса специалитета.*<sup>1</sup> *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия*<sup>2</sup> *ФГБНУ Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Казань, Россия  
E-mail: [gamirov\\_21@mail.ru](mailto:gamirov_21@mail.ru)*

Применение плохо растворимых в воде лекарственных препаратов значительно снижает скорость их усваивания при лечении некоторых заболеваний. Это приводит к значительному снижению скорости усваивания препарата организмом. Одним из решений данной проблемой может быть инкапсулирование применяемых при лечении веществ. Для реализации инкапсулирования лекарственных препаратов особый интерес представляют макроциклические амфифилы: их уникальная, способная к предорганизации структура обладает рядом особенностей, таких как молекулярное распознавание и самосборке [1].

Пиллар[n]арены представляют собой перспективный строительный блок для синтеза макроциклических амфифилов, способных к образованию комплексов включения типа “гость-хозяин”. Как известно [1] катионные макроциклические амфифилы имеют тенденцию быстро выводиться из кровотока, но вместе с тем имеют более высокую степень поглощения клетками. Поэтому введение природных, нетоксичных липофильных фрагментов терпеноидов в предорганизованную пилларареновую платформу представляет собой оптимальный подход для создания амфифильных макроциклов. Это позволяет увеличить биосовместимость и биodeградируемость, а также оказывает эффект на способность к самоассоциации конечной структуры.

В этой работе в качестве основы макроциклической амфифильной структуры был использован деказамещённый пиллар[5]арен. В качестве липофильных терпеновых фрагментов в платформу были введены десять геранильных или фарнезильных фрагментов. Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов – спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения (HRMS). Методом ДРС и ПЭМ была оценена способность полученных соединений образовывать самоассоциаты путём самосборки в водных растворах. Было установлено, что в водной среде образуются наноразмерные агрегаты синтезированных макроциклов с диаметром 98-180 нм (PDI 0.18-0.23), которые сохраняют свою сферическую форму в диапазоне концентраций от (1×10<sup>-4</sup> М до 1×10<sup>-6</sup> М).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00187.*

**Литература**

1. Z. Zheng, W.C. Geng, Z. Xu, D.S. Guo *Macrocyclic Amphiphiles for Drug Delivery // Isr. J. Chem.* 2019. V. 59. P. 913-927.



**Синтез и Н/Д обмен новых 5-замещенных-4-метил-2-фенилпиримидинов****Гарибян В. К.<sup>1</sup>, Паносян Г.А.<sup>2</sup>, Данагулян Г.Г.<sup>1,2</sup>**

Аспирант

<sup>1</sup>Российско-Армянский университет, 0051, Армения, г. Ереван, ул. Овсена Эмина 123<sup>2</sup>Научно-технологический центр Органической и фармацевтической химии

Национальной академии наук Республики Армения, 0014, г. Ереван, пр. Азатулян 26

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

Взаимодействием соли фениламида с этоксиметилиден-производными ацетилацетона и этилового эфира ацетоуксусной кислоты осуществлен синтез 5-ацетил-4-метил-2-фенилпиримидина (**1**) и соответствующего 5-этоксикарбонилпроизводного (**2**). В дейтерометаноле (CD<sub>3</sub>OD), при добавлении CD<sub>3</sub>ONa, в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР обоих веществ отмечен дейтеробмен всех атомов водорода 4-метильной группы, а в соединении **1** также метильного фрагмента ацетильной группы. В последнем случае, сразу после добавления в раствор соединения **1** в CD<sub>3</sub>OD 1-2 каплей раствора дейтерированного метилата натрия, в спектре наблюдается исчезновение сигнала протонов ацетильной группы (Н/Д обмен), а при продолжении регистрации спектра того же образца во времени, также фиксируется постепенное уменьшение сигнала метильной группы, расположенной в положении 4 пиримидинового кольца.

В процессе регистрации спектра ЯМР соединения **2**, уже в дейтерометаноле, то есть без добавления алкоголята, зафиксирована реакция переэтерификации, а именно, замещение фрагмента OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> сложного эфира фрагментом дейтерированного растворителя (OCD<sub>3</sub>).

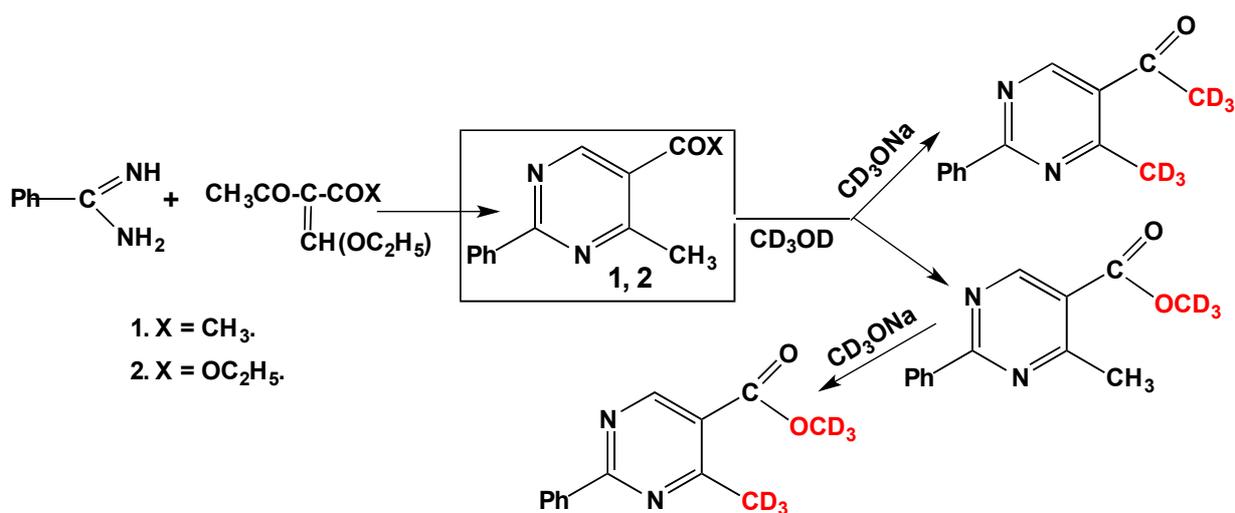


Схема 1. Н/Д обмен 5-замещенных-4-метил-2-фенилпиримидинов

Важно отметить, что Н/Д обмен протекает избирательно и не затрагивает атомы водорода бензольного и пиримидинового колец.

Осуществлены кинетические исследования (протекающего в растворе CD<sub>3</sub>ONa/CD<sub>3</sub>OD) дейтеробмена атомов водорода метильных групп обоих веществ **1** и **2**, результаты которых будут представлены и обсуждены в докладе.

## Модификация титаноцен дихлорида с целью увеличения устойчивости к гидролизу в физиологических средах

Гибадулина К.Р., Гук Д.А.

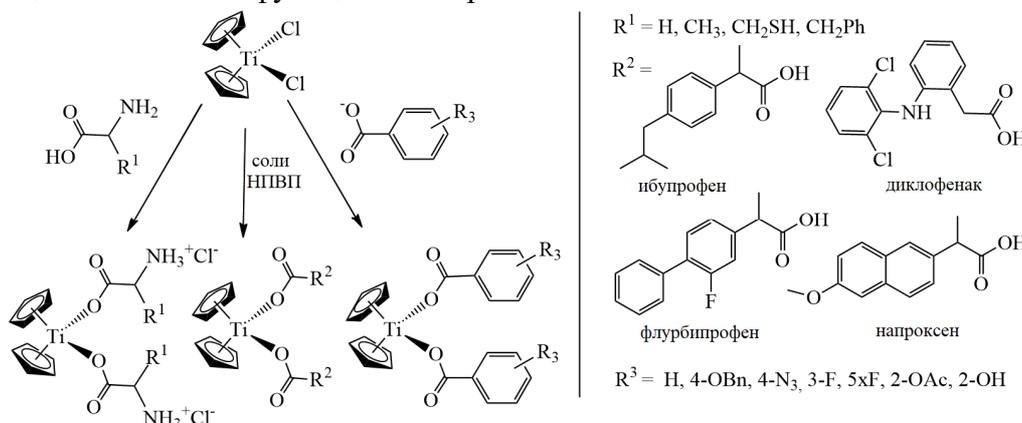
Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: [karingib22@gmail.com](mailto:karingib22@gmail.com)

Согласно данным ВОЗ онкологические заболевания занимают второе место среди причин смертности в развитых странах [1]. Со времен открытия цисплатина основу цитотоксической терапии составляют препараты на основе платины. Недостатком такого лечения является формирование резистентности к препаратам, а также ряд тяжёлых побочных эффектов, связанных с накоплением платины в организме и её абииогенностью [2]. Решением данной проблемы может стать поиск новых координационных соединений на основе других переходных металлов, в частности титана: биосовместимого металла, не обладающего выраженной токсичностью на неопухолевых клетках. Титаноцен дихлорид является структурным аналогом цисплатина и поэтому привлекает внимание исследователей.

Несмотря на высокую эффективность в экспериментах *In vitro* и *In vivo* и успешно завершённые доклинические испытания, титаноцен дихлорид не показал эффективности в клинических испытаниях [3]. Считается, что причиной этому является низкая устойчивость в водных и физиологических средах. Движущей силой гидролиза является высокая оксигенофильность титана и образование более прочной связи Ti-O ( $\Delta H_{f298} = 662 \text{ кДж/моль}$ ) по сравнению со связью Ti-Cl ( $\Delta H_{f298} = 494 \text{ кДж/моль}$ ) [4]. Замена хлорид-ионов на карбоксилат-содержащие лиганды может решить проблему гидролиза и позволит дополнительно функционализировать титаноцен.



Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств комплексов титаноцена с аминокислотами, бензойными кислотами и нестероидными противовоспалительными препаратами (НПВП). Введение бензойных кислот с донорными и акцепторными заместителями влияет на окислительно-восстановительные свойства титана, аминокислот – на растворимость в воде, НПВП – на липофильность молекулы и, следовательно, способность проникать через клеточную мембрану.

### Литература

1. Sung H., et al. Global Cancer Statistics 2020: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries // *CA. Cancer J. Clin.* 2021. V. 71. P. 209–249.
2. Zhou J. et al. The Drug-Resistance Mechanisms of Five Platinum-Based Antitumor Agents // *Front. Pharmacol.* 2020. V. 11. P. 1–17.
3. Kröger N., et al. Phase II Clinical Trial of Titanocene Dichloride in Patients with Metastatic Breast Cancer // *Onkologie.* 2000. V. 23. P. 60–62.
4. LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY 15th Edition / Dean J.A. - McGrawHill, Inc, 1999. - ISBN 0-07-016384-7.



## Арилнитрены как интермедиаты фотоиницированного синтеза азотсодержащих гетероциклов

*Гуричева М.А., Будруев А.В., Покровская А.В.*

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*E-mail: [m.a.giricheva@gmail.com](mailto:m.a.giricheva@gmail.com)*

Соединения, содержащие шести и семичленные азотсодержащие гетероциклы, являются фармакологически активным веществом многих лекарственных средств. Так, азепины – семичленные азотсодержащие гетероциклы, входят в число 100 наиболее распространённых гетероциклов, используемых при разработке лекарственных препаратов. Соединения феноксазинового ряда также достаточно распространены и входят в состав седативных, противоопухолевых препаратов. Современные методы синтеза азепинов включают [4+3], [5+2] и [6+1] циклоприсоединения. Данные подходы чаще всего сложны в реализации, многостадийны и используют разнообразные металлорганические катализаторы.

Альтернативным способом синтеза азепинов может быть фотоиницированная реакция арилазидов с нуклеофилами. Арилазиды при облучении ультрафиолетом способны генерировать арилнитрен, химия которого в значительной степени определяется условиями проведения реакций.

В ходе данной работы осуществлён синтез 2-аминозамещённых 3Н-азепинов облучением (254 нм) раствора арилазида и амина в диоксане в кварцевом реакторе при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Для выделения азепинов использовали метод колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейный эфир – этилацетат.

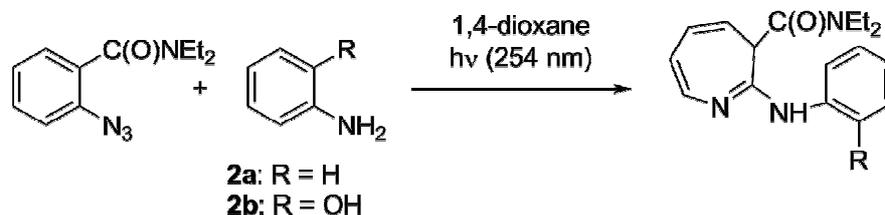


Схема 1. Синтез 2-аминозамещённых 3Н-азепинов

2-амино-3Н-феноксазин-3-он получен облучением смеси 2-азидофенола в присутствии 2-аминофенола при комнатной температуре. Выход феноксазинона мало зависел от используемого растворителя. Наилучший результат наблюдался в этаноле, наихудший – в 1,4-диоксане.

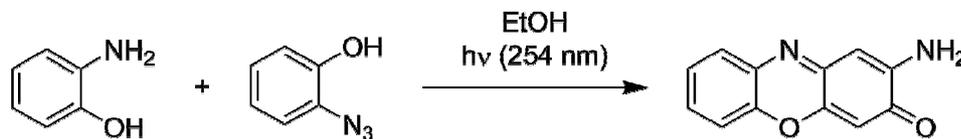


Схема 2. Синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-она

Таким образом, арилнитрены, полученные облучением арилазидов, могут быть использованы в качестве многофункционального интермедиата для получения разнообразных шести и семичленных азотсодержащих гетероциклов.

*Работа осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Технолатформа2035», проект FSWR-2021-014.*



## Синтез изоцианатов из аспирина и производных пропионовой кислоты и получение 1,3-дизамещенных мочевины на их основе

Гладких Б.П.<sup>1</sup>, Дьяченко В.С.<sup>1</sup>, Бурмистров В.В.<sup>1</sup>, Бутов Г.М.<sup>1,2</sup>

Младший научный сотрудник ВолгГТУ

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» ВолгГТУ, Россия, 400005 Волгоград, просп. Ленина, 28

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал) ВолгГТУ, Россия, 404121 Волжский, ул. Энгельса, 42а

E-mail: gladkih-boris@mail.ru

Для улучшения фармакокинетических параметров и повышения активности ингибиторов в отношении sEH, нами предложен синтез биологически активных 1,3-дизамещенных мочевины на основе структур, которые относятся к классу НПВП.

One pot методом были получены изоцианаты из аспирина, ибупрофена, напроксена, кетопрофена, флурбипрофена (выходы 85-95 %), которые вовлекались в реакции с «флагманскими» аминами и (адамантан-1-ил)метиламином для получения 1,3-дизамещенных мочевины с высокими выходами (схема 1, таблица 1).

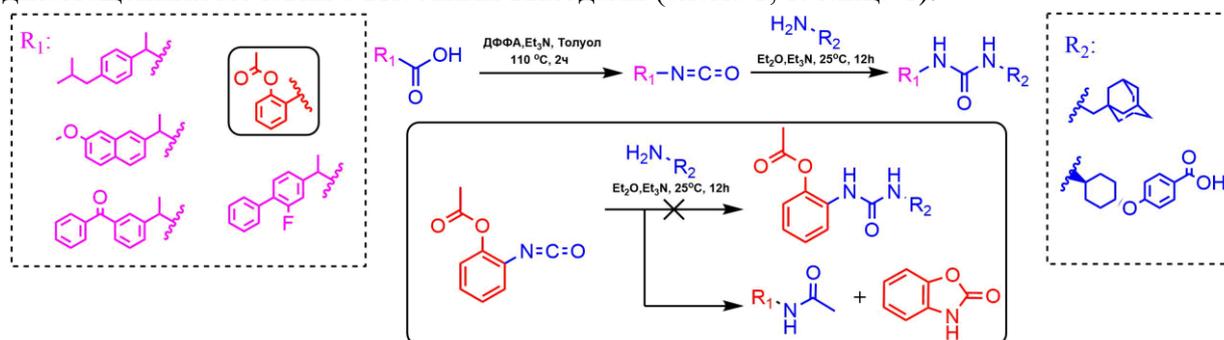


Схема 1. Получение изоцианатов из аспирина и производных пропионовой кислоты и 1,3-дизамещенных мочевины на их основе

Однако 2-изоцианатофенил ацетат в реакциях с аминами вместо ожидаемых мочевины образует ацетамида, а также 2-бензоксазолинон, что подтверждено данными PCA.

Таблица 1. Коэффициенты липофильности, температуры плавления и водорастворимость синтезированных 1,3-дизамещенных мочевины

Структура	T <sub>пл.</sub> , °C	LogP*	Растворимость, мкМ**
	192	5.52	260 ± 20
	169	5.94	50 ± 20
	182	5.43	80 ± 20
	-	5.86	-
	-	5.67	-
	-	6.10	-
	215	6.10	290 ± 20
	230	6.53	30 ± 20

\*Расчитан с помощью программы Molinspiration (<http://www.molinspiration.com>) © Molinspiration Cheminformatics.

\*\*Водорастворимость соединений была исследована на спектрофотометре «THERMO FISHER SCIENTIFIC Genesys 180» (США) по известной методике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук в научном направлении «Химические науки» №МК-2490.2022.1.3

**Домино-реакции 2-имидазолинов и электронодефицитных алкинов****Голубенкова А.С., Чернобровкина В.В.**

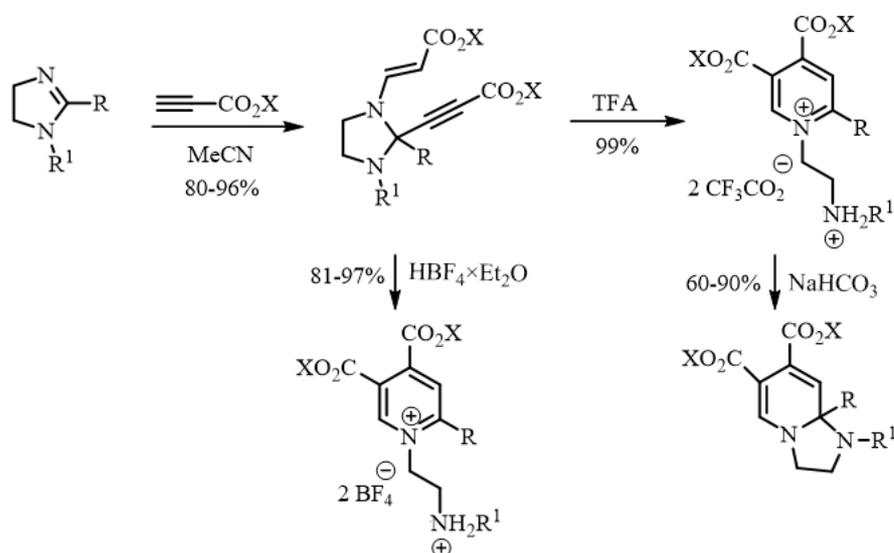
Аспирант, 3 год обучения

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

Производные пиридина представляют собой обширную группу органических молекул, используемых в качестве лекарственных средств, также пиридиновый фрагмент встречается в структурах алкалоидов и витаминов. Так, например, пиридиновые соли применяются в качестве противомикробных и антибактериальных препаратов, в то же время пиридиновые соли являются удобным инструментом органического синтеза.

Настоящая работа раскрывает наши последние результаты, касающиеся домино-трансформаций аддуктов циклических амидинов и электронодефицитных терминальных алкинов в присутствии протонных кислот. В качестве исходных соединений мы рассматриваем 2-имидазолины, легко доступные благодаря разработанным в последнее время препаративным методам синтеза.



В структуре аддуктов 2-имидазолинов и терминальных электронодефицитных алкинов можно выделить аминоэфирный фрагмент, циклический аминаль и электронодефицитную тройную связь, что позволяет предполагать высокий синтетический потенциал данных соединений [1,2]. Оказалось, что в присутствии протонных кислот аддукты могут подвергаться [3,3]-сигматропной перегруппировке с образованием 9-членного циклического аллена с последующей нуклеофильной атакой и раскрытием имидазопиридиновой системы. Обнаруженная домино-трансформация безусловно представляет интерес как с позиции изучения механизмов протекающих реакций, так и для синтеза, направленного на расширение молекулярного разнообразия.

**Литература**

1. Golantsov N.E., Golubenkova A.S., Festa A.A., Varlamov A.V., Voskressensky L.G. A Domino Route toward Polysubstituted Pyrroles from 2-Imidazolines and Electron-Deficient Alkynes // *Org. Lett.* 2020. Vol. 22 (12). P. 4726-4731.
2. Golantsov N.E., Golubenkova A.S., Festa A.A., Varlamov A.V., Voskressensky L.G. Assembly of 1,2,3,4-Tetrahydropyrrolo[1,2-a]pyrazines via the Domino Reaction of 2-Imidazolines and Terminal Electron-Deficient Alkynes // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87 (5). P. 3242-3253.



**Синтез оригинальных конденсированных фуранкарбоксилатов**  
**Гомонов К.А.,<sup>1</sup> Пелипко В.В.,<sup>1</sup> Пилипенко И.А.,<sup>1</sup> Степанова А.М.,<sup>1</sup> Литвинов И.А.<sup>2</sup>**  
Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,  
кафедра органической химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра  
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия  
E-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

Алкил-3-бром-3-нитроакрилаты являются эффективными субстратами в реакциях с представителями СН-кислот и приводят к образованию конденсированных фуран-3-карбоксилатов [1, 2]. Расширение ряда последних за счет использования в этой реакции новых гетероциклических СН-кислот позволит получить оригинальные соединения, перспективные с точки зрения возможных практически полезных свойств.

Нами изучены реакции алкил-3-бром-3-нитроакрилатов **1, 2** с замещёнными 2*H,5H*-пирано[4,3-*b*]пиран-2,5-дионом, 2*H,5H*-пирано[3,2-*c*][1]бензопиран-2,5-дионом и 2-метилпиримидин-4,6-диолом. Процесс протекает при использовании соотношения реагентов СН-кислота : бромнитроакрилат : плавленный АсОК = 1 : 1.5 : 1.5 и приводит к получению конденсированных фуранкарбоксилатов **3-10** с выходом до 85 %.

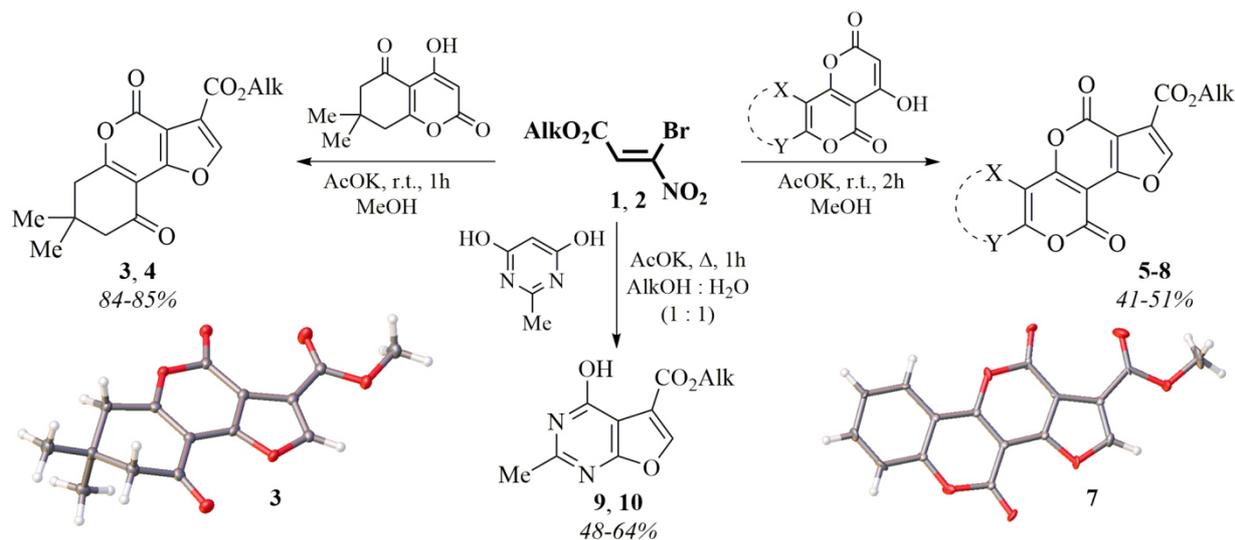


Схема 1. Синтез конденсированных фуранкарбоксилатов **3-10**

Строение полученных фуранкарбоксилатов **3-10** охарактеризовано данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК, УФ, флуорометрии, и на ряде примеров подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа.

#### Литература

1. Pelipko V.V., Baichurin R.I., Lyssenko K.A., Dotsenko V.V., Makarenko S.V. A convenient synthesis of furo[3,2-*c*]pyran-3-carboxylates from 3-bromo-3-nitroacrylates // *Mendeleev Communications*. 2022. Vol. 32. P. 454-456.
2. Пелипко В.В., Байчурин Р.И., Кондрашов Е.В., Макаренко, С. В. Оптимизация синтеза бензо[*b*]фуран-3-карбоксилатов на основе алкил-3-бром-3-нитроакрилатов // *Журнал общей химии*. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 205-211.

## Разработка подходов к селективному получению C(20)-эпимеров C(20)-трифторметилтевинолов

Горлов С.Н.<sup>1,2</sup>, Зеленцова М.В.<sup>2</sup>, Сандуленко И.В.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

Москва, Россия

E-mail: [sergeykotte@gmail.com](mailto:sergeykotte@gmail.com)

Тевинолы (производное алкалоида тебаина) представляют собой важнейший класс морфинановых структур [1]. Являясь лигандами опиоидных рецепторов, они обладают уникальными фармакологическими свойствами и в связи с этим широко применяются в медицине и ветеринарии. Введение атомов фтора в молекулу биологически активного соединения может сильно повлиять на профиль биологической активности этого соединения за счет повышения липофильности, а также повышения его устойчивости к метаболическим процессам [2]. Разработка синтетических подходов к фторированным аналогам известных тевинолов является весьма актуальной задачей, поскольку в этой серии могут оказаться структуры с более выгодным и безопасным фармакологическим профилем по сравнению с их нефторированными аналогами.

В нашей работе были разработаны два подхода к селективному синтезу трифторметилированных тевинолов **2** и **2'**, позволяющие получить оба C(20)-эпимера. Было показано, что стереоселективность присоединения металлоорганических реагентов и реагента Рупперта-Пракаша к карбонильной группе соответствующих кетонов **1** [3] и **3** зависит от условий проведения синтеза.

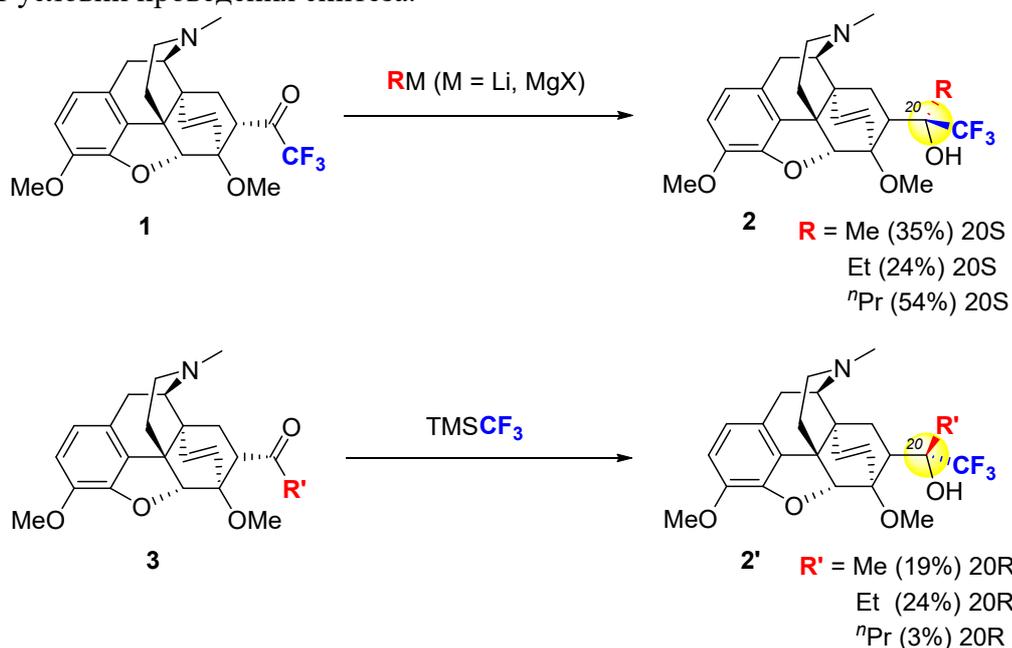


Схема 1. Синтез целевых тевинолов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01140).

### Литература

1. K. W. Bentley, D. G. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (13), 3267-3273
2. E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2015**, 58 (21), 8315-8359
3. I.V. Sandulenko, E. S. Kovaleva, A. S. Peregudov, V. N. Kalinin, S. K. Moiseev, *ChemistrySelect*, **2016**, 1 (5), 1004-1005

## Синергетический эффект смеси лигандов в реакциях C-N кросс-сочетания

Бахвальда-Хартвига

Гребенников Н.О.<sup>1,2</sup>, Прима Д.О.<sup>2</sup>, Бойко Д.А.<sup>2</sup>, Анаников В.П.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии РАН имени Н.Д. Зелинского,  
Москва, Россия

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

Палладиевые комплексы с фосфоорганическими и *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами широко используются в качестве пре-катализаторов в реакциях кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига.

В данной работе исследуется синергетический эффект [1] – увеличение выхода в реакции кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига при совместном использовании двух типов лигандов. В качестве модельной выбрана реакция морфолина с 4-бром-*N,N*-диметиланилином в толуоле при 85 °С (схема 1).

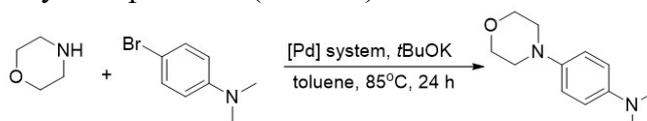


Схема 1. Модельная реакция Бахвальда-Хартвига

Всего испробовано 58 различных вариаций палладиевых пре-каталитических систем (рис. 1). Выходы в реакциях оценивались с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H. Наилучшие результаты получены при использовании систем на основе RuPhos/IPr (выходы >99%).

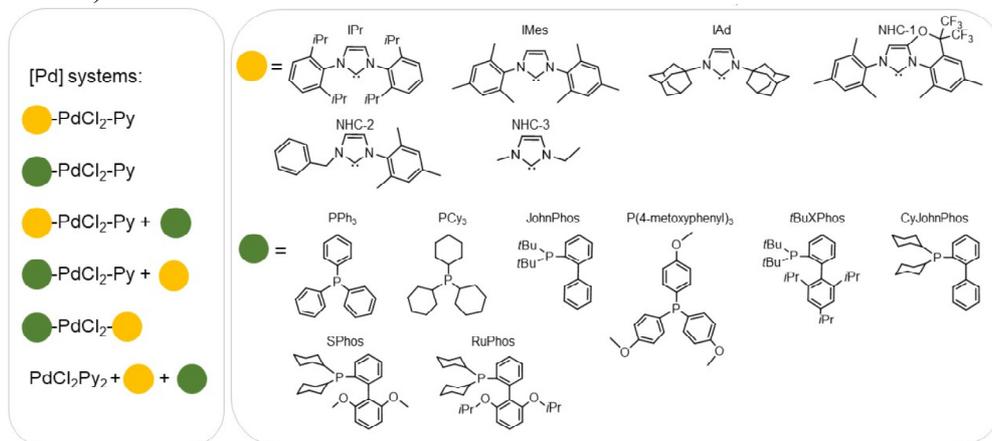


Рис. 1. Различные типы палладиевых пре-каталитических систем

На основании полученных результатов проведён анализ выходов реакций с помощью машинного обучения. В качестве дескрипторов для лигандов были выбраны углы Толмана и химические сдвиги <sup>31</sup>P, взятые из существующей базы данных [2]. Полученные результаты полностью подтверждают наличие синергии между NHC и фосфиновыми лигандами, кроме того, большая  $\sigma$ -электронодонорность и большой угол Толмана фосфинового лиганда приводят к лучшим выходам, что соответствует теоретическому пониманию механизма реакции.

### Литература

- Ho C.-Y., Jamison T.F. Highly Selective Coupling of Alkenes and Aldehydes Catalyzed by [Ni(NHC){P(OPh)<sub>3</sub>}]<sub>2</sub>: Synergy between a Strong  $\sigma$ -Donor and a Strong  $\pi$ -Acceptor // *Angew Chem Int Edit.* 2007. Vol. 46. P. 782-785.
- Gensch T., dos Passos Gomes G., Friederich P., Peters E., Gaudin T., Pollice R., Jorner K., Nigam A., Lindner-D'Addario M., Sigman M. S., Aspuru-Guzik A. A. Comprehensive Discovery Platform for Organophosphorus Ligands for Catalysis // *J Am Chem Soc.* 2022. Vol. 144(3) P. 1205–1217.

## Синтез новых производных 6-галоген-4-гидроксихинолин-2(1H)-онов, потенциально обладающих антибактериальной активностью

Гришин Д. А., Шарковская К. И., Колмаков И. Г., Белоглазкина Е. К.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [dag.ownprofile@gmail.com](mailto:dag.ownprofile@gmail.com)

Производные на основе 4-гидроксихинолин-2(1H)-она представляют существенный интерес, поскольку проявляют весьма широкий спектр фармакологической активности, в частности антибактериальной [1]. Посредством методов вычислительной химии получен ряд соединений, структурообразующим фрагментом которых является 6-галоген-4-гидроксихинолин-2(1H)-он (рис. 1).

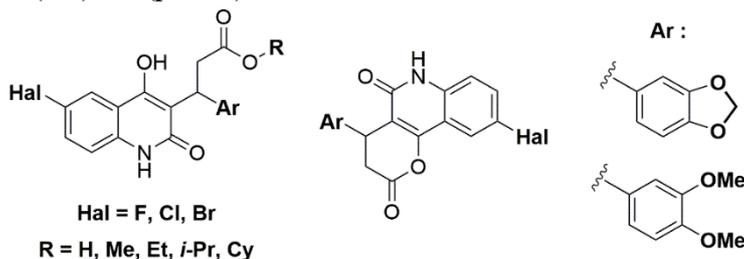


Рис. 1. Общие структурные формулы синтезируемых целевых соединений – производных 4-гидроксихинолин-2(1H)-она. Слева – ациклическое производное. Справа – циклический сложный эфир – пиранохинолин. Указаны варьируемые заместители в структурах целевых соединений

Исходя из соображений структурной аналогии с уже описанными в литературе эффективными антибактериальными препаратами, предполагается, что вещества, обладающие данным структурным мотивом, потенциально могут являться перспективными антибиотиками. Наличие атома галогена в шестом положении гетероциклического остова продиктовано основными концепциями разработки лекарственных препаратов, а также обусловлено тем, что соединения с подобными структурными фрагментами уже продемонстрировали значительные фармакологические свойства [2].

Нами разработаны подходы к получению целевых веществ из коммерчески доступных реагентов. Завершается этап синтеза серии соединений, содержащих основополагающий фрагмент 6-галоген-4-гидроксихинолин-2(1H)-она, оптимизируются методики проведения реакций и выделения их продуктов. Стоит отметить, что синтез конечных структур осуществляется посредством четырёхкомпонентной реакции, разработанной на основе уже известных мультикомпонентных реакций [3] (рис. 2).

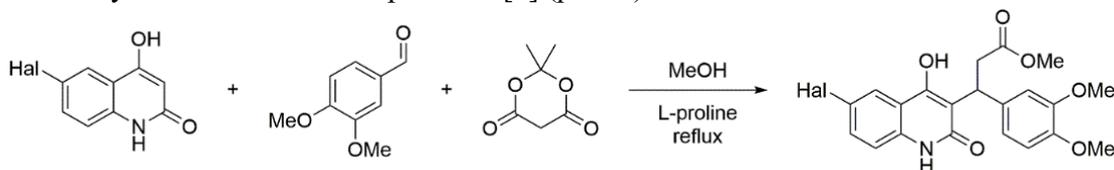


Рис. 2. Пример использования ключевой в данной работе мультикомпонентной реакции с целью получения одного из производных 4-гидроксихинолин-2(1H)-она

### Литература

1. Abdou M.M. Chemistry of 4-Hydroxy-2(1H)-quinolone. Part 1: Synthesis and reactions. // Arab. J. Chem. 2017. Т. 10.
2. Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S., Larghi E.L. Synthesis of symmetrically substituted 3,3-dibenzyl-4-hydroxy-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones, as novel quinoline derivatives with antibacterial activity. // Eur. J. Med. Chem. 2014. Т. 81. С. 253–266.
3. Du B.X., Li Y.L., Lin W., Hu M.H., Huang Z. Bin, Shib D.Q. L-Proline-catalysed three-component cascade reaction for the facile synthesis of 3,4-dihydro-2H-pyrano[3,2-c]quinolin-2,5(6H)-dione derivatives. // J. Chem. Res. 2013. Т. 37, № 2.

## Синтез новых производных 2-амино-4,8-дигидропирано[3,2-b]пиран-3-карбонитрила

Гузь Д.Д.

Студент, 3 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Краснодар, Россия

E-mail: [didiana2@mail.ru](mailto:didiana2@mail.ru)

Ранее не описанные в литературе производные 2-амино-4,8-дигидропирано[3,2-b]пиран-3-карбонитрилов представляют интерес как перспективные соединения для дальнейших исследований в области фармахимии и агрохимии. В своем составе эти соединения имеют несколько фармакофорных центров; биологическая активность структурных аналогов новых пиранопиранов отражена в некоторых источниках [1, 2].

Синтез исходных пиранопиранов **4** можно проводить в одну стадию реакцией конденсации хлоркойевой кислоты **2** с ранее полученными арилиденмалонитрилами **3** или в несколько стадий, где предварительно получают хлоркойевую кислоту **2** замещением гидроксильной группы в койевой кислоте **1** на атом хлора. Полученные соединения вводятся в реакцию с доступными 2-меркаптопиридин-3-карбонитрилами **5** по разработанной нами методике с получением целевых продуктов **6**. Строение синтезированных соединений охарактеризовано при помощи физико-химических методов – ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, в том числе гетероядерными двумерными ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC) экспериментами.

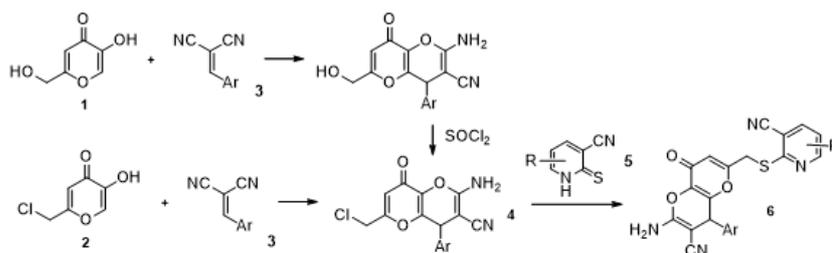


Схема 1. Синтез 2-амино-4,8-дигидропирано[3,2-b]пиран-3-карбонитрилов

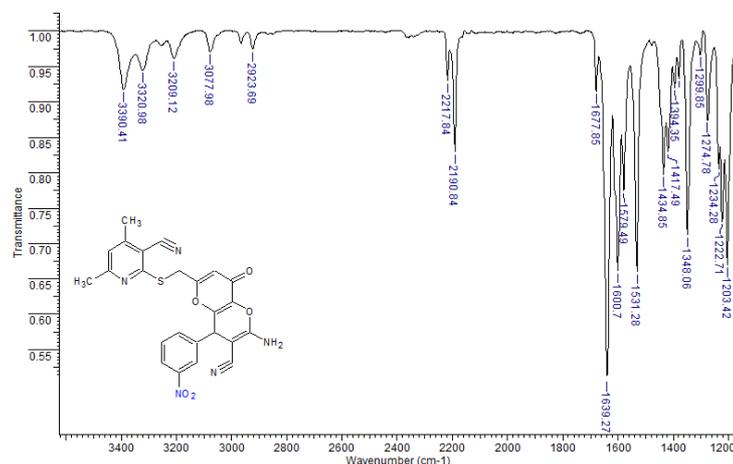


Рис. 1. ИК-спектр одного из полученных производных **6**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта Н-21.1/15 «Высокофункционализированные 4Н-пираны: синтез, свойства и биологическая активность».

### Литература

- Mutlu D. A., G. Karakaya. Kojic Acid Derivatives // J. Res. Pharm. 2019. Vol. 23. №4. P. 596-607.
- Maedeh S., Roghieh M., Ebrahim B. et al. Quinazolinone-dihydropyrano[3,2-b]pyran hybrids as new  $\alpha$ -glucosidase inhibitors: Design, synthesis, enzymatic inhibition, docking study and prediction of pharmacokinetic // Bioorganic chemistry. 2021. Vol. 109. Paper ID 104703.

**Фотоиницированная гетероциклизация эфиров 2-азидобензойной кислоты***Давыдов Д.А., Будруев А.В., Гиричева М.А., Покровская А.В.**Аспирант, 4 год обучения**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия**E-mail: ddavydov1995@gmail.com*

Фотохимические методы синтеза N-гетероциклов из арилазидов позволяют получать сложные гетероциклические каркасы из относительно простых реагентов. Так, при поглощении кванта света арилазидом происходит элиминирование азота и расширение бензольного кольца при последовательной электроциклической перегруппировке арилнитрена в бензазирин и 1,2-дидегидроазепин. sp-Гибридизованный атом углерода последнего подвергается нуклеофильной атаке с образованием 3Н-азепина.

Ранее, при исследовании фотоиницированной внутримолекулярной циклизации 2-азидобензойной кислоты **1** наряду с 2,1-бензизоксазол-3(1H)-оном **2** и 3Н-азепин-2-он-3-карбоновой кислотой **3** была выделена 2-[(2-карбоксибензил)амино]-6-формилникотиновая кислота **4**. Эта реакция протекала в две стадии: нуклеофильное присоединение 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она к 1,2-дидегидроазепину и последующая перегруппировка 2-замещенного 3Н-азепина в соответствующий никотинат.

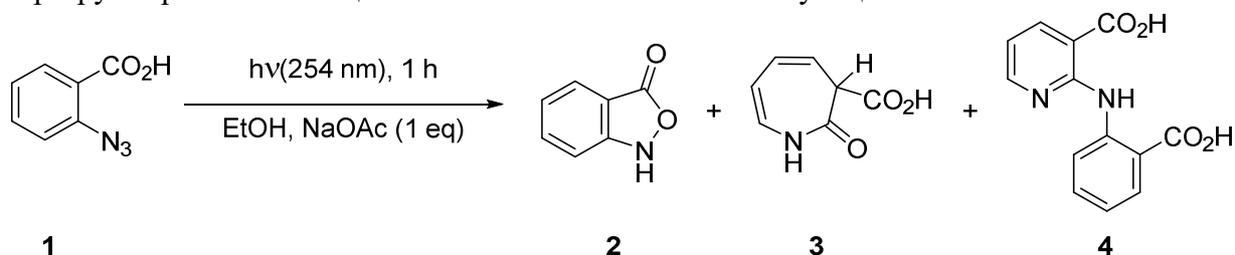


Схема 1. Фотоиницированная гетероциклизация 2-азидобензойной кислоты

В продолжение этих исследований была проверена возможность фотоиницированной перегруппировки эфиров 2-азидобензойной кислоты с получением эфиров 2-анилинозамещенной никотиновой кислоты.

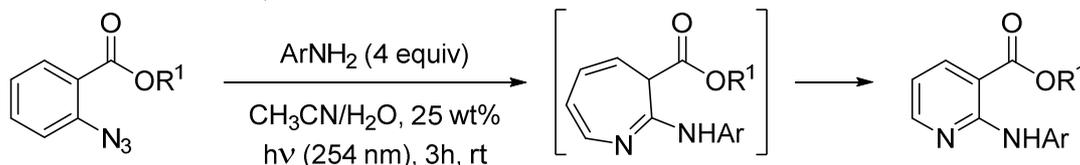


Схема 2. Фотоиницированная перегруппировка эфиров 2-азидобензойной кислоты в никотинаты

При хроматографическом анализе облученных растворов обнаружено, что перегруппировка азепинов в никотинаты не завершалась полностью. Нагрев облученного раствора после полного разложения азидов, как и продолжение облучения реакционной смеси, способствовали завершению перегруппировки азепина в никотинат. То есть, азепин перегруппировывался в пиридин в основном электронном состоянии при термической активации реакции или при ее фотохимической активации после внутренней релаксации возбужденных молекул в колебательно-возбужденное основное состояние.

Замена заместителя сложноэфирной группы на более слабый акцептор электронов приводила к снижению выходов реакции. Было предположено, что образующийся при фотолизе азидов 3Н-азепин подвергается перегруппировке в ходе каскадного бл-электроциклического сужения цикла до азабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диена и нуклеофильной атаки на него с элиминированием метилированного нуклеофила.



## Взаимодействие $\beta$ -нитростирола с диэтилмалонатом в присутствии биспидинов: двойственная роль органокатализатора

Далингер А.И.,<sup>1</sup> Вацадзе С.З.<sup>1</sup>

Аспирант, 4 год обучения

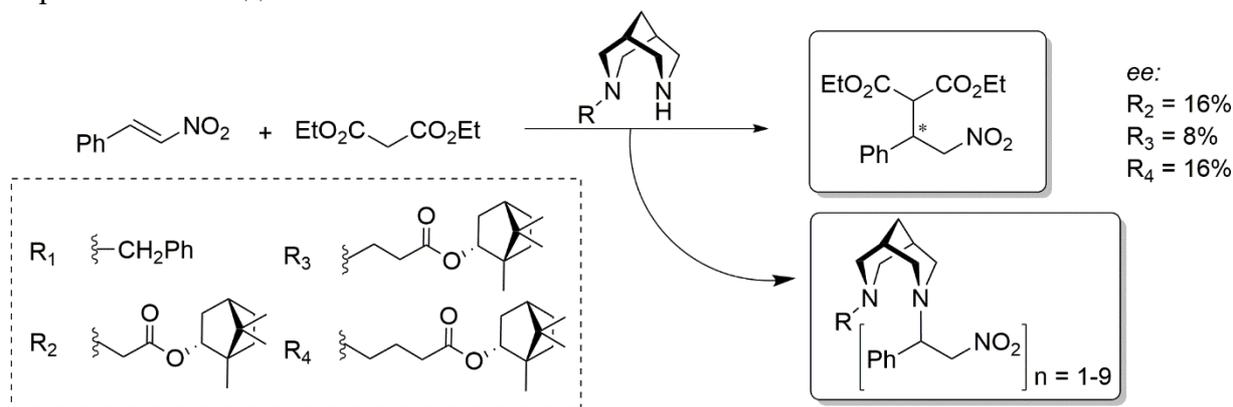
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [dal1995@mail.ru](mailto:dal1995@mail.ru)

В последние годы активно разрабатываются асимметрические варианты присоединения по Михаэлю с использованием хиральных металлокомплексных [1] и органокатализаторов [2], в том числе биспидинов [3], позволяющие получать оптически чистые продукты, важные в синтезе различных лекарственных препаратов и природных соединений.

В настоящей работе с помощью методов ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения проведено исследование особенностей протекания реакции присоединения диэтилмалоната к  $\beta$ -нитростиролу в присутствии *N*-замещенных биспидинов, в том числе, содержащих хиральные монотерпеноидные фрагменты, в качестве органокатализаторов.

Установлено, что при использовании в реакции присоединения диэтилмалоната к  $\beta$ -нитростиролу в качестве органокатализатора *N*-бензилбиспидина основному процессу образования целевого продукта присоединения сопутствует побочный процесс, приводящий к образованию олигомерных аддуктов биспидина и  $\beta$ -нитростирола с длиной цепи от 1 до 9 звеньев (схема 1). Аналогичные процессы наблюдаются и для хиральных биспидинов.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 22-73-00108).

### Литература

1. Evans D.A., Mito S., Seidel D. Scope and Mechanism of Enantioselective Michael Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Nitroalkenes Catalyzed by Nickel(II)-Diamine Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2007, Vol. 129 (37). P. 11583–11592.
2. T. Das, S. Mohapatra, N. P. Mishra, S. Nayak, B. P. Raiguru. Recent Advances in Organocatalytic Asymmetric Michael Addition Reactions to  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Nitroolefins // ChemistrySelect, 2021, Vol. 6, P.3745-3782.
3. Liu J., Yang Zh., Liu X., Wang Zh., Liu Y., Bai S., Lin L., Feng X. Organocatalyzed highly stereoselective Michael addition of ketones to alkylidene malonates and nitroolefins using chiral primary-secondary diaminecatalysts based on bispidine // Org. Biomol. Chem., 2009,7, 4120-4127.



## Направленная модификация Compound C для повышения способности к ингибированию АМФК

Дарвиш.Ф., Новикова Д.С., Трибулович В.Г.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: [Futoun.darwish@gmail.com](mailto:Futoun.darwish@gmail.com)

АМФ-активируемая протеинкиназа (АМФК) является ключевым ферментом, отвечающим за энергетический гомеостаз организма. Фармакологическая активация АМФК при нарушениях метаболических процессов является подтвержденной терапевтической стратегией. Большое количество работ было посвящено исследованию механизмов активации киназы и разработке низкомолекулярных активаторов. В то же время процесс ингибирования АМФК остается малоизученным, при этом только два низкомолекулярных соединения, оказывающих ингибирующее действие, доступно для исследователей. Одно из них, Compound C (dorsomorphin, BML-275), было открыто в ходе высокопроизводительного скрининга коммерческой библиотеки соединений [1]. Учитывая ситуативный характер идентификации Compound C, это соединение представляет собой значимую структуру и его фармакофорные особенности следует учитывать при конструировании новых ингибиторов. Предварительное компьютерное моделирование выявило затруднения в формальной оптимизации за счет очевидных модификаций структуры (Рис. 1).

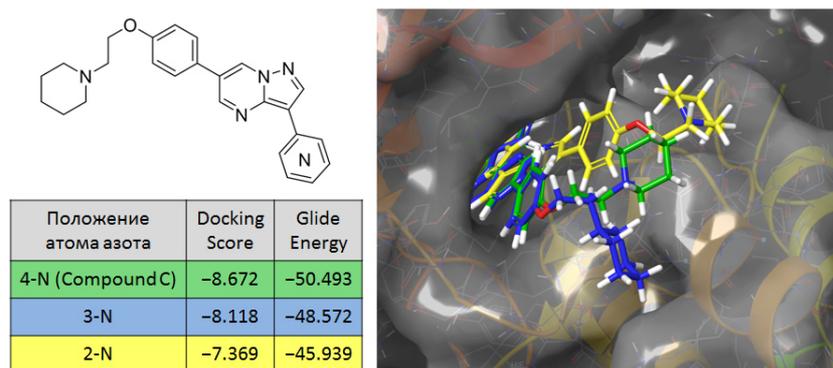


Рис. 1. Энергетические параметры взаимодействия лиганд-рецептор при варьировании положения атома азота в пиридиновом ядре.

Следует отметить, что работ по изучению зависимости структура-активность для Compound C не проводилось. При этом химическая модификация этого ингибитора с последующей оценкой вклада определенных структурных фрагментов в целевую активность представляет собой шаг на пути к разработке высокоселективных ингибиторов АМФК. Основной целью данной работы стало получение серии аналогов соединения Compound C. Синтез соединений осуществляли по разработанной ранее методике, исходя из 2-, 3- и 4-пиридинкарбоновой кислоты. Отмечены существенные различия в физико-химических характеристиках промежуточных продуктов в зависимости от положения атома азота в пиридиновом ядре. Полученная линейка соединений обладает определенной степенью новизны и будет в дальнейшем исследована на клеточной модели, позволяющей оценить эффект соединений на киназную активность АМФК.

### Литература

1. Zhou G., Myers R., Li Y., Chen Y., Shen X., Fenyk-Melody J., Wu M., Ventre J., Doebber T., Fujii N., Hirshman M.F., Goodyear L.J., Moller D.E. Role of AMP-activated protein kinase in mechanism of metformin action // J. Clin. Invest. 2001. Vol. 108. P. 1167-1174.



## Окисление 2-цианотиоакриламидов нитритом натрия в кислой среде

Дахно П.Г., Левченко А.Г., Доценко В.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,  
Краснодар, Россия

E-mail: [p.dahno@yandex.ru](mailto:p.dahno@yandex.ru)

Производные 1,2,4-тиадиазола представляют собой класс гетероциклических соединений, обладающих различной биологической активностью. Будучи менее изученными, чем изомерные производные 1,3,4- или 1,2,3-тиадиазола, 1,2,4-тиадиазолы тем не менее представляют практический интерес, в первую очередь для фармации и агрохимии [1].

Установлено, что при обработке тиоакриламидов **1** водным раствором  $\text{NaNO}_2$  в горячей уксусной кислоте образуются  $(2E,2'E)$ -2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис[3-арилакрилонитрилы] **2** с колеблющимися выходами (62-87%).

Вероятный механизм (схема 1) реакции предполагает нитрозирование по атому серы в соответствии с принципом ЖМКО с образованием катионов **3**, что соотносится с литературными данными. Катионы **3**, по аналогии с имеющимися данными, теряют молекулу  $\text{NO}$  и вступают в окислительную димеризацию – вероятно, по радикальному механизму. Димеры **4** через внутримолекулярную циклизацию по описанной ранее схеме превращаются в 1,2,4-тиадиазолы **2**.

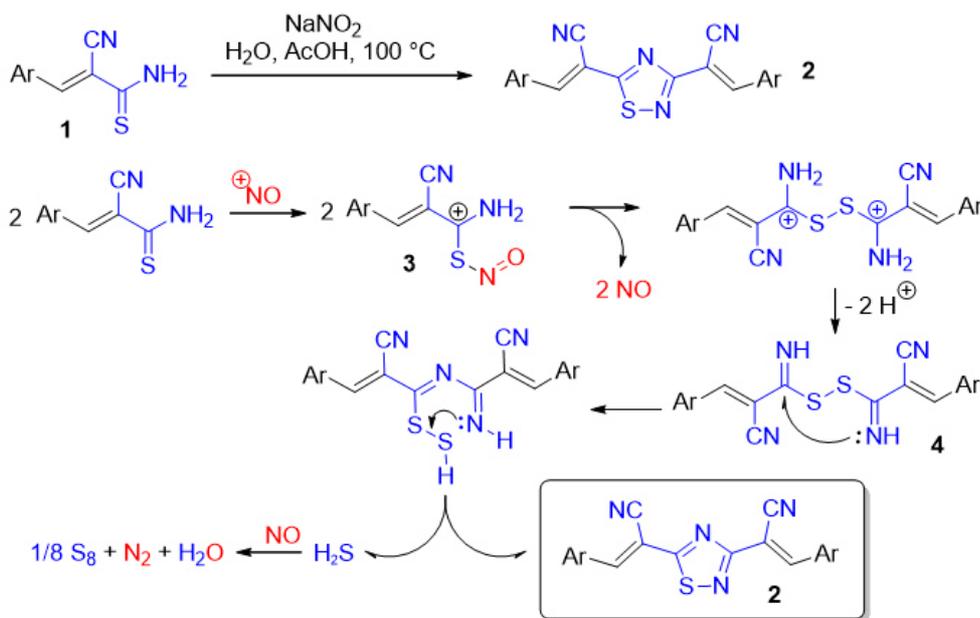


Схема 1. Вероятный механизм реакции окислительной димеризации

В реакцию не удалось ввести тиоакриламиды **1**, содержащие ароматический заместитель с сильными донорными заместителями ( $\text{Ar} = 4\text{-НОС}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $4\text{-НО-3-MeOC}_6\text{H}_3$ ). В этом случае наблюдается осмоление реакционной смеси, вероятно, из-за протекания побочных реакций окисления и нитрозирования в кольцо. Попытка проведения синтеза *в одnoreакторном (one-pot) варианте* – через взаимодействие цианотиоацетамида с альдегидами в  $\text{EtOH}$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  с последующей обработкой  $\text{NaNO}_2\text{-HCl}$  без выделения полученного тиоакриламида **1** – также приводит к осмолению реакционной массы.

### Литература

1. Tam T.F. Medicinal Chemistry and Properties of 1,2,4-Thiadiazoles // Mini Rev. Med. Chem. 2005. Vol. 5. N 4. P. 367.





## Разработка синтетических подходов и создание конъюгатов на основе производных птероевой кислоты, аффинных к фолатным рецепторам

Дашкова Н.С.<sup>1</sup>, Мачулкин А.Э.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nata.dashkova1996@mail.ru](mailto:nata.dashkova1996@mail.ru)

Рецептор-специфичная молекулярная визуализация и терапия широко признаны в качестве перспективных инструментов в онкологии, и на сегодняшний день представить высокотехнологичную медицинскую помощь без нее невозможно. Рецепторы к фолатам (FR) являются сравнительно новой мишенью для ядерной медицины. Их сверхэкспрессия характерна для большого количества злокачественных новообразований, что делает фолатные рецепторы перспективной мишенью для рецептор-специфичной визуализации и терапии. Семейство высокоаффинных фолатных рецепторов подразделяется на четыре основных типа:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ . Среди них для ядерной медицины наибольший интерес представляют FR $\alpha$  и FR $\beta$ . Сверхэкспрессия FR $\alpha$  происходит на различных типах эпителиальных опухолей, однако ее практически не наблюдается в большинстве нормальных тканей человека. Другой перспективной мишенью для ядерной медицины является FR $\beta$ , который может использоваться для визуализации аутоимунных процессов.

В данной работе представлены разработка и синтез конъюгатов на основе фолатов, содержащие модифицирующие фармакокинетику фрагменты, и хелаторов, подходящие для эффективного инкорпорирования медицинских радионуклидов. Полученные нами соединения состоят из:

1. Фрагмента (His-Glu)<sub>2</sub>, который позволяет в 4-6 раз снизить накопление радиофармпрепарата в почках по сравнению с немодифицированным аналогом.
2. Птероевой кислоты для связывания конъюгатов с фолатными рецепторами.
3. Хелатирующего фрагмента DOTA-GA для инкорпорирования медицинских радионуклидов.
4. Нестероидных противовоспалительных препаратов, таких, как ибупрофен и флурбипрофен, что позволит существенно увеличить накопление конъюгатов в опухолевом очаге.

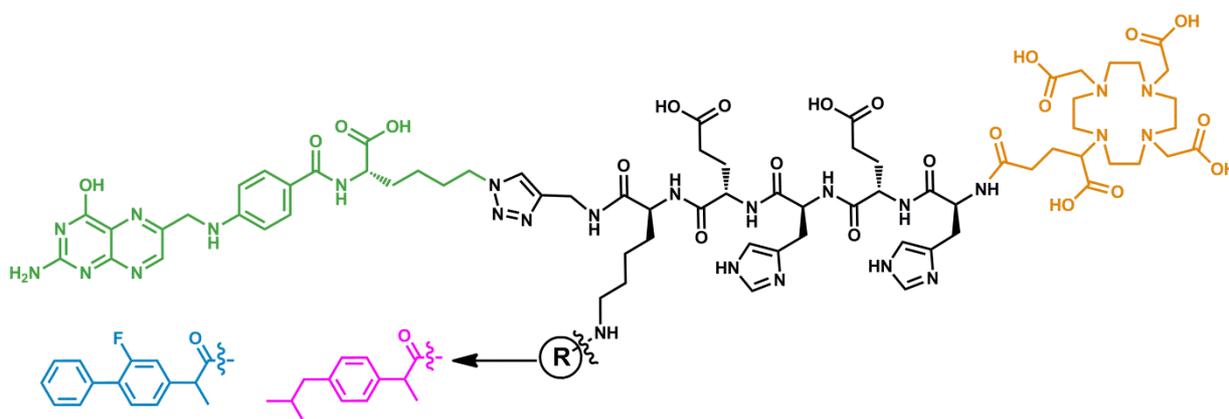


Рис. 1. Структурная формула конъюгатов на основе птероевой кислоты (зеленым), хелатора DOTA-GA (оранжевым) и нестероидных противовоспалительных препаратов: флурбипрофена (синим) и ибупрофена (фиолетовым).

**Кросс-димеризация донорно-акцепторных циклопропанов***Демидовская А.В.**Студент, 4 курс специалитета**Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,**ВХК-РАН, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9**E-mail: demidovskayaa@gmail.com*

В последнее десятилетие стали активно изучаться реакции димеризации донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов – необычный процесс, позволяющий превратить одну и ту же молекулу в разнообразные ациклические и циклические соединения. К настоящему моменту обнаружено большое количество направлений димеризации ДА циклопропанов. В то же время, реакции направленной кросс-димеризации двух разных ДА циклопропанов к настоящему времени ограничиваются двумя типами примеров, основанными на предварительной модификации одного ДА циклопропана.

В данной работе осуществлена ранее неописанная направленная кросс-димеризация двух разных ДА циклопропанов при их прямом взаимодействии в присутствии кислоты Льюиса. Новый метод основан на использовании субстратов с принципиально разной реакционной способностью в процессах раскрытия малого цикла, с одной стороны, и с принципиально разной способностью выступать в качестве нуклеофильной компоненты, с другой. В этих реакциях один из ДА циклопропанов выступает в роли *S*-нуклеофила, атакуя электрофильный атом малого цикла в другом ДА циклопропане с образованием продукта алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Показано, что полученные продукты могут вступать в дальнейшую внутримолекулярную циклизацию с образованием полициклических соединений, недоступных иными методами.

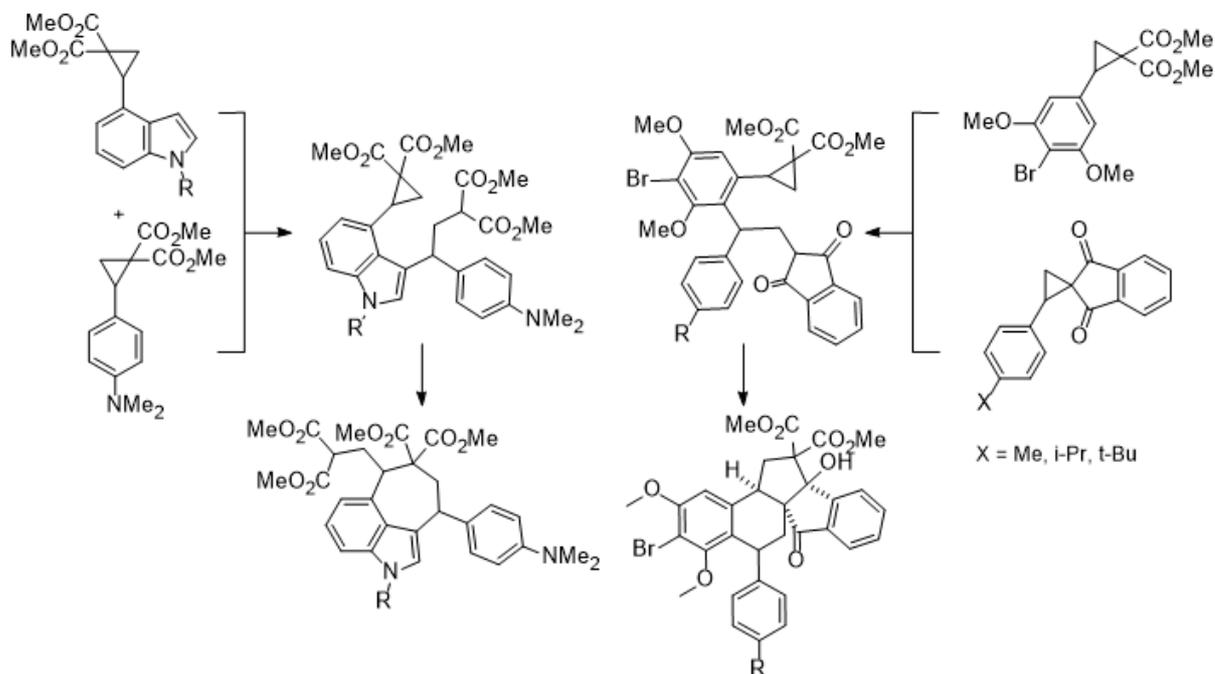


Схема. 1. Реакции направленной кросс-димеризации донорно-акцепторных циклопропанов

*Работа выполняется в рамках проекта РНФ 21-13-00395.*



## Новые производные природных хлоринов как хелаторов для ядерной медицины

Демина А.И., Денисова Е.С., Островерхов П.В., Грин М.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Институт тонких химических технологий, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: [d.a.i00@mail.ru](mailto:d.a.i00@mail.ru)

Сфера применения ядерной медицины расширилась благодаря её возможностям в обеспечении визуализации и таргетной терапии онкологических и других заболеваний. Достижения в области радиофармпрепаратов и нанотехнологии привели к развитию новой области ядерной медицины – тераностики. Для тераностики разрабатываются новые радиофармпрепараты, содержащие диагностические и терапевтические радионуклиды, хелаторы и векторные молекулы для нацеливания препаратов на определенные биологические мишени[2].

Природные хлорины известны за свою способность накапливаться в опухолевом микроокружении, что обуславливает их использование в качестве противоопухолевых фотосенсибилизаторов.

В данной работе к производным метилового эфира феофорбида *a* при помощи линкерных молекул разного строения присоединяли хелатирующие фрагменты, на основе диэтилентриаминпентауксусной кислоты и ее производных. Использование линкеров необходимо для минимизации взаимодействий между хлориновым макроциклом и хелатором, которые могут повлиять на фармакокинетические показатели препарата и на способность хелатора образовывать комплексы с радионуклидами [1].

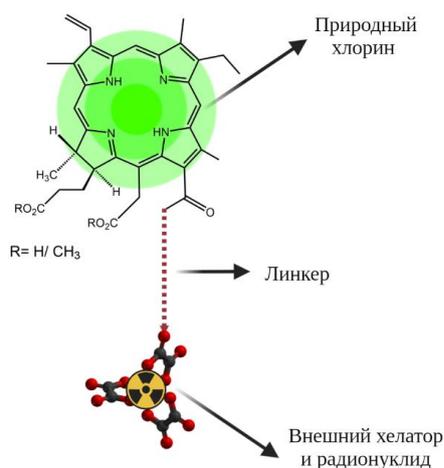


Рис. 1. Схематичное изображение производных природных хлоринов с хелаторными фрагментами

Исследование проведено в рамках проекта «Радиофармпрепараты» в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства РТУ МИРЭА «Приоритет-2030».

### Литература

1. Ivan, S. Features of third generation photosensitizers used in anticancer photodynamic therapy: Review / S. Ivan, Mfouo-Tynga, L.D. Dias, N.M. Inada, C. Kurachi // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2021. – № 34. – P. 1-11.
2. Wachabauer, D. Diagnostic Reference Levels for nuclear medicine imaging in Austria: A nationwide survey of used dose levels for adult patients / D. Wachabauer, T. Beyer, M. Dittod, Hans-Jürgen Gallowitsch, M. Hinterreiterf, B. Ibi, P. Mallei, S. Mirzaei, F. Smetana, A. Staudenherz, B. Warwitz, G. Zettinign, I. Rauschb // Zeitschrift für Medizinische Physik. – 2021. – № 26. – P. 13.



## Разработка подходов к синтезу производных тиено[2,3-*d*]пиримидина – лигандов трансмембранного аллостерического сайта рецепторов гликопротеиновых гормонов

*Диденко Е.А., Бельшева М.Н., Сорокоумов В.Н.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Российская Федерация*

*E-mail: [didenkoegor58@mail.ru](mailto:didenkoegor58@mail.ru)*

Гликопротеиновые гормоны играют важную роль в активации репродуктивной системы и в регуляции метаболических процессов. К таким гормонам, в частности, относятся фолликулостимулирующий гормон (ФСГ), тиреотропный гормон (ТТГ) и лютеинизирующий гормон (ЛГ). Рецепторы гликопротеиновых гормонов относятся к семейству рецепторов, связанных с G-белком. Гликопротеиновые гормоны, связываясь с большим внеклеточным доменом рецептора, вызывают в нем конформационные изменения, что приводит к активации внутриклеточных сигнальных путей. В свою очередь, некоторые низкомолекулярные вещества способны связываться с аллостерическим сайтом рецептора и тем самым оказывать активирующее или ингибирующее влияние.

Перспективными лигандами аллостерического сайта рецепторов гликопротеиновых гормонов являются соединения на основе тиено[2,3-*d*]пиримидина, в которых тиенопиримидиновый фрагмент отвечает за распознавание и связывание с аллостерическим сайтом рецептора, а заместитель в бензольном кольце определяет активность определенного гормона и характер влияния на рецептор [1].

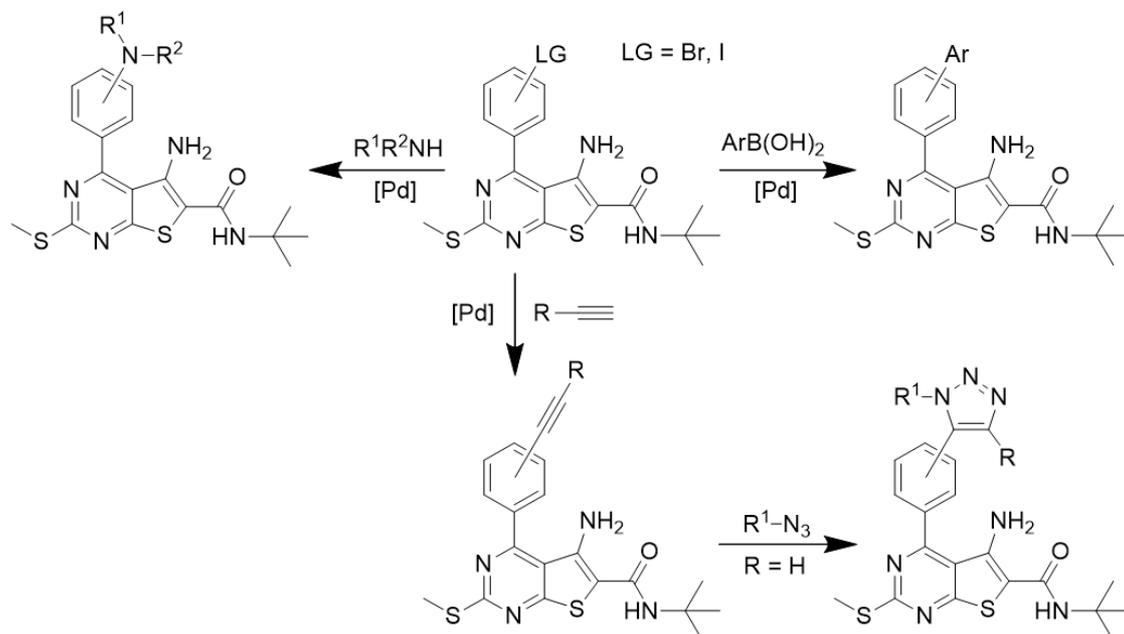


Схема 1. Пути модификации галогензамещенного тиенопиримидина

В докладе будет представлен синтез 4-бром- и 4-иодзамещенных тиенопиримидинов, а также будут рассмотрены пути их модификации с помощью реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания и представлены данные о биологической активности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-75-20122).*

### Литература

1. Derkach K. V. et al. New Thieno-[2, 3-*d*] pyrimidine-based functional antagonist for the receptor of thyroid stimulating hormone // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. – Pleiades Publishing. 2020. – Т. 491. – С. 77-80.





**Окислительные подходы к образованию связей сера-углерод****Доронин М.М., Мулина О.М., Терентьев А.О.**

Аспирант, 3 год обучения

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

E-mail: [doroninmm97@gmail.com](mailto:doroninmm97@gmail.com)

В последние годы активно развиваются подходы к образованию связей сера-углерод и сера-гетероатом, благодаря растущему интересу к сераорганическим соединениям. Известно множество подходов к синтезу сераорганических соединений, через реакции S-нуклеофилов и S-электрофилов, либо в координационной сфере металлов переменной валентности. Использование в качестве основных интермедиатов S-центрированных радикалов позволяет кардинально изменить протекание реакции благодаря тонкой настройке условий. Долгое время радикалы не имели широкой применимости в синтетической химии, поскольку нередко подразумевали использование труднодоступных прекурсоров и жестких условий протекания. Этих недостатков лишены радикальные реакции, протекающие в окислительных условиях, чаще всего не требующие предварительной функционализации исходных субстратов.

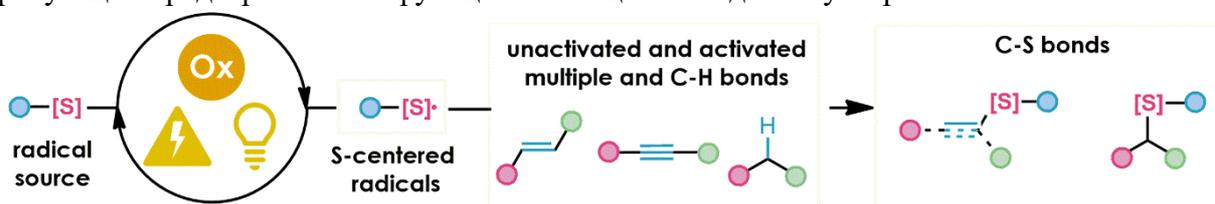


Рис. 1. Общая схема процессов окислительного C-S сочетания.

Среди S-центрированных радикалов можно выделить сульфонильные и тиольные радикалы, источниками которых служат соответствующие дисульфиды, кислоты и их производные. Под действием окислителей эти прекурсоры образуют радикалы, которые зачастую являются основными интермедиатами в реакциях окислительного C-S сочетания. Так, обычный вещественный окислитель может быть заменен на экологичные «нематериальные» окислители: электрический ток и видимый свет.

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 РФФ (грант №21-73-10016).*

**Литература**

1. Mulina O. M., Doronin M. M., O. Terent'ev A. Mn(OAc)<sub>3</sub>-Mediated Sulfonylation of Vinyl Azides Resulting in N-Unsubstituted Enaminosulfones //ChemistrySelect. – 2021. – Т. 6. – №. 38. – С. 10250-10252.
2. Mulina O. M., Doronin M. M., Terent'ev A. O. Electrosynthesis of N-unsubstituted enaminosulfones from vinyl azides and sodium sulfonates mediated by NH<sub>4</sub>I //Tetrahedron Letters. – 2021. – Т. 84. – С. 153436.
3. Mulina O. M. et al. Electrochemically Induced Synthesis of Sulfonylated N-Unsubstituted Enamines from Vinyl Azides and Sulfonyl Hydrazides //Organic letters. – 2020. – Т. 22. – №. 5. – С. 1818-1824.
4. Mulina O. M. et al. Electrochemical Synthesis of gem-Bis(sulfonyl)enamines from Vinyl Azides and Thiols //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2021. – Т. 57. – С. 1302-1308.
5. Mulina O. M. et al. Photoredox-catalyzed synthesis of N-unsubstituted enaminosulfones from vinyl azides and sulfonates //Tetrahedron Letters. – 2021. – Т. 64. – С. 152737.

**5-(Триазолил)изоксазолы – новый структурный тип гибридных гетероциклов****Дронов С. Э., Василенко Д. А., Аверина Е. Б.**

Аспирант 1-го г.о.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

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

1,2,3-Триазолы являются важным классом пятичленных *N*-гетероциклов, которые активно изучаются в последние два десятилетия. Интерес к триазолсодержащим соединениям связан с возможностью их широкого применения в различных областях медицинской и органической химии, а также материаловедения [1]. Сочетание в одной молекуле фрагментов триазола и другого гетероцикла открывает путь к новым гибридным структурам с улучшенными физико-химическими свойствами и высокой биологической активностью.

Ранее в нашей лаборатории был разработан эффективный метод синтеза 3-EWG-5-азидоизоксазолов на основе реакции  $S_NAr$  соответствующих 5-нитроизоксазолов [2]. Также было найдено, что 5-азидоизоксазолы являются перспективными субстратами для получения нового структурного типа гибридных гетероциклов – 5-(триазолил)изоксазолов с использованием CuAAC-реакций [3]. В настоящей работе 3-EWG-5-азидоизоксазолы были изучены в реакциях с соединениями с активной метиленовой группой, в результате чего был разработан препаративный метод синтеза 5-(триазолил)изоксазолов, функционализированных по обоим гетероциклическим фрагментам. Было показано, что образование триазольного цикла происходит в мягких условиях и приводит к получению бис(гетероциклов) с высокими выходами.

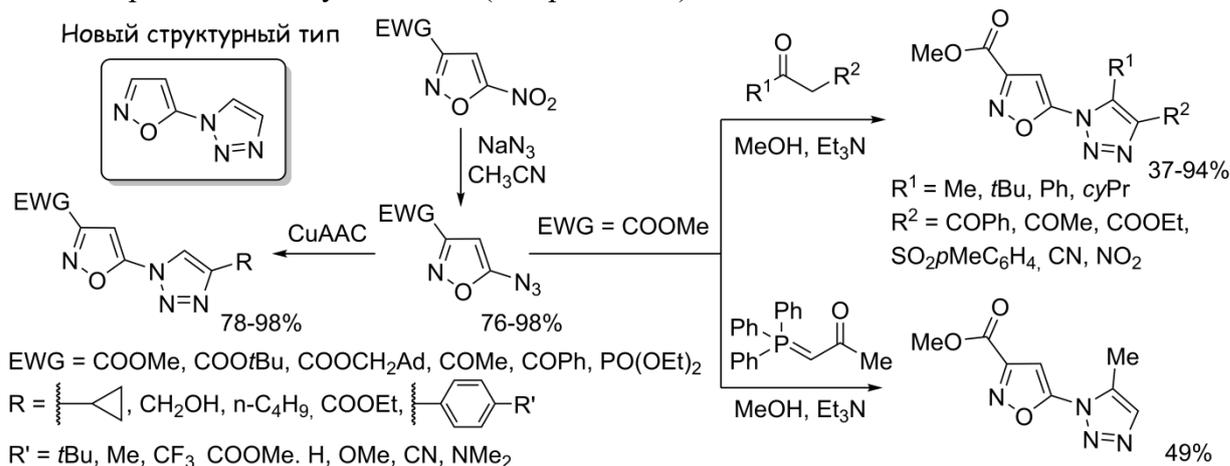


Схема 1. Синтез 5-(триазолил)изоксазолов

Таким образом, были разработаны синтетические подходы к получению 5-триазолил(изоксазолов) с различными функциональными группами, что значительно расширяет библиотеку изоксазол- и триазолсодержащих соединений с потенциальной биологической активностью.

**Литература**

1. Dheer D., Singh V., Shankar R. Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments // *Bioorg. Chem.*, 2017, Vol. 71, P. 30–54.
2. Vasilenko D.A., Dronov S.E., Parfiryev D.U. *et al* 5-Nitroisoxazoles in  $S_NAr$  reactions: access to polysubstituted isoxazole derivatives // *Org. Biomol. Chem.*, 2021, Vol. 19, P. 6447-6454.
3. Vasilenko D. A., Dronov S.n E., Grishin Y. K., Averina E. B. An Efficient Access to 5-(1,2,3-Triazol-1-yl)isoxazoles – Previously Unknown Structural Type of Triazole-isoxazole Hybrid Molecule // *Asian J. Org. Chem.*, 2022, Vol. 11, e202200355.





## Синтез амидсодержащих производных оксиндола и изучение их биологической активности

Дубар М., Мелехина Д.Д., Безсонова Е.Н.

Студентка, 6 курс специалитета

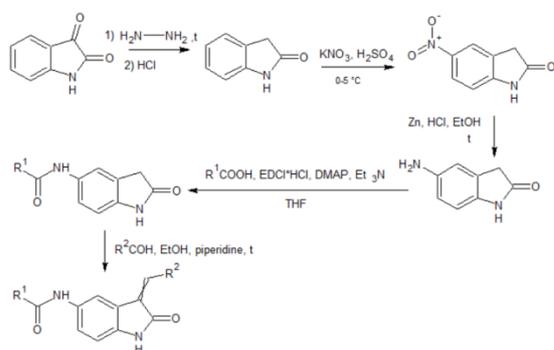
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [alexkorneo@gmail.com](mailto:alexkorneo@gmail.com)

Оксиндол – это перспективный скаффолд для создания биологически активных веществ. Было показано, что производные оксиндола обладают ингибирующей активностью в отношении ферментов хинон оксидоредуктазы 2 (NQO2) [2], киназы гликогенсинтазы 3 $\beta$  (GSK3 $\beta$ ) [3],  $\alpha$ -глюкозидазы [4]. Данные ферменты можно рассматривать в качестве мишеней для лечения множества патологий, в том числе сахарного диабета, глаукомы, нейродегенеративных и онкологических заболеваний [1].

На основе скаффолда 2-оксиндола была синтезирована серия амидсодержащих производных. Была проведена оценка биологической активности полученных соединений.

Схема синтеза:



№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	2-pyridyl	2-pyridyl
2	2-pyridyl	2,4-di-MeO-Ph
3	2-pyridyl	4-MeO-Ph
4	cyclohexanyl	2-pyridyl
5	cyclohexanyl	2,4-di-MeO-Ph
6	cyclohexanyl	4-MeO-Ph

Данная работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект 22-23-20141)

### Литература

- Nesi, G., Sestito, S., Mey, V., Ricciardi, S., Falasca, M., Danesi, R., Lapucci, A., Breschi, M. C., Fogli, S., & Rapposelli, S. "Synthesis of novel 3,5-disubstituted-2-oxindole derivatives as antitumor agents against human nonsmall cell lung cancer," *ACS Med Chem Lett*, vol. 4, no. 12, pp. 1137–1141, Dec. 2013, doi: 10.1021/ml400162g.
- Lozinskaya, N. A., Bezsonova, E. N., Dubar, M., Melekhina, D. D., Bazanov, D. R., Bunev, A. S., Grigor'eva, O. B., Klochkov, V. G., Sokolova, E. v., Babkov, D. A., Spasov, A. A., & Sosonyuk, S. E. "3-Arylidene-2-oxindoles as Potent NRH:Quinone Oxidoreductase 2 Inhibitors," *Molecules*, vol. 28, no. 3, p. 1174, Jan. 2023, doi: 10.3390/molecules28031174.
- Lozinskaya, N. A., Babkov, D. A., Zaryanova, E. V., Bezsonova, E. N., Efremov, A. M., Tsymlyakov, M. D., Anikina, L. V., Zakharyasheva, O. Y., Borisov, A. v., Perfilova, V. N., Tyurenkov, I. N., Proskurnina, M. V., & Spasov, A. A. "Synthesis and biological evaluation of 3-substituted 2-oxindole derivatives as new glycogen synthase kinase 3 $\beta$  inhibitors," *Bioorg Med Chem*, vol. 27, no. 9, pp. 1804–1817, May 2019, doi: 10.1016/j.bmc.2019.03.028.
- Klochkov, V. G., Bezsonova, E. N., Dubar, M., Melekhina, D. D., Temnov, V. V., Zaryanova, E. V., Lozinskaya, N. A., Babkov, D. A., & Spasov, A. A. "Towards multi-target antidiabetic agents: In vitro and in vivo evaluation of 3,5-disubstituted indolin-2-one derivatives as novel  $\alpha$ -glucosidase inhibitors," *Bioorg Med Chem Lett*, vol. 55, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.bmcl.2021.128449.





## Синтез и биологическая активность 2-ариламинотиазолов, содержащих имидазо[2,1-*b*]тиазольный фрагмент

Дуда К.А.,<sup>1,2</sup> Зубарев А.А.<sup>1</sup>, Семенов В.В.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии РАН имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: [howl0369@gmail.com](mailto:howl0369@gmail.com)

Производные имидазо[2,1-*b*]тиазола проявляют разнообразную биологическую активность: фунгицидную, антиоксидантную, кардиотоническую, антибактериальную и другие. Имидазо[2,1-*b*]тиазольный фрагмент встречается в структуре различных лекарственных препаратов, например, в левамизоле и квизартинибе.

В продолжение работ по синтезу и изучению биологической активности дизамещенных пятичленных гетероциклов, нами были получены 2-аминотиазолы **5**, содержащие в положении 4 имидазо[2,1-*b*]тиазольный фрагмент, а так же различные арильные заместители при аминогруппе. Целевые соединения получали клик-реакцией между замещенной тиомочевинной **6** и имидазо[2,1-*b*]тиазольным производным **4**.

Синтез имидазо[2,1-*b*]тиазола **4** был осуществлен по схеме, включающей в себя 3 стадии: алкилирование 2-аминотиазола **1** и его последующую внутримолекулярную конденсацию, затем ацилирование полученного гетероциклического соединения **2**, бромирование кетона **3** в кислой среде (Схема 1).

Необходимые для синтеза замещенные тиомочевинны **6** получали из коммерчески доступных аминов.

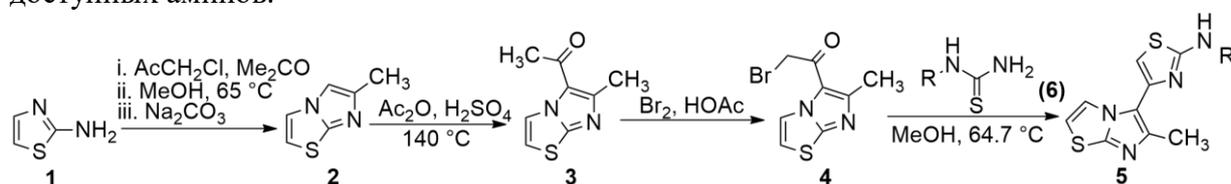


Схема 1. Получение соединений **5**

Исследования биологической активности проводились на зародышах морского ежа. Данная тест-система позволяет одновременно определять антипролиферативную и антитубулиновую активность соединений. Наибольшую активность проявили соединения, содержащие в качестве заместителя R: 4-метилфенил **5a**, 4-этоксифенил **5b**, 4-метоксифенил **5c**, индан-4-ил **5d**, 3,4-этилендиоксифенил **5e**. Для сравнения в Таблице 1 приведены данные по активности природных ингибиторов полимеризации тубулина – подофиллотоксина и комбретастина А4.

Таблица 1. Биологическая активность некоторых полученных соединений, ЕС,  $\mu\text{M}$

Compound	5a	5b	5c	5d	5e	PT	CA4
Cleavage alteration	0.005	0.05	0.002	0.05	0.005	0.02	0.002
Cleavage arrest	0.1	0.2	0.005	0.2	0.05	0.05	0.01
Embryo spinning	0.2	0.2	0.1	0.2	1	0.5	0.05

PT - Подофиллотоксин, CA4 – Комбретастин

Cleavage alteration – концентрация, нарушающая цикл деления клетки. Cleavage arrest – концентрация прерывания деления. Embryo spinning – концентрация, при которой нарушается тубулин-зависимое движение зародышей.



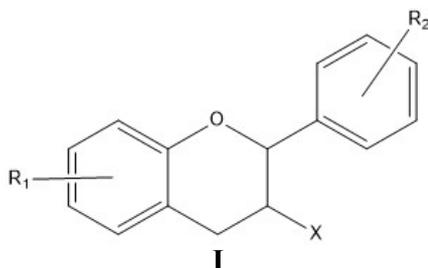
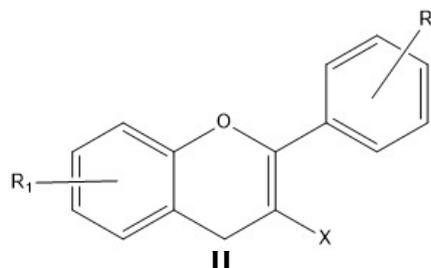
**Структурные особенности некоторых флавоноидов и их поведение в растворах****Дудкин И.Ю., Рычёв К.В., Ляпуновский Д.М., Хазиев Р.Ш.**

Студент, 5 курс специалитета

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет химико-фармацевтических технологий.E-mail: [dudkin-ilya200300@yandex.ru](mailto:dudkin-ilya200300@yandex.ru)

Флавоноиды – широкий класс полифенольных соединений растительного происхождения. Их разнообразие огромно и составляет более восьми тысяч соединений. В клетках животных и человека флавоноиды не синтезируются, и их присутствие в тканях полностью зависит от потребления в пищу растительных продуктов. Флавоноиды обладают широким спектром биологической активности. Принято считать, что одной из основных функций флавоноидов являются их антиоксидантные свойства, но это только малая толика. Соединения данного класса выступают в роли ингибиторов ферментов, оказывают противораковое действие и как ни странно являются прооксидантами. Последнее свойство, естественно, определяется структурой. Ранее [1] предложена новая классификация флавоноидов, исходя из их отношения к  $O_2$ .

Разбиение на два класса обусловлено структурными особенностями, в первую очередь энергиями электронных уровней, что отражается, в первую очередь в УФ-спектрах.

**I**  
Катехин;  $\lambda_{\max} = 285$  нм; $R_1 = OH$  (5, 7);  $R_2 = OH$  (3', 4', 5');  $X = OH$ Для I: кольцо B;  $\varphi^\circ \approx 45^\circ$ **II**  
Галлокатехол;  $\lambda_{\max} = 320$  нм $R_1 = OH$  (5, 7);  $R_2 = OH$  (3', 4', 5');  $X = OH$ Для II: кольцо B;  $\varphi^\circ \approx 0^\circ$ 

Как сопряжение и его отсутствие влияет на реакционную способность? На радикальные процессы ( $R^\bullet$ ) или на гетеролитические реакции.

Нам были интересны первые ( $R^\bullet$ ). Оказалось, что  $O_2$  образует устойчивые молекулярные комплексы с I, но не с II, что определяет последующие процессы окисления в природе. На этот аспект ранее не обращалось внимания.

С точки зрения органической химии возникают две проблемы: характер возникающих связей между кислородом в триплетном состоянии и влияние энергии сопряжения кратной связи  $C_2=C_3$  на способность к образованию таких связей.

Обратимое образование комплексов кислорода с флавоноидами подтверждено методами спектроскопии и химическими окислительно-восстановительными реакциями, которые подтверждают прооксидантные свойства соединений I, но не II.

Полученные нами результаты открывают возможности реализации объективного подхода к созданию новых препаратов и БАД.

*Благодарность проф. Е.Н.Офицерову за руководство и помощь в выполнении работы.*

**Литература**

1. Офицеров Е.Н. и др. Растительные флавоноиды. К связи строения и свойств на примере кверцетина и дигидрокверцетина. Мат. межд. научно-прак. Конф. "Микроэлементы и регуляторы роста в питании растений: теоретические и практические аспекты" Ульяновск. 2014. с.85-93.

## Новые замещенные N,N'-диарилдигидрофеназины – эффективная альтернатива комплексам Ir и Ru в «обычном» и «двойном» фоторедокс-катализе

Дулов Д.А., Магдесиева Т.В.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: [dulov.dmitry@gmail.com](mailto:dulov.dmitry@gmail.com)

Фоторедокс-катализ является мощным инструментом органического синтеза. На сегодняшний день, большинство фотокаталитических процессов основано на использовании дорогостоящих комплексов иридия или рутения, поэтому одним из наиболее актуальных направлений исследований в этой области является дизайн и синтез чисто органических фоторедокс-катализаторов, по эффективности не уступающих этим соединениям.

В представленной работе в качестве альтернативы широко используемым Ir и Ru комплексам предложены два ранее неописанных замещенных дигидрофеназина. Новые соединения могут быть легко получены путем окислительного сдвигания соответствующих диариламинов с последующим *one-pot* восстановлением (Схема 1).

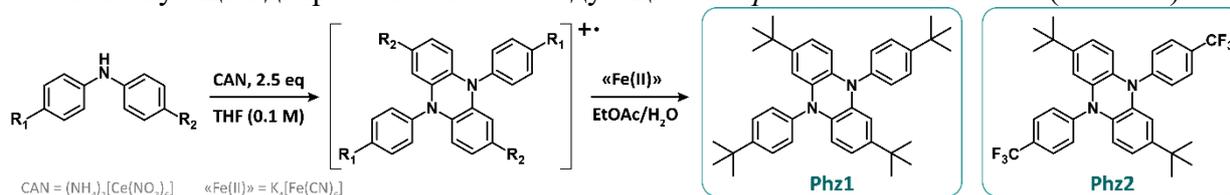


Схема 1. Метод синтеза N,N'-диарилдигидрофеназинов, предложенный в работе.

Всестороннее физико-химическое и квантово-химическое исследование выявило, что по своим характеристикам новые соединения существенно превосходят многие ранее известные аналоги. При фотовозбуждении они генерируют долгоживущую ( $\tau = 65$  мкс) триплетную форму, которая является сильным восстановителем ( $E_{\text{Ox}} = -2.3 - 2.5$  В vs SCE); их окисленная форма химически стабильна в растворе.

Тестирование фотокаталитической активности **Phz1** и **Phz2** проводили на примере двух типов каталитических реакций: с обычным и «двойным» циклом, объединяющим металлокомплексный и фото-катализ. В двух исследованных синтетически важных процессах – радикальном  $\alpha$ -алкилировании производных кетонов и в аминировании арилгалогенидов ариламинами (Схема 2) новые фотокатализаторы демонстрировали высокую эффективность при малых нагрузках (0.5 – 1 %). Во многих случаях выходы целевых соединений существенно превышали результаты, полученные ранее при использовании комплексов Ir и Ru для тех же процессов.

Таким образом, новые замещенные дигидрофеназины могут рассматриваться как доступная, эффективная и универсальная замена дорогостоящим комплексам металлов, используемым в качестве фоторедокс-катализаторов.

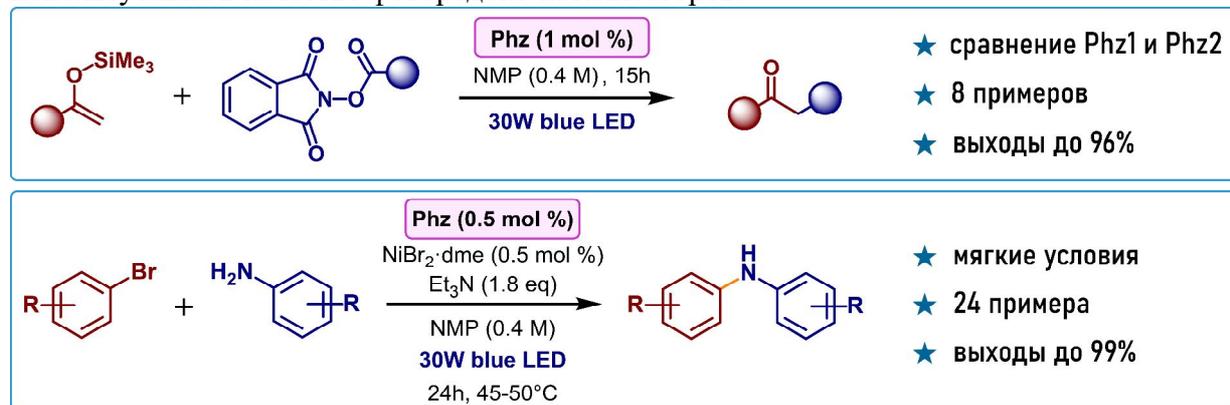


Схема 2. Реакции, использованные для тестирования новых фотокатализаторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00093.



## Молекулярный дизайн и синтез новых противовирусных и противоопухолевых агентов с 1,3-тиазолидиновым фрагментом

Елисеев И.А., Зефиоров Н.А., Нуриева Е.В., Зефиорова О.Н.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [ilya20031999@mail.ru](mailto:ilya20031999@mail.ru)

1,3-Тиазолидины и дигидро-1,3-тиазолидины довольно редко применяют для направленного создания физиологически активных соединений, хотя такой фрагмент содержится в структурах ряда клинически используемых лекарств и кандидатов в лекарство [1,2]. Это делает важной и интересной задачу расширения числа примеров использования производных 1,3-тиазолидинов в дизайне лекарственных веществ. В данной работе нами получены две серии новых противовирусных и противоопухолевых агентов с такими фрагментами.

В первом случае в качестве соединения-лидера использовали ранее синтезированный на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова 1-адамантилметилловый эфир 5-аминоизоксазол-3-карбоновой кислоты, проявивший заметную активность против некоторых штаммов флавивирусов [3]. Нами получена серия неклассических биоизостерических аналогов соединения-лидера с заменой плоского изоксазольного ядра неплоским тиазолидиновым фрагментом, в том числе с одновременными вариациями линкерной группировки. Соотношения *структура – противовирусная активность* для полученных веществ (по отношению к различным штаммам вирусов) в настоящее время изучаются.

В работе синтезированы также сложные эфиры тубулин-направленного лиганда подофиллотоксина и его С4-эпимера (эпиподофиллотоксина) с (4R)-N-(*трет*-бутоксикарбонил)-1,3-тиазолидин-4-карбоновой кислотой в качестве менее липофильных аналогов ранее описанных сложных эфиров подофиллотоксина [4]. Для обоих новых соединений продемонстрирована селективность цитотоксического действия к опухолевым клеткам в паре линий А549/VA13 (карцинома легкого/нормальные фибробласты легкого), при этом значения  $EC_{50}$  к клеткам А549 находятся в наномолярном интервале концентраций. Это соответствует результатам молекулярного докинга полученных лигандов в область связывания подофиллотоксина в тубулине.

Рассчитанные значения водорастворимости и липофильности для сложных эфиров подофиллотоксина и эпиподофиллотоксина с *трет*-бутоксикарбонилтиазолидиновым фрагментом (1.43 мкМ,  $\log P=3.37$ ) заметно лучше, чем для молекулы-лидера (0.27 мкМ,  $\log P=4.43$ ). Эти данные, а также обнаруженная селективность к опухолевым клеткам, делают указанные вещества перспективными для дальнейшего изучения *in vitro* и *in vivo*.

Часть работ выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-63-00016).

### Литература

1. Nurieva E.V., Alexeev A.A., Zefirova O.N. Cyclic isothioureia in drug design // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. Vol. 57. P. 889.
2. Sahiba, N., Sethiya, A., Soni, J. *et al.* Saturated five-membered thiazolidines and their derivatives: from synthesis to biological applications // Top. Curr. Chem. 2020. Vol 378, P. 34.
3. Vasilenko D.A., Dueva E.V., Kozlovskaya L.I., Zefirov N.A. *et. al.* Tick-borne flavivirus reproduction inhibitors based on isoxazole core linked with adamantane // Bioorg. Chem. 2019. Vol. 87. P. 629.
4. Елисеев И.А., Нуриева Е.В., Зефиоров Н.А., Колчанова А.Ю., Скворцов Д.А., Милаева Е.Р., Зефиорова О.Н. Новые С4-сложные эфиры подофиллотоксина и эпиподофиллотоксина с гетероциклическими группировками // Известия АН. Сер. хим., 2023, в печати.



**3,28-Дигидрокси-луп-20(29)-ен-30-ил-азид в синтезе гликоконъюгатов****Ерашов И.А., Идрисова Л.Р., Немтарев А.В., Миронов В.Ф.**

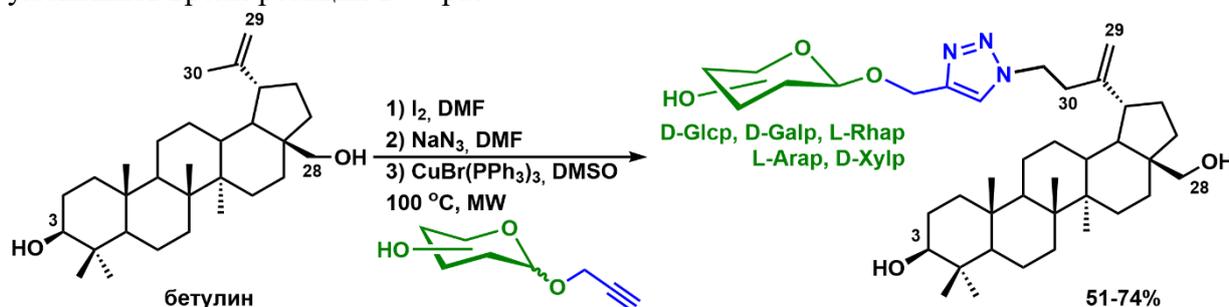
Студент, 1 курс магистратуры

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, РоссияE-mail: [ilaya-007@yandex.ru](mailto:ilaya-007@yandex.ru)

Пентациклические тритерпеноиды формируют важную в практическом отношении группу природных соединений. Среди них обнаружены соединения, обладающие широким спектром биологической активности: противовоспалительной, противоопухолевой, противовирусной, антимикробной, иммуномодулирующей и др. Среди природного многообразия тритерпеноидов, лупановые производные, и в частности – бетулин, привлекают пристальное внимание благодаря своей доступности и возможности направленной химической модификации [1].

Введение фрагментов сахаров в структуру биологически активных молекул – хорошо зарекомендовавший себя подход, позволяющий не только улучшать растворимость в физиологических средах (уменьшение logP), варьировать показатели ADME, но и – повышать селективность воздействия на конкретные биомишени. Функционализация производных бетулина D-галактозамином повышает их противоопухолевые свойства [2].

В работе представлены экспериментальные данные по синтезу гликоконъюгатов на основе функционализированных производных бетулина и пропаргилгликозидов в условиях реакции CuAAC. Для получения пропаргилгликозидов были адаптированы методики с использованием иммобилизированной на силикагеле серной кислоты в качестве катализатора [3] в условиях микроволнового воздействия, что позволило сократить время реакции более чем в 50 раз. Найдено, что 30-азидобетулин эффективно вступает в реакцию медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения с незащищенными пропаргилгликозидами, давая луп-20(29)-ен-30-илтриазиолметилгликозиды с выходами 51-74%. В условиях микроволнового излучения удалось уменьшить время реакции в 30 раз.



Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания (FZSM-2023-0018).

**Литература**

1. Г.А. Толстикова, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц, Л.А. Балтина, А.Г. Толстикова // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 1-30.
2. E.Y. Yamansarov, E.V. Lopatukhina, S.A. Evteev, D.A. Skvortsov, A.V. Lopukhov, S.V. Kovalev, A.N. Vaneev, D.O. Shkil', R.A. Akasov, A.N. Lobov, V.A. Naumenko, E.N. Pavlova, O.O. Ryabaya, O.Y. Burenina, Y.A. Ivanenkov, N.L. Klyachko, A.S. Erofeev, P.V. Gorelkin, E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga Discovery of Bivalent GalNAc-Conjugated Betulin as a Potent ASGPR-Directed Agent against Hepatocellular Carcinoma // Bioconjugate Chem. 2021. V. 32. № 4. P. 763-781.
3. Roy, B. Sulfuric acid immobilized on silica: an excellent catalyst for Fischer type glycosylation / B. Roy, B. Mukhopadhyay // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 22. P. 3783-3787.



**Синтез новых субпорфиразинов бора и исследование их фотохимических свойств****Еремеев Р.О., Бурцев И.Д., Косов А.Д.**

Аспирант 1-го года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: roma.chem.dep@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это современный активно-развивающийся метод лечения онкологических заболеваний, основанный на избирательном накоплении фотосенсибилизатора в опухоли с последующим протеканием в ней фотохимической реакции. Под воздействием света с определенной длиной волны происходит выработка активных форм кислорода, приводящая к гибели раковых клеток. Примерами таких молекул-фотосенсибилизаторов являются субфталоцианины бора а также их азааналоги (субпорфиразины), являющиеся перспективными агентами для ФДТ [1]. Использование известных лекарственных препаратов с собственными мишенями действия в качестве аксиальных заместителей для данных молекул позволяет создать лекарства двойного действия [1]. Поэтому нами было решено синтезировать ряд подобных структур с последующим изучением их фотохимических свойств.

На первой стадии получения целевых молекул проведен темплатный синтез субпорфиразинового макрокольца с использованием трихлорида бора (Схема 1). Модифицирована методика, представленная в работе [2], что позволило увеличить выход продукта в 6 раз. Полученные комплексные соединения далее введены в реакцию нуклеофильного замещения по атому бора в достаточно мягких условиях, что позволило получить целевые спектрально-чистые соединения с хорошими выходами. В качестве нуклеофила использовались этанол, вода, а также известные лекарственные средства - абиратерон и диклофенак. (Схема 1).

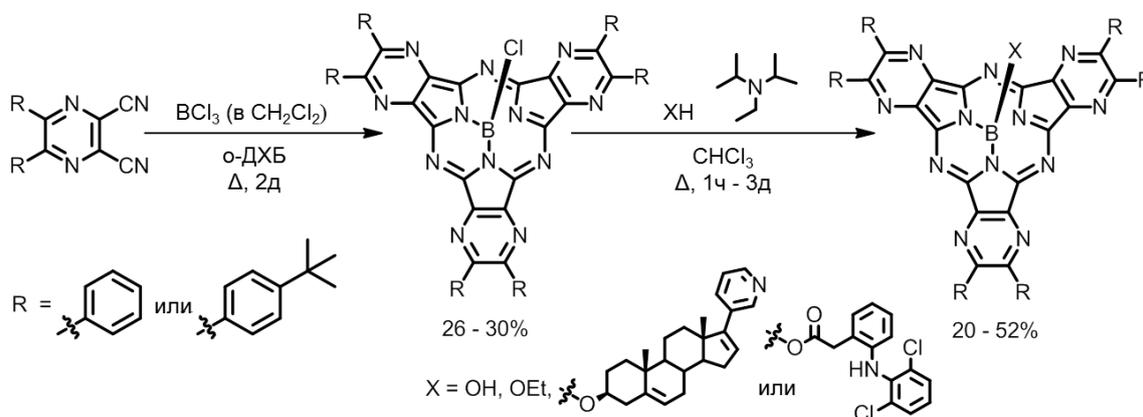


Схема 1. Синтез целевых субпорфиразинов бора.

Структуры и чистота полученных соединений подтверждены методами ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ), масс-спектрометрии высокого разрешения MALDI TOF, тонкослойной хроматографии и электронной спектроскопии поглощения.

Полученные новые координационные соединения бора продемонстрировали высокие значения квантового выхода генерации синглетного кислорода и квантового выхода флуоресценции, что делает их перспективными в тераностике онкологических заболеваний.

**Литература**

1. Demuth J., Gallego L., Kozlikova M., et al. Subphthalocyanines as efficient photosensitizers with nanomolar photodynamic activity against cancer cells. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2021, 64, 23, 17436–17447.
2. Stuzhin P.A., Skvortsov I.A., Zhabanov Yu.A., et al. Subphthalocyanine azaanalogues – Boron(III) subporphyrazines with fused pyrazine fragments. *J. Dyes and Pigments*. 2019, 162, pp. 888-897.



**Синтез липофильных цвиттер-ионных алкил[(N-алкил-N,N-диоктиламмонио)метил]фосфонатов**  
**Ермакова Е.А., Давлетишина Н.В., Давлетишин Р.Р., Санатов И.Р.**

Аспирант 1 курса

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [ermak-k99@mail.ru](mailto:ermak-k99@mail.ru)

Ранее в нашей исследовательской группе методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии показано, что фосфорилированные бетаины обладают высокой комплексообразующей способностью к ионам редкоземельных металлов [1-2]

В настоящем исследовании нами получена серия липофильных фосфорилированных бетаинов общей формулы  ${}^{-}\text{OP}(\text{O})(\text{RO})\text{CH}_2\text{N}^+\text{Oct}_2\text{R}^1$ , для их последующего использования в качестве переносчиков и экстрагентов в процессах жидкостной и мембранной экстракции. Синтез фосфорилированных бетаинов основан на получении аминоксидов с последовательным щелочным гидролизом и далее реакцией алкилирования полученных калиевых солей.

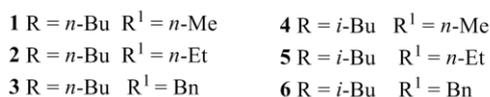
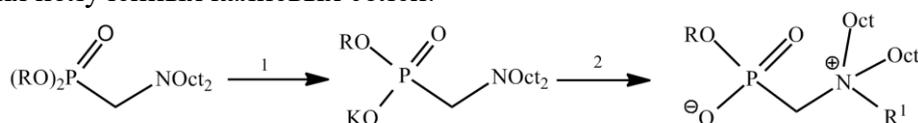


Рис 1. Двухстадийная схема синтеза фосфорилированных бетаинов

Гидролиз проводили в среде 1,4-диоксана с 10% избытком водной щелочи. Процесс синтеза соединений контролировали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P. Согласно ИК- и ЯМР <sup>31</sup>P спектрам, реакция гидролиза протекала в течение длительного времени - 10 часов. Реакцию алкилирования проводили в нескольких растворителях: ДМФА, пропанол-2, ацетонитрил при 60°C в течение 3 часов. По данным ЯМР <sup>31</sup>P, в ацетонитриле реакция не протекает, а в ДМФА протекает быстро со значительным количеством побочных продуктов. Оптимальным растворителем был признан пропанол-2 – реакция протекает медленнее, чем в ДМФА, но более гладко.

Нами разработан уникальный метод очистки липофильных соединений, заключающийся в растворении полученных продуктов **1-6** в хлороформе и отделением центрифугированием выпавшего осадка галогенида калия с последующей декантацией остатка петролевым эфиром и ацетонитрилом. Выходы продуктов реакции составили около 80%. Структуры всех новых соединений подтверждены с помощью методов ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P - спектроскопии и CHN-анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00335, <https://rscf.ru/project/22-23-00335/>

#### Литература

1. N. Davletshina, A. Khabibullina, R. Davletshin, K. Ivshin, O. Kataeva, R. Cherkasov. FT-IR spectroscopic analyses of complex formation process phosphorylated betaines with metal ions Journal of Organometallic Chemistry. 951 (2021) 121996.,
2. N. Davletshina, E. Ermakova, D. Dolgova, R. Davletshin, K. Ivshin, A. Fedonin, I. Stoikov, R. Cherkasov. Structure and FT-IR spectroscopic analyses of complexes phosphorylated betaines with rare earth metal ions Inorganica Chimica Acta. 545 (2023) 121245.



**Конъюгаты триазолсодержащих каликс[4]аренов с каликс[4]пирролами****Ершов И.И.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [ivan.ershov@chemistry.msu.ru](mailto:ivan.ershov@chemistry.msu.ru)*

Каликсарены и родственные макроциклы находят широкое применение в качестве универсальных молекулярных платформ при создании рецепторных молекул для селективного и эффективного связывания катионов, анионов и нейтральных молекул. Большое развитие получили также исследования гомо- и гетерополитопных рецепторных систем на основе каликсаренов, которые способны одновременно или ступенчато связывать несколько одинаковых или разных субстратов, что востребовано при решении современных задач супрамолекулярной химии, аналитической химии и экологии.

В последние годы большое развитие получили исследования свойств триазолсодержащих каликсаренов различного строения, получаемых с использованием эффективной и селективной реакции медь(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC). В таких молекулах триазольные гетероциклы не только являются линкерами, удерживающими несколько функциональных групп на единой платформе, но также формируют сайты связывания катионов переходных металлов. Другое направление развития современной химии макроциклов состоит в разработке способов получения и исследовании свойств каликс[4]пирролов, на основе которых уже созданы эффективные и селективные рецепторные системы для анионов. В настоящей работе изучена возможность получения гибридных мульти(макроциклов) – конъюгатов триазолсодержащих каликс[4]аренов с каликс[4]пирролами (рис. 1). Как ожидается, благодаря одновременному присутствию катионофорного и анионофорного сайтов, разрабатываемые соединения могут обладать способностью связывать соли переходных металлов в виде контактных или разделенных лигандами ионных пар.

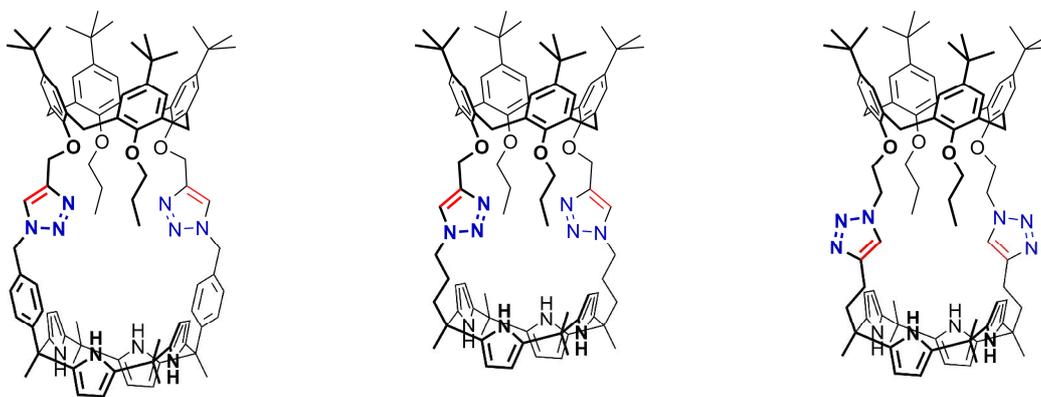


Рис. 1. Примеры конъюгатов триазолсодержащих каликс[4]аренов и каликс[4]пирролов.

На первом этапе синтеза каликс[4]арены, содержащие пропаргильные или 2-азидоэтильные группы при фенольных атомах кислорода, вводили в реакции CuAAC с азид- или ацетиленсодержащими кетонами и получали соответствующие триазолсодержащие каликсареновые бис- и тетра(кетоны). В то время как при конденсации полученных тетра(кетонов) с пирролом в присутствии кислот были получены преимущественно полимерные продукты реакции, использование бис(кетонов) позволило осуществить синтезы триазолсодержащих каликсареновых бис(дипиррометанов) и получить из них целевые конъюгаты в реакциях с ацетоном.

## Исследование реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов к производным гидантоинов и тиогидантоинов

Жуков Е. А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [egor-zhukof@yandex.ru](mailto:egor-zhukof@yandex.ru)

Нитрилимины являются высоко реакционноспособными 1,3-диполями, и особый интерес представляет исследование их реакционной способности в отношении диполярофилов, содержащих кратные связи углерод-углерод и углерод-гетероатом. В литературе описаны примеры присоединения нитрилиминов к олефинам различного строения [1]. Известно, что двойная связь сера-углерод является предпочтительной для циклоприсоединения нитрилиминов [2], субстраты с двойной связью кислород-углерод практически не вступают в реакции данного типа [3], а результат циклоприсоединения к диполярофилам, содержащим двойную связь азот-углерод, определяется структурой субстрата [4]. В рамках данной работы проводилось исследование реакционной способности нитрилиминов в реакции [3+2]-циклоприсоединения с производными гидантоинов и тиогидантоинов.

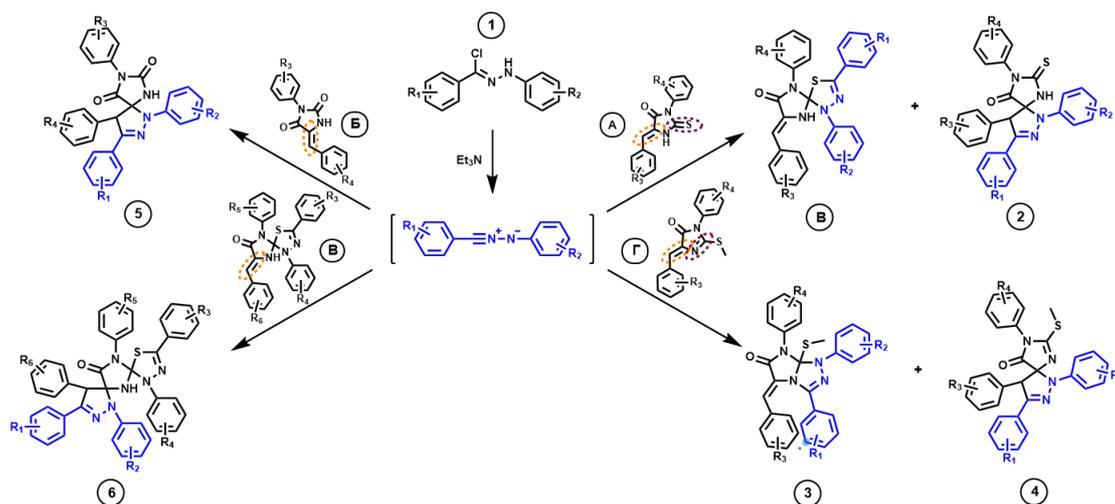


Схема 1. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов к производным гидантоинов и тиогидантоинов

Нитрилимины синтезируются *in situ* в ходе реакции дегидрохлорирования гидразонилхлоридов под действием основания. Взаимодействие производных нитрилиминов **1** с субстратами **A** приводит к образованию продуктов присоединения по связи сера-углерод **B** и углерод-углерод **2** в различном соотношении. Введение полученных циклоаддуктов **B** в реакцию с нитрилиминами другого строения приводит к образованию продуктов **6**. Взаимодействие нитрилиминов с диполярофилами **B** приводит к образованию спиро соединений **5**. Кроме того, исследуемые 1,3-диполи вводили в реакцию с субстратами **Г**, содержащими двойную связь азот-углерод.

### Литература

1. Huisgen R. et al. Diphenyl-nitrilimin und seine 1.3-dipolaren additionen an alkene und alkine //Tetrahedron. – 1962. – Т. 17. – №. 1-2. – С. 3-29.
2. Yavari I. et al. Synthesis of thia-and thioxo-tetraazaspiro [4.4] nonenones from nitrile imines and arylidenethiohydantoin //Molecular Diversity. – 2021. – Т. 25. – С. 777-785.
3. Huisgen R. et al. 1.3-Dipolare Additionen, III. Umsetzungen des Diphenylnitrilimins mit Carbonyl und Thiocarbonyl-Verbindungen //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1962. – Т. 658. – №. 1. – С. 169-180.
4. Liu B. et al. Unexpected nitrilimine cycloaddition of thiazolo [3, 2-a] pyrimidine derivatives //Tetrahedron Letters. – 2013. – Т. 54. – №. 50. – С. 6952-6954.

**Новый путь гетероциклизации феноксафосфониевых смешанных илидов****Заваруев М.В., Ненашев А.С.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [mikhail.zavaruev@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.zavaruev@chemistry.msu.ru)

Несмотря на огромное разнообразие методов получения гетероциклических соединений, исследование процессов, приводящих к созданию фосфорсодержащих гетероциклов представляет фундаментальный и синтетический интерес. Нами было показано, что для создания фосфорсодержащих гетероциклических систем очень перспективным является класс смешанных фосфониево-иодониевых илидов. На базе этого уникального класса соединений ранее нами были открыты новые реакции, приводящие к фосфинолинам, фосфинотиофенам и иным гетероциклическим системам [1]. На примере триарилфосфониевых илидов было показано, что процесс гетероциклизации может протекать по двум направлениям. При использовании в качестве стабилизирующей карбонильной группы образуются как P-гетероциклические системы, так и тетраарилфосфониевые соли. Введение в качестве стабилизирующей группы диэтилфосфоната приводило исключительно к образованию фосфининовых систем [2].

Недавно нами разработан синтетический подход к новому структурному типу смешанных илидов на основе циклических фосфинов [3]. В рамках данного исследования была поставлена задача синтеза нового конформационно-закреплённого смешанного илида, стабилизированного диэтоксифосфорильной группой. Целевой илид был получен с хорошим препаративным выходом.

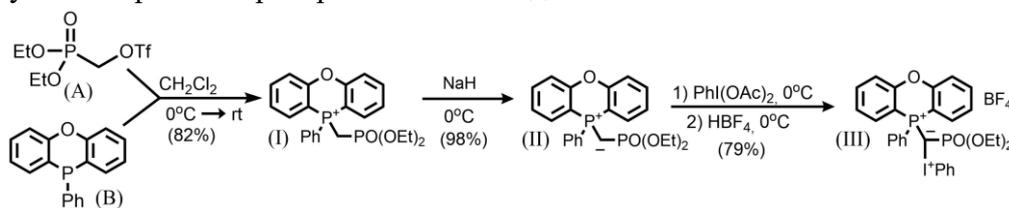


Схема 1. Синтез нового смешанного илида

Для илида III была показана принципиальная возможность образования фосфинолинового цикла в условиях фотохимической гетероциклизации с терминальным *p*-метоксифенилацетиленом. На основании полученных спектральных данных мы можем предположить приведённую ниже структуру фосфинофеноксафосфинина, представляющего первый пример нового структурного типа фосфинолинов.

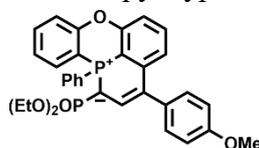


Рис.1 Предполагаемая структура нового фосфинолина

Работа выполнена в рамках гранта РФФ №23-23-00166.

**Литература**

1. Matveeva E. D., Podrugina T. A., Taranova M. A., Vinogradov D. S., Gleiter R., Zefirov N. S. // J. Org. Chem. 2013, 78, 11691–11697
2. Matveeva, E. D., Vinogradov D. S., Podrugina T. A., Nekipelova T. D., Mironov A. V., Gleiter R., Zefirov N. S. // Eur. J. Org. Chem., 2015, 7324–7333
3. Nenashev, A. S.; Vinogradov, D. S.; Mironov, A. V.; Podrugina, T. A. // Russian Chemical Bulletin. 2020, 69, 2333–2339.

## Синтез и биологическая активность комплексов меди, кобальта, никеля и цинка с ацетатом абиратерона

Заздравных А.В., Антоненко Т.А., Грачева Ю.А.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [lena.zazdravnyh@gmail.com](mailto:lena.zazdravnyh@gmail.com)

При лечении опухолевых заболеваний широко применяются препараты платины (цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин), но их клиническая эффективность существенно ограничена высокой токсичностью, значительными побочными эффектами и накоплением в организме. Поэтому в последнее время пристальное внимание уделяется поиску препаратов на основе соединений других металлов. Известно, что комплексы Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) проявляют противовоспалительную, противомикробную и противоопухолевую активность [1]. Так соединения Cu (II) и Zn (II) способны увеличивать продолжительность жизни, уменьшать средний вес асцитной карциномы Эрлиха и ингибировать рост опухолевых клеток у мышей. Ацетат абиратерона (Zytiga) – лекарство, используемое для лечения рака предстательной железы. Ацетат абиратерона *in vivo* превращается в абиратерон, который является ингибитором биосинтеза андрогенов. Кроме того, обнаружено, что абиратерон действует как прямой агонист рецептора эстрогена и индуцирует пролиферацию клеток рака груди человека *in vitro* [2].

Целью данной работы являлся синтез, определение структуры и изучение биологической активности комплексов Cu (1), Co (2), Ni (3), Zn (4) с ацетатом абиратерона.

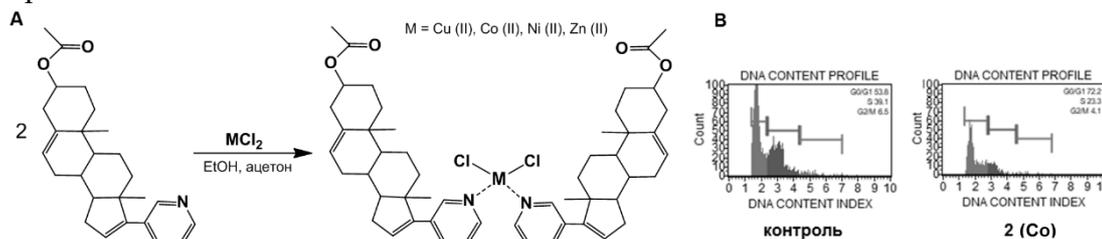


Рис. 1. А Синтез комплексов 1-4; В Влияние соединения 2 на клеточный цикл раковых клеток линии HCT-116 через 48 ч инкубации

Синтезированы новые комплексы 1-4 (Рис. 1А). Получены монокристаллы соединения 2, структура которого подтверждена методом РСА. Исследована способность соединений 1-4 взаимодействовать с супероксид анион-радикалом, генерируемым в ферментативной системе ксантин/ксантинооксидаза. Обнаружена высокая активность соединений 1 и 2. Способность соединений подавлять клеточную пролиферацию исследовали с помощью МТТ-теста в отношении опухолевых клеток HCT-116, MCF-7, A-549, а также нормальных клеток WI-38. Обнаружено, что активность полученных соединений сопоставима с активностью цисплатина. Кроме того, соединение 2 вызывает остановку клеточного цикла в G0/G1- фазе синтеза РНК белков (Рис. 1В). Полученные результаты открывают возможности дальнейшего исследования комплексов 1-4 как потенциальных противоопухолевых агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-63-00016)

### Литература

- Selvaganapathy M, Raman N. Pharmacological Activity of a Few Transition Metal Complexes: A Short Review // J. Chem. Biol. Ther. 2016. Vol. 1. Iss. 2. P. 1-17.
- Fehl C. et.al. Structure-based design of inhibitors with improved selectivity for steroidogenic cytochrome P450 17A1 over cytochrome P450 21A2// J. Med. Chem. 2018. Vol. 61. Iss. 11. P. 4946–4960.

**Новый способ синтеза серосодержащих гетероциклов****Заикина Л.А.,<sup>1,2</sup> Мулина О.М.,<sup>2</sup> Терентьев А.О.<sup>2</sup>***Студентка, 3 курс специалитета*<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
ВХК РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия  
E-mail: [zaikinalaal@gmail.com](mailto:zaikinalaal@gmail.com)*

В современной химии находят применение множество способов получения новых связей С–С и С–Het, где С- углерод, а Het - гетероатом. Одним из основных методов является кросс-сочетание с использованием солей переходных металлов в качестве катализаторов. Также в последние десятилетия набирает популярность окислительное сочетание, протекающее без введения дополнительных функциональных групп в молекулы на подготовительных стадиях, что делает его экологичным и эффективным [1].

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

В ходе нашей работы удалось обнаружить процесс окислительного сочетания, протекающий под действием одноэлектронного окислителя между соединениями **1** и источниками серосодержащих радикалов **2** (Рис. 1).

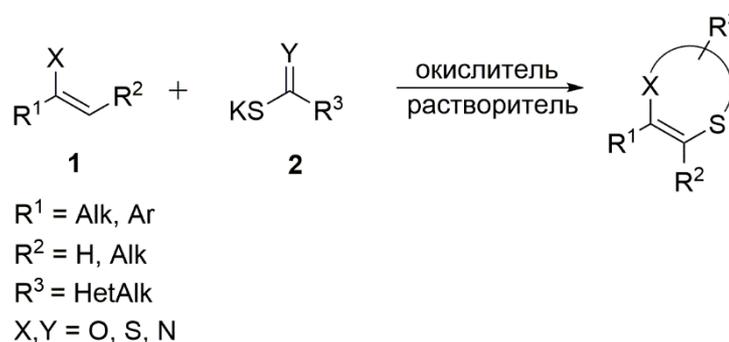


Рис. 1. Схема получения гетероцикла по предложенному методу

Нами было исследовано влияние типа растворителя и времени реакции, соотношения исходных реагентов, и количества окислителя на выход полученного гетероцикла. В оптимизированных условиях был получен широкий ряд соединений с выходами от умеренных до высоких. Реакция оказалась применима для соединений **1** как ароматического, так и алифатического типа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №21-13-00205.*

**Литература**

1. Krylov I.B., Vil V.A., Terent'ev A.O.; J. Org. Chem. 2015, 11., 92-146.
2. Samir Z. Zard; Helv. Chim. Acta, 2019, 102, e1900134.





## Синтез [1,2]оксаино[3,4-с] хинолин-2,5(6H)-дионов в результате реакции деметилирования 2-(диметиламино)фенил-5-этокси-6-оксо-6H-1,2-оксазин-3-карбоксилатов

Зайцева Э.Р., Смирнов А.Ю.

Младший научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [elviral9999@mail.ru](mailto:elviral9999@mail.ru)

Одними из перспективных субстратов в медицинской химии являются хинолины, которые могут проявлять противоопухолевую, противовоспалительную и антибактериальную активность [1]. Задача по разработке новых методов синтеза веществ, содержащих хинолиновый фрагмент остаётся актуальной по сей день.

В ходе своей работы мы обнаружили, что при обработке метил 4-(2-(диметиламино)фенил)-5-этокси-6-оксо-6H-1,2-оксазин-3-карбоксилатов тетрахлоридом титана в инертной атмосфере при нагревании в дихлорэтане при 85 °С в течение 24 часов происходит образование соответствующих [1,2]оксаино[3,4-с] хинолин-2,5(6H)-дионов. В свою очередь исходные метил 4-(2-(диметиламино)фенил)-5-этокси-6-оксо-6H-1,2-оксазин-3-карбоксилаты были получены по реакции описанной нами ранее в предыдущих работах [2].

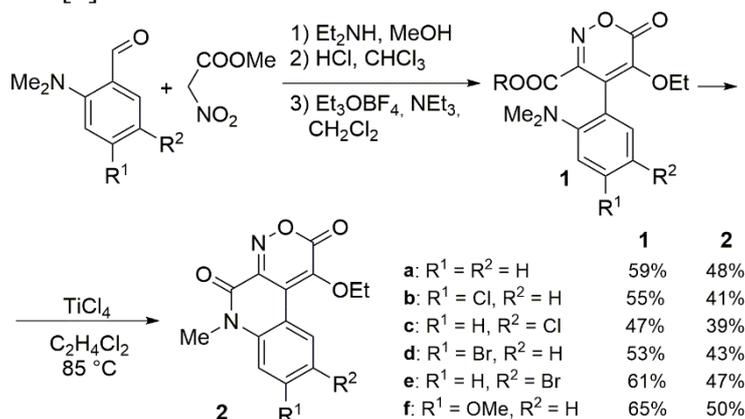


Схема 1. Синтез [1,2]оксаино[3,4-с] хинолин-2,5(6H)-дионов

В результате нами была синтезирована серия новых гетероциклических соединений с различными заместителями, которые были охарактеризованы методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР, двумерной ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения. Анализ полученных данных показал наличие только одной метильной группы на атоме азота, при этом отсутствовала метильная группа сложноэфирного фрагмента, что подтверждает предложенную структуру. Таким образом можно сказать, что в результате реакции произошло деметилирование с последующим замыканием хинолонового цикла. В дальнейшем будет исследована биологическая активность полученных соединений.

### Литература

1. Brnardic, E. J.; Garbaccio, R. M.; Fraley, M. E.; Tasber, E. S.; Steen, et. all. Optimization of a pyrazoloquinolinone class of Chk1 kinase inhibitors. // Bioorg Med. Chem. Lett. 2007. Vol.17 P. 5989.
2. Zaitseva, E. R.; Smirnov, A. Y.; Baleeva, N. S.; Baranov, M. S., Synthesis of spirocyclic pyrrolidines from cyclopentylideneacetic acid derivatives. OF // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55 P. 676.



## Новые аллостерические модуляторы АМРА-рецептора ряда бис(пиримидина)

*Зверев Д.В., Седенкова К.Н., Аверина Е.Б.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [denzverev@gmail.com](mailto:denzverev@gmail.com)*

Соединения бис(пиримидинового) строения проявляют широкий спектр биологической активности [1]. Ранее в нашей научной группе были открыты новые положительные модуляторы АМРА-рецептора, бис(пиримидинового) ряда, демонстрирующие активность в наномолярном диапазоне концентраций.

В настоящей работе был выполнен синтез серии новых бис(пиримидинов) с гидрохиноновым линкером для скрининга ампакинной активности. Нами была предложена схема синтеза бис(пиримидинов), основанная на последовательности реакций ароматического нуклеофильного замещения с участием 4-хлорпиримидинов (схема 1).

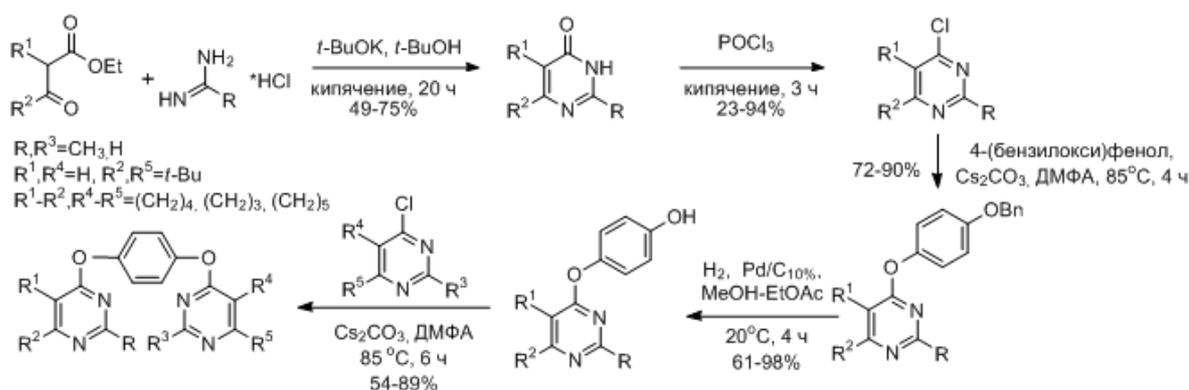


Схема 1. Синтез бис(пиримидинов) с гидрохиноновым линкером

В работе было получено девять новых бис(пиримидинов), для которых было исследовано влияние на каинат-индуцированные токи в нейронах Пуркинье методом patch-clamp. Наилучшую активность в качестве положительных модуляторов АМРА-рецептора показали соединения **1** и **2** (рис. 1) [2].

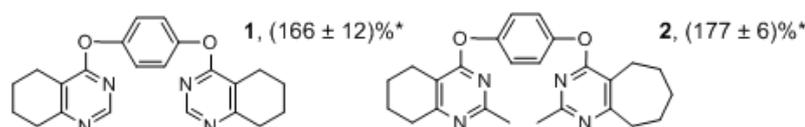


Рис. 1. Новые положительные модуляторы АМРА-рецептора бис(пиримидинового) строения

\*каинат-индуцированный ток в нейронах при концентрации бис(пиримидина)  $10^9$  М.

*Работа выполнена при поддержке грантом РФФ 22-15-00041.*

### Литература

- Kumar S., Narasimhan B. Therapeutic potential of heterocyclic pyrimidine scaffolds //Chemistry Central Journal. – 2018. – Т. 12. – №. 1. – С. 1-29.
- Sedenkova K. N. et al. Novel nanomolar allosteric modulators of AMPA receptor of bis (pyrimidine) series: Synthesis, biotesting and SAR analysis //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 23. – С. 8252.

## Синтез бис(аза-18-краун-6)содержащего диенона ряда циклобутанона и исследование особенностей его комплексобразования с солями алкандиаммония Здоровенко И.П.<sup>1,2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: [ilia.zdorovenko@gmail.com](mailto:ilia.zdorovenko@gmail.com)

Органические катионы аммония широко распространены в химии и биологии, в связи с чем исследователи уделяют особое внимание созданию молекул-рецепторов, способных узнавать эти субстраты [1]. Такие рецепторы могут быть построены на основе краунсодержащих молекул. Например, бисазакраунсодержащие кросс-сопряженные диеноны (кетацианиновые красители) способны образовывать супрамолекулярные комплексы с катионами аммония в результате межмолекулярных взаимодействий исходных соединений и могут быть использованы для создания оптических молекулярных сенсоров на катионы аммония.

Целью работы был синтез бис(аза-18-краун-6)содержащего диенона ряда циклобутанона **1** и исследование особенностей его самосборки в супрамолекулярные комплексы с солями алкандиаммония  $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+2\text{ClO}_4^-$  ( $\text{C}_n$ ,  $n = 2-10, 12$ ) и  $\text{EtNH}_3\text{ClO}_4$  в ацетонитриле (рис. 1).

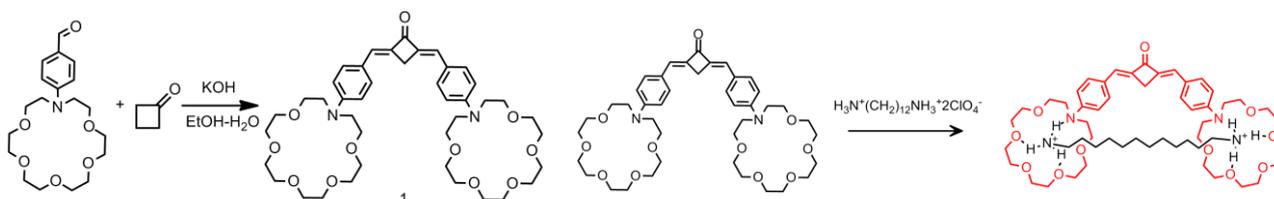


Рис. 1. Синтезы диенона **1** и комплекса **1**· $\text{C}_{12}$

Исходный диенон ряда циклобутанона **1** был синтезирован реакцией конденсации циклобутанона и формильного производного *N*-фенилаза-18-краун-6-эфира в присутствии NaOH. Строение **1** было установлено с помощью ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа.

Методами электронной спектроскопии было исследовано комплексобразование между бисазакраунсодержащим диеноном **1** и солями алкандиаммония  $\text{C}_n$ . При исследовании спектральных и комплексобразующих свойств соединения **1** нами была обнаружена высокая чувствительность электронной структуры диенона **1** к комплексобразованию. Показано, что в разбавленных растворах в ацетонитриле бис(азакраун)диенон **1** образует устойчивые комплексы стехиометрии 1:1 и 1:2 с ионами алкандиаммония, причем комплексы 1:2 характерны для катионов диаммония с короткой полиметиленовой цепью (до  $n = 5$  включительно). При  $n = 6$  и выше наблюдается преобладание более устойчивых комплексов псевдоциклического строения состава 1:1, что согласуется с геометрическими параметрами молекул диенона и катионов алкандиаммония.

Результаты этого исследования могут быть использованы для разработки и создания оптических молекулярных сенсоров на катионы алкандиаммония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №22-13-00064)

### Литература

1. Späth A., Knig B. Molecular recognition of organic ammonium ions in solution using synthetic receptors // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6.

## Синтез функциональных производных 3-(роданоацетил)кумарина

*Зефирова А.А.*

*Магистр, 2 курс*

*Кубанский государственный университет*

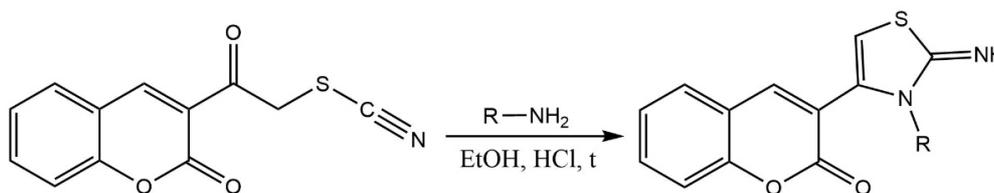
*Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия*

*E-mail: [nastyazefirova17@mail.ru](mailto:nastyazefirova17@mail.ru)*

$\alpha$ -Роданокарбонильные соединения являются перспективными исходными реагентами для получения различных замещенных гетероциклов, например, тиазолов, которые обладают широким спектром биологической активности [1].

В рамках данной работы нами был получен 3-(роданоацетил)кумарин, который затем вводили в реакцию с различными N-нуклеофилами в кислой среде (схема 1). Известно, что подобная реакция с аминами сопровождается циклизацией [2] и приводит к получению ранее не описанных производных тиазола.

Схема 1



В результате нами был получен ряд функциональных производных тиазола 1-4, содержащих кумариновый цикл (рис. 1). Полученные соединения были охарактеризованы с использованием данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

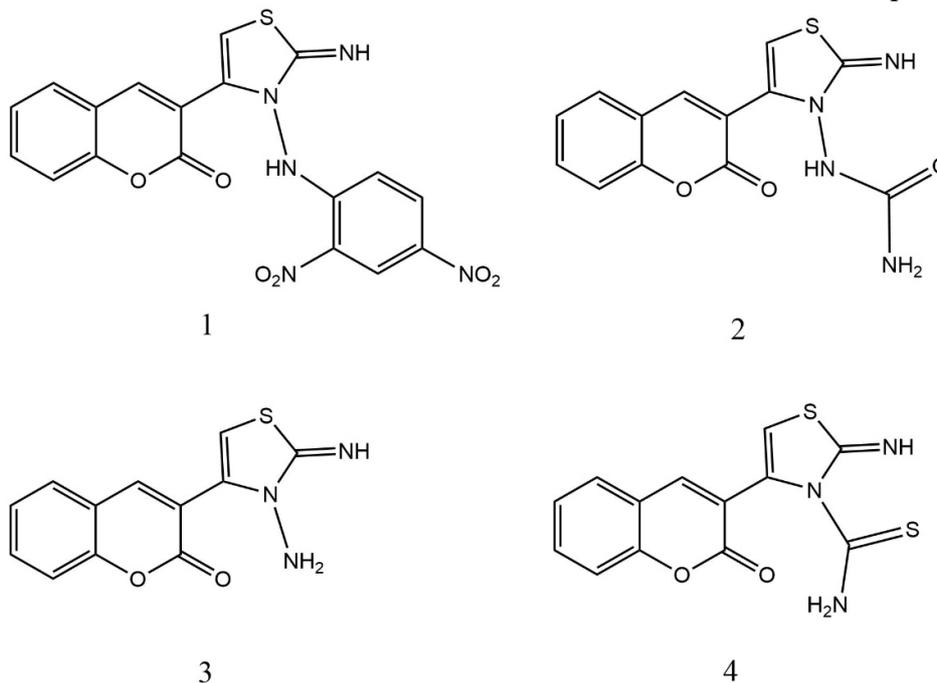


Рисунок 1. Ряд функциональных производных тиазола.

### Литература

1. Kumar, P.V. Synthesis and Biological Activity of Some 3-Imidazo[1,2-a]pyridin-2-yl-chromen-2-one and 3-Indolizin-2-yl-chromen-2-one / P.V. Kumar, V. Rao. // Indian Journal of Chemistry. – 2005. – Vol. 44. – P. 2120 – 2125.
2. Chunduru, R. One-Pot Synthesis of 3-[2-(Arylamino)thiazol-4-yl]coumarins in a Three-Component Synthesis and a Catalyst and Solvent-Free Synthesis on Grinding / R. Chunduru, R. Rao // Journal of Chemistry Section. – 2010. – Vol. 41. – № 27. – P. 50 – 53.

## Хиральные *P,S*-бидентатные лиганды фосфорамидитной природы в Pd-катализируемом аллилировании

Зимарев В.С.,<sup>1,2</sup> Гулюкина Н.С.,<sup>1,2</sup> Фирсин И.В.,<sup>2</sup> Трунина В.М.<sup>2</sup>

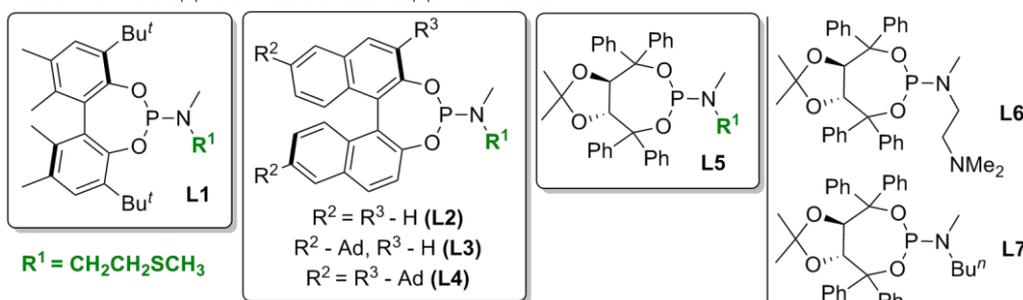
Аспирант 4 года обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

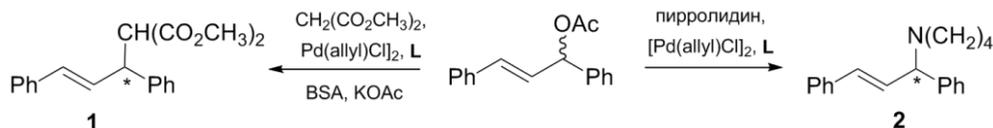
<sup>2</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия

E-mail: zimarjovvladislav@gmail.com

Среди *P,S*-бидентатных лигандов для асимметрического синтеза наименее изученными являются фосфорамидит-тиоэферы. На основе доступных (*R*)-BINPHEN H<sub>2</sub>, (*R*)-BINOL и его производных и (*R,R*)-TADDOL нами получены *P,S*-бидентатные лиганды **L1-5** [1]. Для изучения роли S-донорного центра также синтезированы *P,N*-бидентатный и монодентатный лиганды **L6** и **L7**.



Лиганды **L1-7** были протестированы в следующих реакциях:



Максимальные значения *ee* в каталитических опытах:

	<i>Ee</i> (%) <b>1</b>	<i>Ee</i> (%) <b>2</b>
<b>L1</b>	86 ( <i>R</i> ) <sup>a</sup>	78 ( <i>S</i> ) <sup>a</sup>
<b>L2</b>	75 ( <i>R</i> ) <sup>a</sup>	17 ( <i>R</i> ) <sup>б</sup>
	56 ( <i>S</i> ) <sup>б</sup>	
<b>L3</b>	70 ( <i>R</i> ) <sup>a</sup>	16 ( <i>R</i> ) <sup>б</sup>
	57 ( <i>S</i> ) <sup>б</sup>	
<b>L4</b>	84 ( <i>R</i> ) <sup>a</sup>	75 ( <i>S</i> ) <sup>a</sup>
<b>L5</b>	98 ( <i>R</i> ) <sup>a</sup>	85 ( <i>S</i> ) <sup>a</sup>
		97 <sup>б</sup> ( <i>S</i> ) <sup>a</sup>
<b>L6</b>	86 ( <i>R</i> ) <sup>a</sup>	39 ( <i>S</i> ) <sup>a</sup>
<b>L7</b>	88 ( <i>S</i> ) <sup>б</sup>	22 ( <i>R</i> ) <sup>б</sup>

<sup>a</sup>При соотношении L/Pd = 1,

<sup>б</sup>L/Pd = 2

<sup>в</sup> Вместо (*E*)-

дифенилаллилацетата был взят соответствующий этилкарбонат.

Самым эффективным оказался лиганд **L5**, обеспечивший 98 и 97% *ee* для продуктов **1** и **2** соответственно.

Сtereo-дифференцирующая способность аналогичных *P,N*-бидентатного и монодентатного лигандов **L6** и **L7** была заметно ниже. Возможность бидентатной координации лиганда **L5** подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для хелатного комплекса [Pd**L5**(π-аллил)]BF<sub>4</sub>.

На примере лигандов **L2,3** показана зависимость энантиомерного избытка и абсолютной конфигурации продукта **1** от соотношения L/[Pd(π-аллил)Cl]<sub>2</sub>, что может быть результатом изменения типа координации лиганда (с бидентатной на монодентатную) при увеличении отношения L/Pd. Отметим, что в этом случае один и тот же энантиомер лиганда позволяет получить оба энантиомера продукта **1**.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

### Литература

1. Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Трунина В.М., Фирсин И.Д., Битяк Я.П., Федоров Д.А., Зимарев В.С., Гулюкина Н.С. *P,S*-Бидентатные амидофосфиты с ядром (*Ra*)-BINOL в катализируемом палладием асимметрическом аллильном замещении // ЖОХ. 2022.V. 92. № 12. С. 1884-1892.



## Циклоокт-3-ин-1,6-дисульфон: перспективный реагент для реакции SPAAC

Зонов Р.В., Исомиддинов Ж.К., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [roman.zonoff@yandex.ru](mailto:roman.zonoff@yandex.ru)

SPAAC является перспективным некаталитическим вариантом [3+2]-азид-алкинового циклоприсоединения, промотируемым внутренним напряжением циклического алкина [1]. Методы синтеза таких соединений постоянно совершенствуются [2]. Ключевым вызовом в данном направлении является поиск короткостадийного синтеза такого циклического алкина, который сочетал бы высокую реакционную способность наряду со стабильностью.

Нами разработан эффективный метод синтеза циклоокт-3-ин-1,6-дисульфона (схема 1), являющегося устойчивым веществом с высокой температурой разложения.

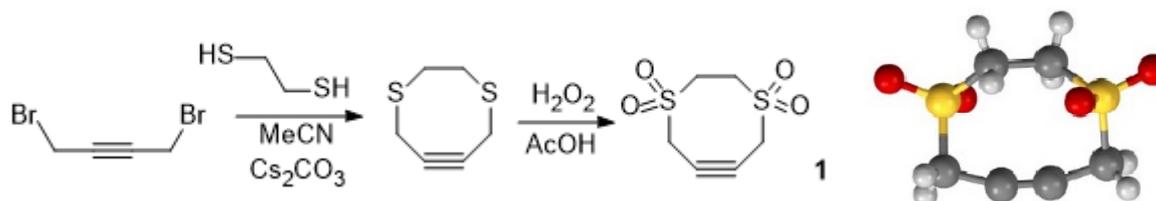


Схема 1. Синтез и молекулярная структура циклоокт-3-ин-1,6-дисульфона 1

Реакционная способность 1 была исследована нами на примере широкого круга азидов, включая диазиды с линкерами различной длины и природы (схема 2).

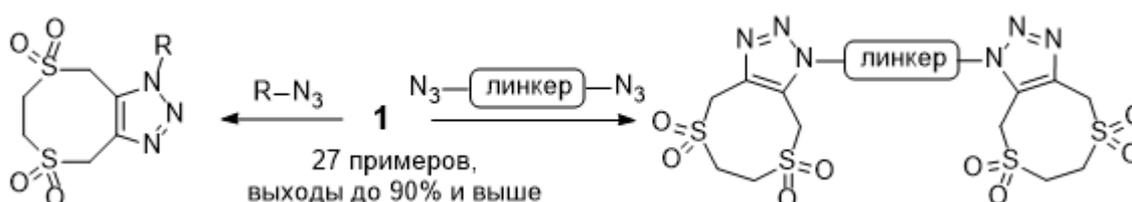


Схема 2. Реакции 1 с органическими азидами

Оказалось, что циклоалкин 1 является водорастворимым соединением, реакционная способность которого достаточна для осуществления реакций SPAAC в водных средах при температурах около 37°C. В данном случае в качестве органических азидов могут выступать азидопроизводные карбоновых и дикарбоновых кислот, которые могут быть синтезированы на основе соответствующих аминокислот, например, глицина и лизина.

Нами были проведены квантово-химические расчёты, а также для ряда азидов с применением <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии экспериментально определены барьеры активации реакции с циклоалкином 1 в различных растворителях. Расчётные значения находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00155).

### Литература

- Harris T., Alabugin I.V. Strain and stereoelectronics in cycloalkyne click chemistry. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 237–248.
- Danilkina N.A. et al. Heterocycloalkynes Fused to a Heterocyclic Core: Searching for an Island with Optimal Stability-Reactivity Balance. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol.143. P. 16519–16537.



## Синтез и исследование свойств карборансодержащих полидиметилсилоксанов различного строения

Зубова В.Ю.<sup>1,2</sup>, Миняйло Е.О.<sup>2</sup>, Анисимов А.А.<sup>2</sup>, Зайцев А.В.<sup>2</sup>, Ольшевская В.А.<sup>2</sup>, Бузин М.И.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
Москва, Россия

E-mail: [valera.zubova.2002@mail.ru](mailto:valera.zubova.2002@mail.ru)

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) – наиболее крупнотоннажные и используемые полиорганосилоксаны. Они характеризуются высокой степенью регулярности полимерных цепей, содержащих одинаковые заместители при атоме кремния, что приводит к появлению кристаллизации. Это определяет снижение механических характеристик ПДМС [1]. Поэтому одной из важнейших проблем современного материаловедения является придание новых ценных свойств таким полимерам.

Одним из способов решения данной проблемы представляется введение в структуру ПДМС карборанильных заместителей. Это оказывает стабилизирующий эффект на силоксановую цепь за счет чрезвычайно высокой термической и термоокислительной стабильности карборанового полиэдра [2].

В данной работе на первом этапе были получены ПДМС с различным соотношением метилгидридсилоксильных и диметилсилоксильных звеньев по реакции равновесной катионной полимеризации (Рис. 1).

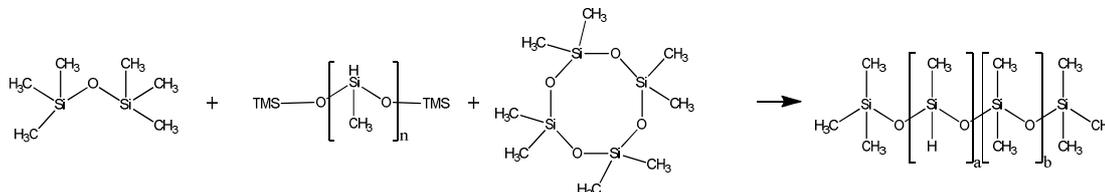


Рис. 1. Схема получения распределённых ПДМС

Далее по реакции гидросилилирования полученных полимеров 9-аллил-м-карбораном были синтезированы соответствующие карборансодержащие полисилоксаны (Рис.2).

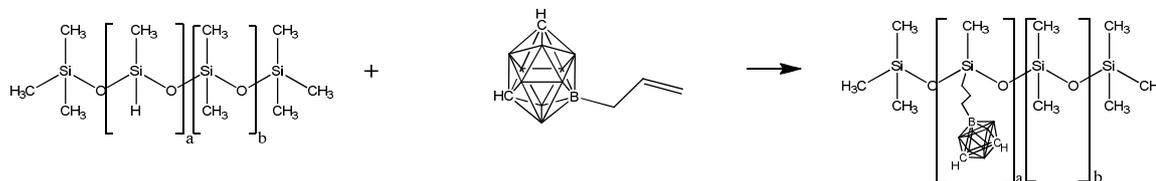


Рис. 2. Схема получения карборансодержащих ПДМС

Термические свойства полученных поликарборансилоксанов были изучены методами ДСК и ТГА, исследованы их реологические свойства в блоке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10178).

### Литература

1. Воронков М. Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.. Силоксановая связь, 1976.
2. R. N. Grimes. Carboranes. Sec. Ed. 2011.

## Дизайн и синтез двойных конъюгатов с лигандами простатического специфического мембранного антигена

Зык Н.Ю., Петров С.А., Мачулкин А.Э.

Аспирант, 2 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [Zyknikola@gmail.com](mailto:Zyknikola@gmail.com)

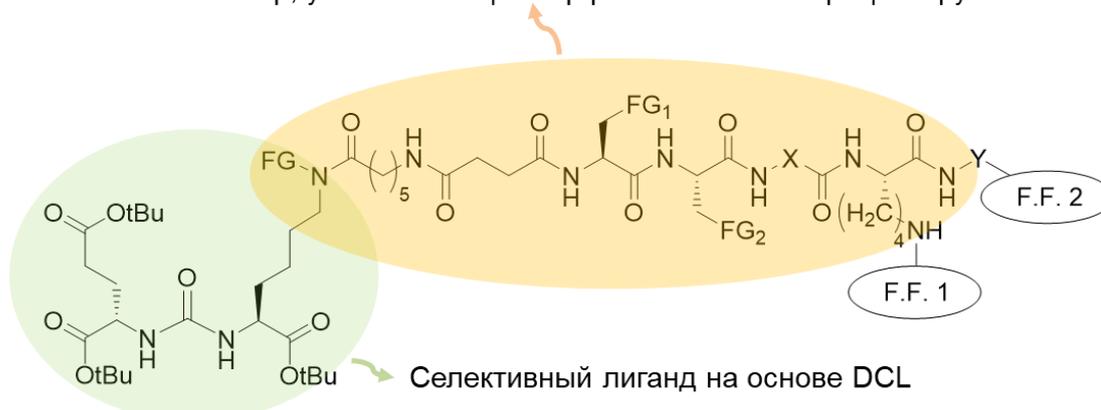
Рак предстательной железы (РПЖ) - сложное и биологически неоднородное заболевание, которое является одним из наиболее часто диагностируемых злокачественных новообразований у мужчин во всем мире и остается одной из основных причин их смерти от рака. Заболеваемость раком предстательной железы (РПЖ) неуклонно увеличивается. Смертность от РПЖ среди онкологических заболеваний занимает второе место после рака легкого. [1].

Одним из прогрессивных направлений в разработке эффективных методов лечения рака простаты является создание методов адресной доставки лекарственных средств – направленный транспорт лекарственного вещества в заданную область организма, органа или клетки.

Простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) – трансмембранный белок, являющийся на данный момент, привлекательной мишенью для направленной терапии и диагностики рака предстательной железы [2].

В настоящей работе были разработаны и оптимизированы методы синтеза лигандов, для доставки различных функциональных фрагментов к ПСМА. Было проведено сравнение альтернативных методов получения соединений подобного типа.

Линкер, увеличивающий аффинность к ПСМА рецептору.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00066, <https://rscf.ru/project/22-73-00066/>

### Литература

1. Sengupta et al. Tyrosine-based asymmetric urea ligand for prostate carcinoma: Tuning biological efficacy through in silico studies // *Bioorganic chemistry*, 2019, № 91, p. 103-154.
2. Mesters J.R.; Barinka C.; Li W. Structure of glutamate carboxypeptidase II, a drug target in neuronal damage and prostate cancer. *EMBO J.* 2006, 25, 1375–1384.

**Новый подход к получению азоло[4,5-b]пиридинов****Иванов Д.С.,<sup>1,2</sup> Смирнов А.Ю.<sup>2</sup>**

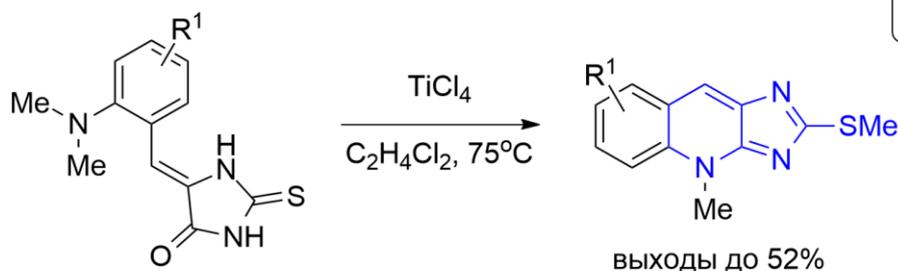
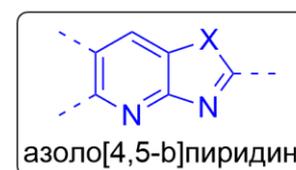
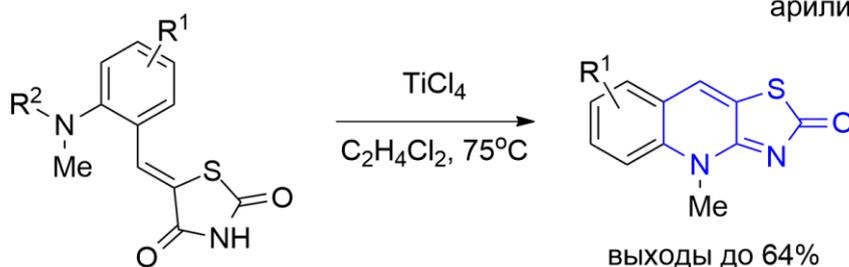
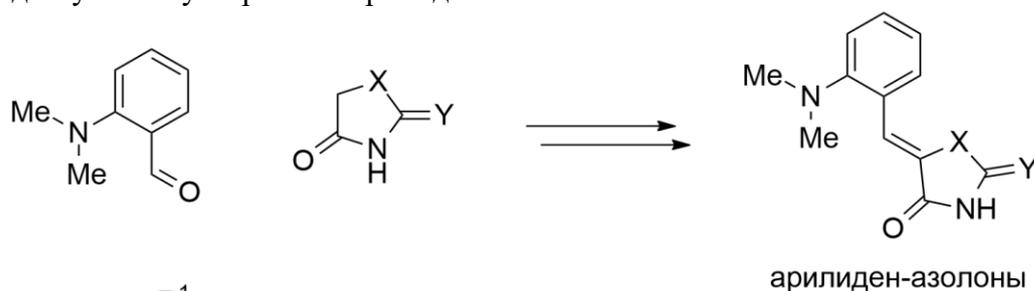
Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: [d-ivanov.dmitry@yandex.ru](mailto:d-ivanov.dmitry@yandex.ru)

Структурный фрагмент азоло[4,5-b]пиридина широко распространен среди биологически активных соединений: препараты на его основе демонстрируют бактерицидные, фунгицидные, противовоспалительные и другие свойства. Однако подходы к получению этой синтетической единицы довольно ограничены и зачастую сводятся к последовательному замыканию обоих гетероциклов, в связи с чем существует потребность в разработке более удобных методов синтеза. Мы предлагаем новый способ получения азоло[4,5-b]пиридинов посредством иницируемой  $TiCl_4$  циклизации легкодоступных субстратов – арилиден-азолонов.

 $R^1$ : Me, OMe, Cl, Br,  $CF_3$  $R^2$ : Me, Bn

Данный процесс был распространен на два типа субстратов, различающихся строением азолонового фрагмента. В обоих случаях реакция протекает через деметилирование атома азота третичной аминогруппы под действием сильной кислоты Льюиса с последующей нуклеофильной атакой по карбонильной группе, приводящей к замыканию цикла. В результате работы мы провели оптимизацию этой реакции, изучили механизм и ограничения в применении данного синтетического подхода. Выходы в большинстве случаев получились хорошими. Результаты работы опубликованы в журнале ChemistrySelect.



## Синтез 5-(4-гидроксифенил)-1Н-1,2,3,4-тетразола

Иванова М.А.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет)

кафедра химической технологии органических красителей и фототропных соединений,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [masichkamasha@icloud.com](mailto:masichkamasha@icloud.com)

Важнейшими промежуточными продуктами для синтеза фталоцианинов и их металлкомплексов (которые широко применяются в качестве красителей, фотокатализаторов и фотополупроводников, а также в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [1]) являются фталонитрилы. Из всего многообразия азотсодержащих замещенных фталоцианинов и фталонитрилов информация о них с тетразольным заместителем практически отсутствует. В связи с этим представляется необходимость в поиске методов синтеза этих соединений.

5-(4-гидроксифенил)-1Н-1,2,3,4-тетразол (3) был получен циклоприсоединением азид натрия (2) к 4-цианофенил-4-метилбензосульфату (1). ЯМР-спектроскопия показала, что продукт получается чистым, и его можно использовать для синтеза фталонитрила и фталоцианина с соответствующим заместителем.

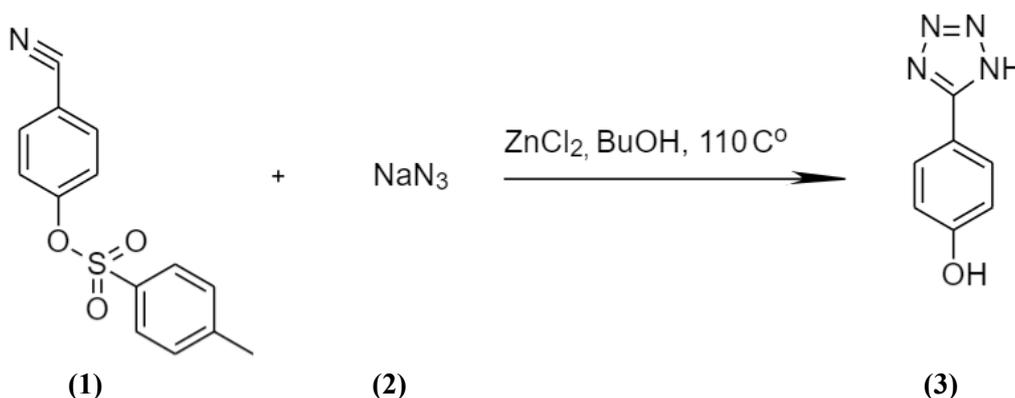


Рисунок 1-реакция получения 5-(4-гидроксифенил)-1Н-1,2,3,4-тетразола

В докладе будет обсуждаться методология синтеза полупродуктов и целевого тетразола. Строение будет подтверждено современными методами ФХМА.

### Литература

1.Ziminov, A.V. Synthesis of 4-(4-hydrazinylphenoxy)phthalonitrile and phthalonitriles on its basis containing N-heterocycles / A.V. Ziminov, D.I. Pudova, A.I. Kolganova, M.A. Stretovich, M.A. Furman, S.M. Ramsh // *Macroheterocycles*, - 2015. – Vol. 8. – P. 26-31.





## Новый класс карбазол-аннелированных субпорфиразинов бора: синтез и изучение оптических свойств

Иванова М.М.,<sup>1</sup> Воробьев Д.В.,<sup>2</sup> Белоусов М.С.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс специалитета

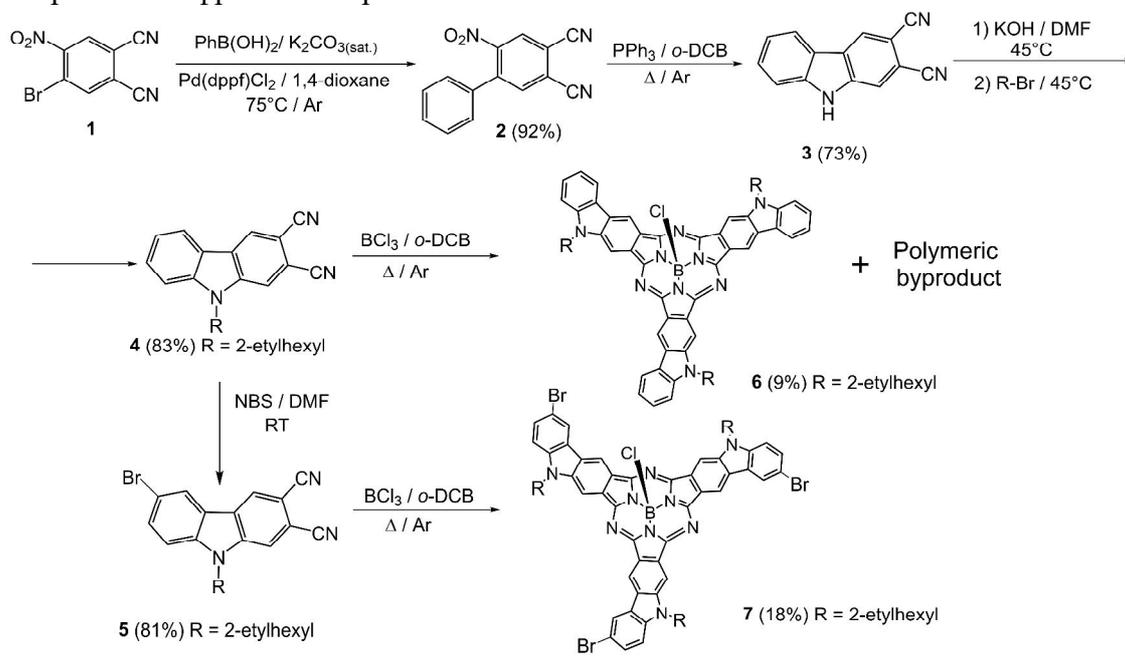
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ГБОУ Школа № 1552

E-mail: dv.vorobyev@mail.ru

Субпорфиразины представляют собой неплоские ароматические макрогетероциклы трипирольного типа. За счет высоких значений квантового выхода генерации синглетного кислорода и флуоресценции, а также не плоской структуры, снижающей склонность к агрегации в растворе, данные соединения являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии рака. Расширение  $\pi$ -системы субпорфиразинов дополнительно приводит к сдвигу максимума поглощения в область так называемого “терапевтического окна”.

Таким образом, целью настоящей работы являлась разработка подхода к синтезу новых аналогов субпорфиразинов с расширенной  $\pi$ -системой, содержащих аннелированный фрагмент карбазола.



На первом этапе в результате последовательно проведенных реакций кросс-сочетания по Сузуки и восстановительной циклизации по Кадогану получен 2,3-дицианокарбазол **3**. Реакция нуклеофильного алкилирования N-положения карбазола позволила получить N-(2-этилгексил) замещенный дицианокарбазол **4**.

Реакцию темплатной конденсации с участием дицианокарбазола **4** проводили в кипящем *o*-дихлорбензоле, в присутствии трихлорида бора. Однако, выход целевого комплекса **6** оказался неудовлетворительным что связано с образованием поли- и олигомерных побочных продуктов, являющихся результатом C-C окислительного сочетания карбазольных фрагментов.

Селективное бромирование карбазола **4** позволило закрыть шестое положение цикла, ограничив таким образом возможность образование нежелательных полимерных продуктов реакции, что позволило повысить выход целевого субпорфиразина **7** в два раза по сравнению с комплексом **6**. Все полученные соединения были охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, а также ИК-Фурье, <sup>1</sup>H ЯМР и UV/Vis спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00162.



## Тандемная [3,3]/[3,3]-перегруппировка Джонсона-Кляйзена/Кляйзена для получения полифункционализированных фенолов

Иконникова В.А.,<sup>1,2</sup> Михайлов А.А.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова, Москва, Россия

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

Тандемные и каскадные превращения являются одними из наиболее эффективных и элегантных превращений в области органической химии. Такие реакции позволяют осуществить глобальную модификацию молекулы за минимальное число технических стадий, что высоко ценится в области полного синтеза и медицинской химии [1].

Между тем [3,3]-сигматропные перегруппировки, и, в частности, перегруппировка Кляйзена, являются мощными инструментами для создания C—C связей [2]. В связи с этим расширение совместимости условий реакции с различными функциональными группами, а также ее использование в тандеме с другими реакциями будет способствовать созданию сложных молекулярных систем за минимальное количество стадий, что соответствует современным принципам эффективности в химии [3]

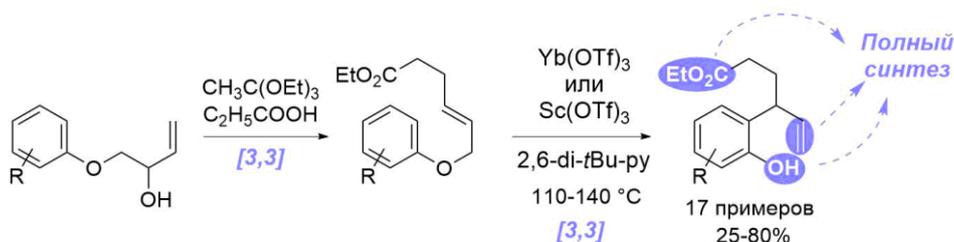


Схема 1. Тандемная перегруппировка Джонсона-Кляйзена/Кляйзена

В данной работе мы исследовали тандемную перегруппировку Джонсона-Кляйзена/Кляйзена, практически не имеющую аналогов в литературе [4]. Было показано, что, несмотря на несовместимость условий проведения этих двух реакций, последовательность может быть легко осуществлена *one pot* с заменой растворителя. Для последней и наиболее деликатной стадии – перегруппировки Кляйзена – нам удалось значительно смягчить условия проведения реакции за счет катализа трифлатом редкоземельного металла (III) в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина и установить ключевые закономерности.

Продукты, получаемые с помощью разработанного синтетического подхода, сочетают в себе олефиновую, эфирную и фенольную функциональные группы, что может быть использовано для быстрого и эффективного создания сложных молекулярных архитектур природных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-73-00165).

### Литература

1. Tietze L.F. Domino reactions in organic synthesis // Chem. Rev. American Chemical Society, 1996. Vol. 96, № 1. P. 115–136.
2. Trost B.M., Toste F.D. Asymmetric O- and C-alkylation of phenols // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1998. Vol. 120, № 4. P. 815–816.
3. Schwan J., Christmann M. Enabling strategies for step efficient syntheses // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47, № 21. P. 7985–7995.
4. Nishiyama Y. et al. Total Synthesis of (-)-Lepenine // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2014. Vol. 136, № 18. P. 6598–6601.

## Разобщенные Льюисовые пары как эффективный перехватчик фторсодержащих карбенов

Ильин Е.А.<sup>1,2</sup>, Смирнов В.О.<sup>1</sup>, Дильман А.Д.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Фторсодержащие органические молекулы играют важную роль в медицине и смежных областях. Одним из методов включения атомов фтора является присоединение фторсодержащих карбенов нефторированным молекулам. Целью данной работы является изучение реакции фторсодержащих карбенов с внутримолекулярными разобщенными Льюисовыми парами (РЛП; англ. Frustrated Lewis Pair, FLP) на основе о-замещенных анилинов.

РЛП на основе боронового производного диметиланилина показала себя как эффективный перехватчик фторсодержащих карбенов. Аддукты перехвата является довольно стабильным к нагреванию: не менее 95 % остается неизменным при нагревании в течение 2 часов при 100°C его раствора в ДМФ или о-ксилоле. РЛП эффективно перехватывает дифторкарбен в широком диапазоне концентраций (0.038-0.77 М) (Схема 1). Кроме того, скорость перехвата дифторкарбена в реакции с РЛП превышает аналогичную реакцию с 1,1-дифенилэтиленом более чем на 2 порядка.

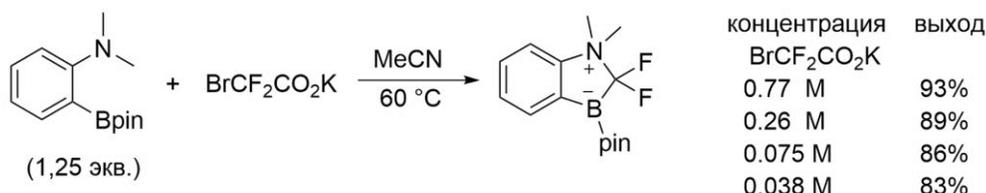


Схема 1. Эффективность реакции РЛП с дифторкарбеном.

Аддукты перехвата фторсодержащих карбенов при нагревании в присутствии 1,1-дифенилэтиленом способны образовывать соответствующие циклопропаны с выходом 80-90%. Данный факт позволяет рассматривать РЛП в качестве остова для дальнейшего изучения электрофильных карбенов.

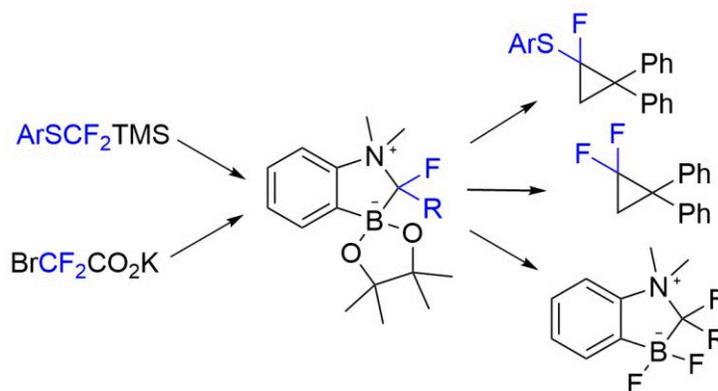


Схема 2. Химические свойства аддуктов перехвата карбенов.



## Создание электронодефицитной архитектуры проантиароматических циклопентадиенонов методами каскадного синтеза

Ильющенко М. К.,<sup>1,2</sup> Саликов Р. Ф.,<sup>1,2</sup> Томилов Ю. В.<sup>2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

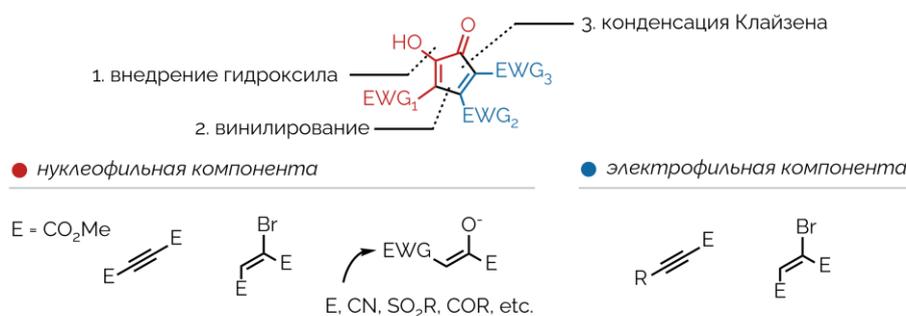
<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [motissyat@gmail.com](mailto:motissyat@gmail.com)

Природа электронодефицитных карбоциклических систем обуславливает их огромный синтетический потенциал, который, тем не менее, до сих пор раскрыт не полностью. Показательным примером в этом отношении является циклопентадиеновая система - акцепторные компоненты на основе данного проантиароматического ядра являются перспективными блоками для D-π-A хромофоров, однако известно, что в силу своей электронной структуры синтез и изучение *стабильных* циклопентадиеновых производных с варьируемым характером замещения представляет собой достаточно трудоемкую задачу.

В ходе исследований каскадных синтезов ненасыщенных карбоциклов мы обнаружили уникальный подход к сборке ранее не изученного семейства высокофункционализированных 2-гидроксициклопентадиенонов (Рис. 1а). Предложенный синтез построен на сочетании двух молекул электронодефицитных олефинов путем винилирования и внутримолекулярной конденсации Кляйзена. Ретросинтетический анализ целевых соединений указывает на множество синтетических эквивалентов различного строения, что является главным преимуществом применяемой стратегии. Данный метод синтеза позволяет создавать структуры с высокой молекулярной сложностью в одну синтетическую стадию с хорошими выходами (Рис. 1б). Наличие гидроксильного заместителя в проантиароматическом ядре не только исключает характерные для данных систем процессы димеризации, но также обеспечивает более гибкую постсинтетическую модификацию создаваемых соединений для тонкой настройки оптических характеристик целевых хромофоров.

### а. 2-гидроксициклопентадиеноны: ретросинтетический анализ



### б. 2-гидроксициклопентадиеноны: реализация

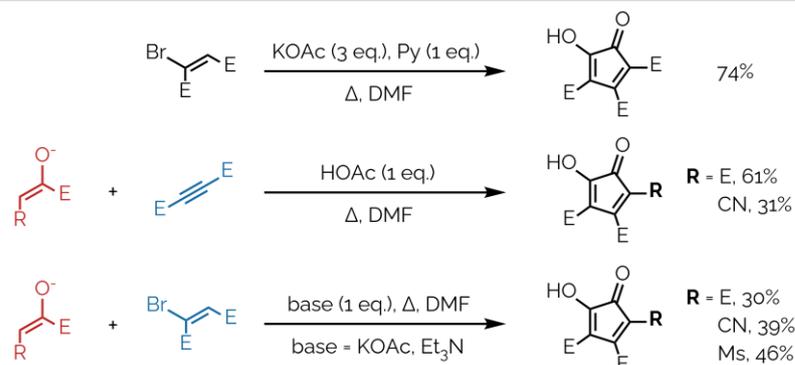


Рис. 1. Разработанный метод синтеза электронодефицитных 2-гидроксициклопентадиенонов





**Исследование влияние дифенилфосфенильного фрагмента на свойства тиосемикарбазидов и триазолтионов**  
**Исаева А.О., Комунарова Д.К., Бурангулова Р.Н., Сухих Е.А., Крутов И.А., Гаврилова Е.Л.**

Аспирант, 3 год обучения

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

E-mail: [tasaisaeva@gmail.com](mailto:tasaisaeva@gmail.com)

Фосфорилированные карбоновые кислоты (ФКК) являются аналогами биогенных веществ, многие представители фосфорилкарбоновых кислот в настоящее время известны как эффективные пестициды и лекарственные средства. Исследование тиосемикарбазидов и 1,2,4-триазол-3-тионов дифенилфосфенилуксусной кислоты, синтезированных ранее в нашей научной группе [1,2], показало, что ряд соединений обладают нейротропной активностью в низких дозах и малой токсичностью.

С целью исследования влияния фосфорсодержащего фрагмента и радикала изотиоцианата на процесс циклизации, реакцию способность триазолтионного цикла и фармакологический потенциал нами исследовано взаимодействие гидразидов дифенилфосфенилмуравьиной кислоты с изотиоцианатами. Таким образом, были синтезированы новые фосфорсодержащие тиосемикарбазиды **2** и 1,2,4-триазол-3-оны **3** (схема 1).

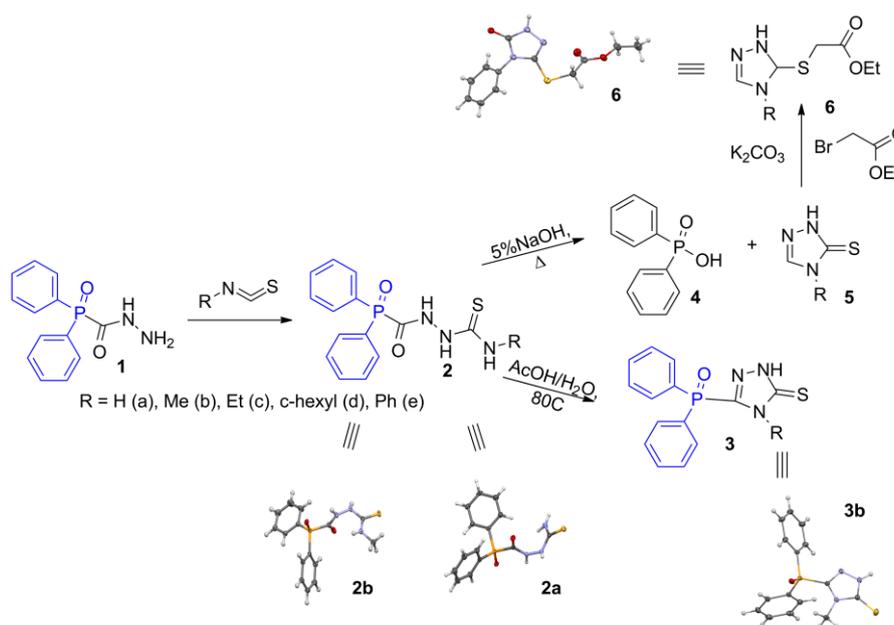


Схема 1

Было показано, что циклизация тиосемикарбазидов **2** в щелочных условиях не происходит вследствие разрыва связи P-C. Однако использование уксусной кислоты позволило выделить продукты циклизации – новые фосфорилированные триазолтионы **3**.

### Литература

1. Гаврилова Е.Л., Крутов И.А., Валиева А.А., Хаяров Х.Р., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Шаталова Н.И., Бурангулова Р.Н., Синяшин О.Г. Синтез новых фосфорилированных 1,2,4-триазол-3-тионов. Методы N,S-функционализации // ЖОХ. 2018. Т. 11. С. 1789-1796.
2. Krutov I.A., Burungulova R.N., Kornilov S.S., Valieva A.A., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Sinyashin O.G., Semina I.I., Nikitin D.O., Plotnikova A.V. Modification of Diphenylphosphorylacetic Hydrazide with Thiosemicarbazide and Triazole Units // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87. № 12. P. 2794-2800.





**Присоединение бифункциональных селенильных реагентов к нитрилам,  
содержащим активную  $\alpha$ -метиленовую группу**

**Казакова А.А., Артемьев А.А., Цховребов А.Г.**

*Студент, 4 курс бакалавриат*

*Российский университет дружбы народов,*

*факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: kazakova\_aa@pfur.ru*

Реакции циклизации с участием нитрилов представляют собой привлекательный атомэкономичный способ синтеза азотсодержащих гетероциклов. Однако тройная связь CN, как правило, является относительно инертной, и ее активация требует применения жестких условий, минеральных кислот или солей металлов [1]. Недавно было показано, что бифункциональные 2-пиридилселенильные реагенты способны присоединяться к нитрилам в мягких условиях [2]. Данный метод позволяет получать широкий круг неизвестных ранее селенодиазолиевых солей с высокими выходами.

В данном докладе будет показано, что сочетание с ацетонитрильными производными, содержащими сильные электрон-акцепторные группировки в  $\alpha$ -положении по отношению к нитрилу, такими как сложноэфирная, амидная, нитрильная или бензоильная группы, отличается от присоединения к простым алифатическим и ароматическим нитрилам (Схема 1).

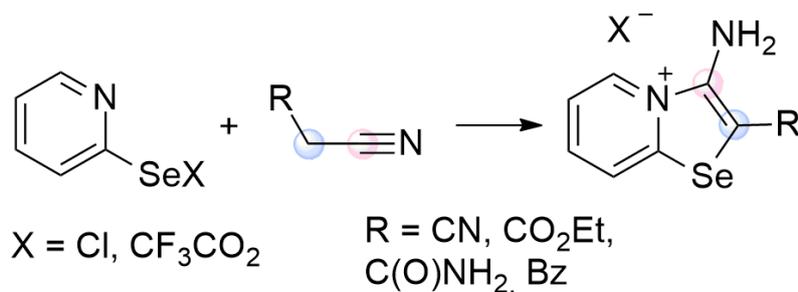


Схема 1. Циклизация 2-пиридилселенильных реагентов с нитрилами, содержащими электрон-акцепторные группировки в  $\alpha$ -метиленовом положении

Новые соединения полностью охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов – масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК и ЯМР спектроскопии, а также РСА.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 22-73-10007).*

**Литература**

1. Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. Anhydrous Hydration of Nitriles to Amides using Aldoximes as the Water Source // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, P. 1771–1802.
2. Khurstalev, V. N.; Grishina, M. M.; Matsulevich, Z. V.; Lukyanova, J. M.; Borisova, G. N.; Osmanov, V. K.; Novikov, A. S.; Kirichuk, A. A.; Borisov, A. V.; Solari, E.; Tskhovrebov, A. G. 2-Pyridylselenenyl versus 2-Pyridyltellurenyl Halides: Symmetrical Chalcogen Bonding in the Solid State and Reactivity towards Nitriles // *Dalton. Trans.* 2021, 50, 10689–10691.



## Концентрационный контроль хемоселективности Rh(II) катализируемой реакции $\alpha$ -диазоарилиденсукцинимидов с ТГФ

Казанцев А. С., Родионов И. А., Дарьин Д. В.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [alekaz.2018@gmail.com](mailto:alekaz.2018@gmail.com)

В 2020 году нами была обнаружена и подробно изучена Rh(II) катализируемая реакция (E)-3-арилиден-4-диазопирролидин-2,5-дионов ( $\alpha$ -диазоарилиденсукцинимиды или ДАС) с ТГФ [1]. Было установлено, что образуются два изомерных продукта для широкого круга субстратов. Помимо этого, мы обратили внимание на то, что соотношение продуктов реакции зависит не только от природы реагирующих соединений, но и от мольной доли катализатора, вводимого в реакцию. Данное обстоятельство не укладывалось в классические представления о Rh(II) катализируемых превращениях диазосоединений. Потому нами было подробно изучено обнаруженное превращение и предложен исправленный механизм реакции (Схема 1).

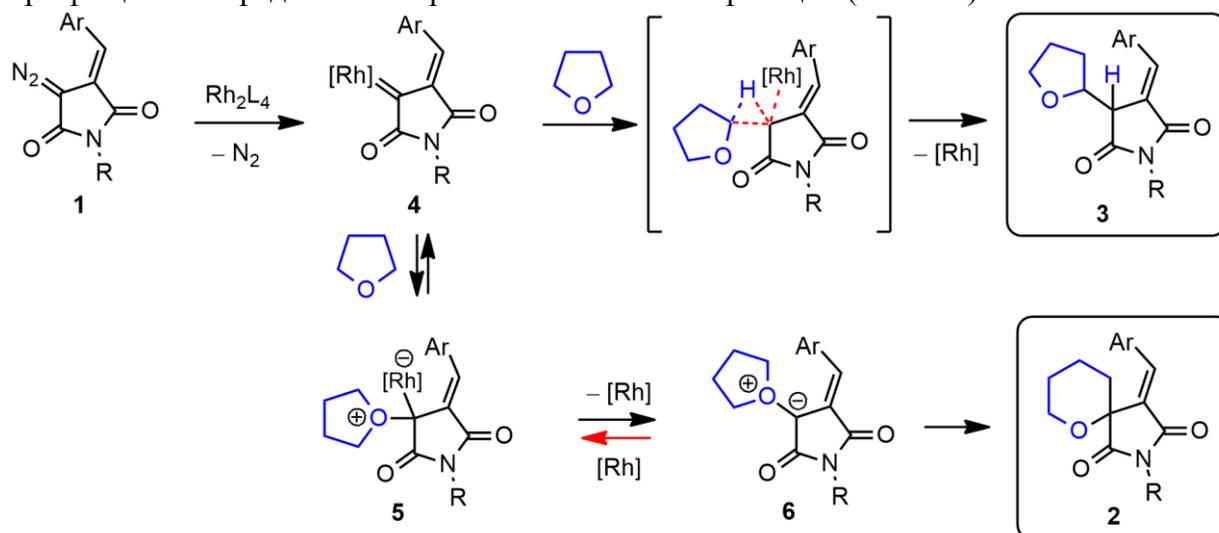


Схема 1. Rh(II) катализируемая реакция ДАС 1 с ТГФ.

Также в рамках нашего исследования были рассмотрены зависимости хемоселективности процесса от различных факторов, таких как: температура; влияние лигандов в составе катализатора; влияние общей концентрации реагентов. На основании этих опытов была предложена кинетическая интерпретация описанных превращений и осуществлено несколько препаративных опытов для ряда субстратов. Во всех случаях удалось выделить целевые продукты с высокими выходами и достичь практически полного «переключения» хемоселективности реакции, варьируя концентрацию катализатора.

Авторы благодарны Научно-исследовательскому центру магнитного резонанса и Центру химического анализа и материаловедения Научного парка СПбГУ за предоставление аналитических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00024.

### Литература

1. Dar'in, D.; Kantin, G.; Bakulina, O.; Inyutina, A.; Chupakhin, E.; Krasavin, M. Spirocyclizations involving oxonium ylides derived from cyclic  $\alpha$ -diazocarbonyl compounds: An entry into 6-oxa-2-azaspiro [4.5]decane scaffold // J. Org. Chem. 2020. Vol. 85. P. 15586–15599.

«Альдольная конденсация изатинов с циклическими 1,3-дикетонами без катализатора в водной среде»

Калашиникова В.М.<sup>1,2</sup>, Элинсон М.Н.<sup>2</sup>, Рыжкова Ю.Е.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>2</sup> Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского,

Москва, Россия

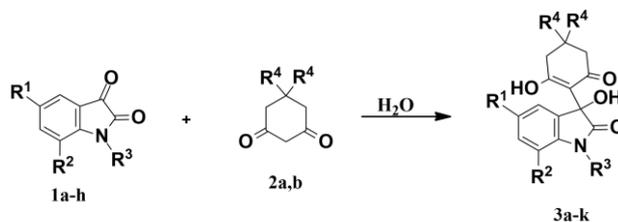
E-mail: [p.varvara2001@gmail.com](mailto:p.varvara2001@gmail.com)

Известно, что индольное кольцо содержится во многих природных соединениях. В частности, 3-замещенный 3-гидроксииндол является структурным элементом в натуральных и синтетических фармацевтических препаратах на основе алкалоидов [1].

Производные 3-гидроксициклогекс-3-ен-1-она проявляют антиоксидантную, противовоспалительную и противораковую активность [2-3].

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагменты 3-гидроксициклогекс-3-ен-1-она и индол-2,3-диона, представляют особый интерес для фармацевтической химии.

В настоящей работе была проведена селективная трансформация индол-2,3-дионов **1a-h** и циклогексан-1,3-дионов **2a,b** в замещенные 3-гидрокси-3-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)индолин-2-оны **3a-k** в воде без катализатора. (Схема 1).



✓ 11 примеров    ✓ Без хроматографии

Схема 1. Трансформация изатинов **1a-h** и циклогексан-1,3-дионов **2a,b** в воде без катализатора

Установлено, что предложенный процесс приводит к образованию замещенных целевых соединений **2a-i** с выходами 87-98%.

В этом синтезе используются доступные экологически чистые реагенты. Этот новый, простой и эффективный метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически-активных структур, так как он проводится без катализатора и предполагает использование доступного оборудования и растворителя - воды, а выделение целевых веществ представляет собой простую фильтрацию. Таким образом, этот новый процесс ценен с точки зрения экологически безопасных крупномасштабных процессов, ориентированных на создание разнообразных лекарственных соединений.

#### Источники и литература

1. Srivastava A, Pandeya S. "Indole" a versatile nucleus in the pharmaceutical field // Int J Curr Pharm. Rev. Res., 2011, Vol. 7, pp. 1-17.
2. Nie D., Honn K. V. Cyclooxygenase, lipoxygenase and tumor angiogenesis // Cellular and Molecular Life Sciences, 2002, Vol. 59, pp. 799-807.
3. Nikam S. S., Kornberg B. E. AMPA receptor antagonists // Current medicinal chemistry, 2001, Vol. 8, pp. 155-170.



## Каталитическая восстановительная рециклизация 1,2-оксазин-*N*-оксидов в 2,3-дигидрофураны

Камидолла Б.,<sup>1,2</sup> Сухоруков А.Ю.<sup>1,2</sup>

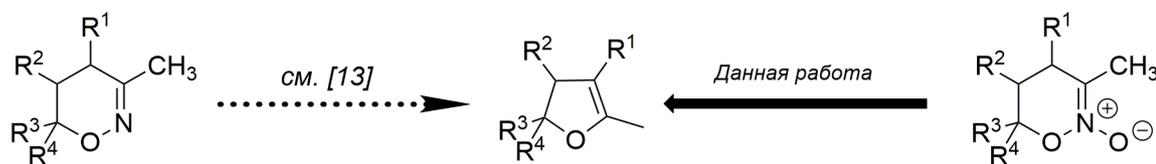
Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

<sup>2</sup>РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9

E-mail: [baglan.kamidolla@gmail.com](mailto:baglan.kamidolla@gmail.com)

Дигидрофураны являются одними из наиболее важных гетероциклических соединений, широко распространенных в природе [1]. Они входят в состав многих природных соединений, полученных из растений и морских организмов [2]. Обладая разнообразной биологической активностью, они нашли широкое применение в качестве фармацевтических, ароматизирующих и инсектицидных средств [3]. Их важная биологическая активность и полезность в качестве синтетических интермедиатов побудили к поиску более совершенных методов синтеза дигидрофуранов. Хотя в литературе описан ряд синтетических методов, число простых и эффективных подходов по-прежнему невелико [4]. В данной работе был разработан новый метод синтеза 2,3-дигидрофуранов по реакции восстановительного сужения цикла в доступных 1,2-оксазин-*N*-оксидах.



В результате исследования было показано, что восстановление никелем Ренея приводит к практически количественному выходу 2,3-дигидрофуранов из соответствующих 1,2-оксазин-*N*-оксидов. Реакция оказалась общей и толерантной к различным функциональным группам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00230).

### Литература

1. Lipshutz, B. H. Five-membered heteroatomic rings as intermediates in organic synthesis // Chem. Rev. 1986, 86, P. 795-819.
2. Jacobi, P. A.; Selnick, H. G. Total synthesis of (+-)-gnididione and (+-)-isognididione // J. Org. Chem. 1990, 55, 202-209.
3. The Chemistry of Heterocyclic Flavouring and Aroma Compounds. Vemin, G. / Ed. Ellis Horwood: Chichester, 1982.
4. Heterocycles in Natural product synthesis. Alicia B., Laura A. / ed. Krishna C.M., Ch. 4, 2011.



**Синтез 5-(2-гидроксифенил)-1Н-1,2,3,4-тетразола****Кантерман А.С.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический  
Университет)кафедра химической технологии органических красителей и фототропных соединений,  
Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [kanterman.anyu@yandex.ru](mailto:kanterman.anyu@yandex.ru)

Металлофталоцианины используются не только в качестве традиционных красителей и пигментов, но и, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, в качестве фотокатализаторов, полупроводниковых материалов в оптоэлектронике, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака. Важнейшими промежуточными продуктами для синтеза фталоцианинов и их металлкомплексов являются фталонитрилы [1]. Из всего многообразия азотсодержащих замещенных фталоцианинов и фталонитрилов информация о них с тетразольным заместителем практически отсутствует. В связи с этим представляется необходимость в поиске методов синтеза этих соединений.

5-(2-гидроксифенил)-1Н-1,2,3,4-тетразол (3) был получен циклоприсоединением азидата натрия (2) к 2-цианофенил-4-метилбензосульфонату (1) при 110°C. ЯМР-спектроскопия показала, что продукт получается чистым, и его можно использовать для синтеза фталонитрила и фталоцианина с соответствующим заместителем.

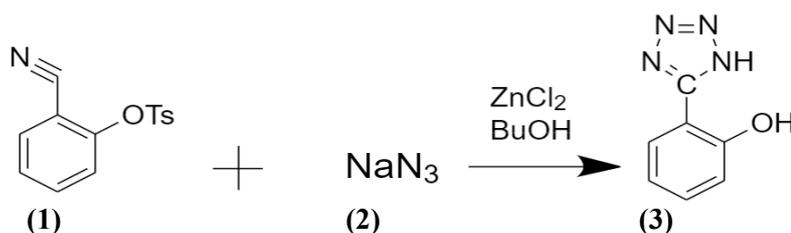


Рисунок 1-реакция получения 5-(2-гидроксифенил)-1Н-1,2,3,4-тетразола

В докладе будет обсуждаться методология синтеза полупродуктов и целевого тетразола (3). Строение будет подтверждено современными методами ФХМА.

**Литература**

1. Ziminov, A.V. Synthesis of 4-(4-hydrazinylphenoxy)phthalonitrile and phthalonitriles on its basis containing N-heterocycles / A.V. Ziminov, D.I. Pudova, A.I. Kolganova, M.A. Stretovich, M.A. Furman, S.M. Ramsh // *Macroheterocycles*, - 2015. – Vol. 8. – P. 26-31.



# Синтез производных 5-амино-1-нафталинсульфокислоты — нового класса ингибиторов неорганической пирофосфатазы из *Mycobacterium tuberculosis*

Карелина И.О.

Студентка, 6 курс специалитета

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

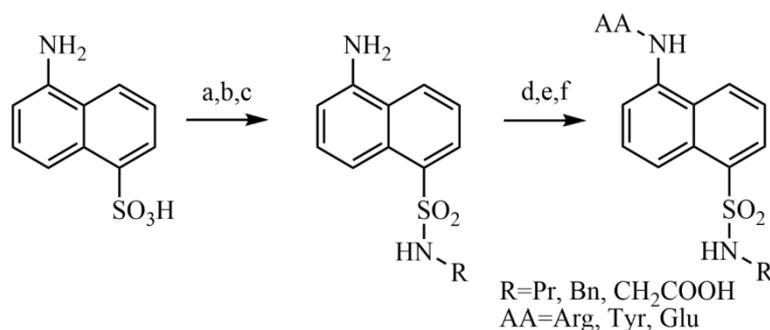
E-mail: [irina.karelina@chemistry.msu.ru](mailto:irina.karelina@chemistry.msu.ru)

Туберкулез — высококонтагиозное и широко распространенное инфекционное заболевание, вызываемое микобактериями туберкулеза. Хотя действующее стандартное лечение является эффективным, оно очень сложно в клинической практике и вызывает много побочных эффектов. На сегодня известно, что с ростом устойчивости к лекарственным препаратам участились случаи неудачного лечения туберкулеза. В связи с этим актуальность поиска новых лекарств от данного заболевания только растёт.

Одним из перспективных направлений в дизайне противотуберкулёзных препаратов является создание новых ингибиторов ферментов, необходимых для выживания бактерии. К таким ферментам относится неорганическая пирофосфатаза *Mycobacterium tuberculosis* (Mt-PPаза), катализирующая гидролиз пирофосфата на два фосфат-иона. Активность фермента способствует клеточному анаболизму изменяя баланс реакций, связанных с синтезом белков, РНК и ДНК.

Ранее нами было синтезировано новое производное 5-амино-[1-N-пропил]нафталинсульфокислоты, модифицированное аргинином по C<sub>5</sub>-аминогруппе (Arg-ANSA-Pr) [1]. Было показано, что данное соединение ингибирует Mt-PPазу и связывается с ферментом с высокой аффинностью. Это позволило предположить, что ANSA является удобным скаффолдом для дальнейших преобразований. Мы запланировали возможные модификации ANSA для создания кандидатов в высокоэффективные ингибиторы Mt-PPазы. Эти соединения могут стать основой для создания противотуберкулёзных препаратов нового поколения.

В настоящей работе с целью исследования влияния природы заместителей на связывание производных ANSA с ферментом был синтезирован ряд соединений с варьированием аминокислотных и сульфамидных заместителей в исходном Arg-ANSA-Pr.



Условия: (a) Boc<sub>2</sub>O, Et<sub>3</sub>N, MeOH; (b) SOCl<sub>2</sub>, RNH<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (c) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (d) Boc-Arg(di-Z)-OH или Boc-Glu(OBzl)-OH, или Boc-Tyr(Bzl)-OH, DIPEA, ClCOOEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (e) 10% Pd/C, H<sub>2</sub>, MeOH; (f) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Рис. 1. Общая схема синтеза производных 5-амино-1-нафталинсульфокислоты

Предварительная оценка активности синтезированных лигандов показала, что данные соединения ингибируют фермент с микромолярной аффинностью (K<sub>d</sub> = 5-7 мкМ), что не уступает ранее известным ингибиторам Mt-PPаз.

## Литература

1. Карелина И.О., Шувалов М.В., Романов Р.С. Синтез производных 5-амино-1-нафталинсульфокислоты—нового класса ингибиторов неорганической пирофосфатазы из *Mycobacterium tuberculosis*//АПОХ-2022: тез. докл. Всероссийской молодёжной научной школы-конференции. Новосибирск, 2022. С. 77



## Синтез производных 6-(4-(бутиламино)-6-(диэтиламино)-1,3,5-триазин-2-ил)оксипиридазина под действием ультразвукового облучения

Карибян Я.А.

Аспирант 1-го курса

ГОУ ВПО Российско-Армянский (Славянский) университет

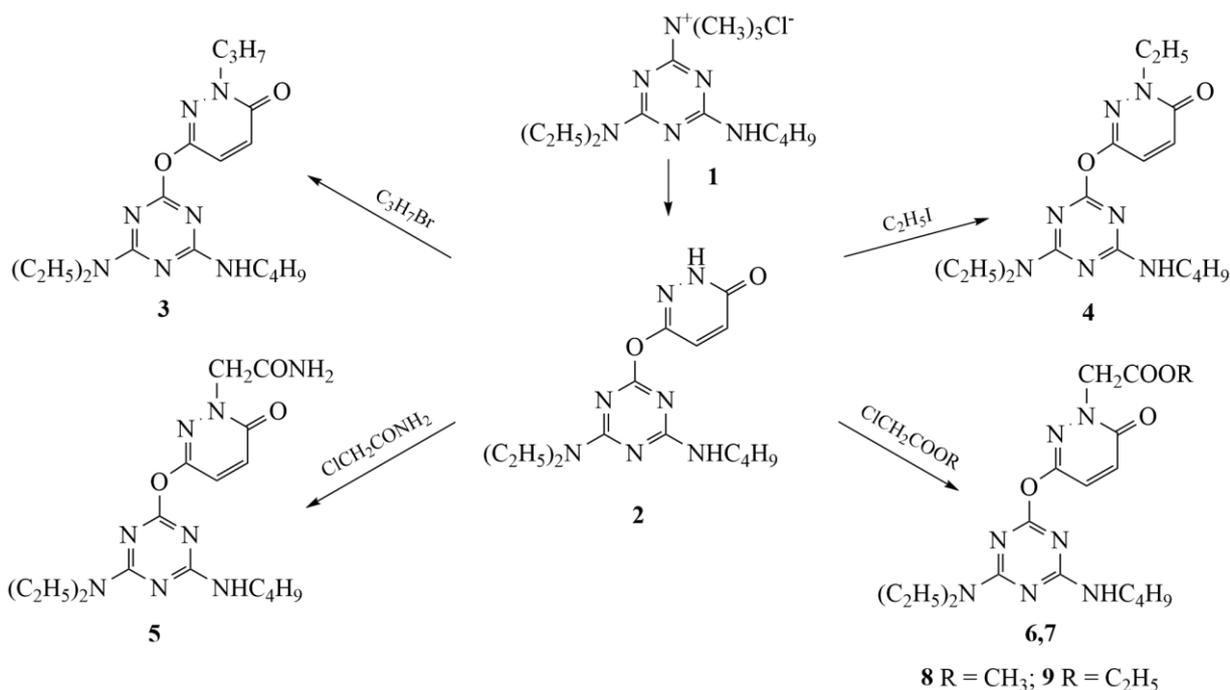
E-mail: [yan.gharibyan@gmail.com](mailto:yan.gharibyan@gmail.com)

Гетероциклические соединения, содержащие *сим*-триазиновый и пиридазиновый фрагменты, представляют собой интересные классы соединений с широким спектром биологической активности. Их производные применяются как в медицинской практике [1], так и в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений [2]. Однако у вредоносных организмов со временем формируется резистентность к применяемым веществам, что вызывает необходимость систематического пополнения их ассортимента новыми препаратами с различным механизмом действия.

В связи с этим целью данного исследования стал целенаправленный синтез новых соединений с сочетанием 1,3,5-триазинового и пиридазинового циклов в молекуле, что может привести к новым биологически активным производным, по отношению к которым указанная резистентность еще не сформировалась.

Синтезы осуществлены методом ультразвукового (УЗ) облучения, который соответствует положениям «Зеленой химии». Использовался ультразвуковой генератор И10-840 с рабочей частотой 22 кГц  $\pm 10\%$  и максимальной импульсной мощностью 1000 Вт. Во всех экспериментах применялись мощность облучения - 30 % (300 Вт), время воздействия - 30 мин. Сосуд с реагентами, подвергающийся облучению, помещали в водяную баню, где поддерживалась комнатная температура (25 °С).

Реакцией четвертичной соли **1**, полученной из соответствующего хлорпроизводного, с 6-гидроксипиридазин-3(2*H*)-оном синтезирован базовый 1,3,5-триазин-2-ил)окси)пиридазин-3(2*H*)-он (**2**), который с различными алкилгалогенидами образует *N*-алкилпроизводные **3-7**. На основании данных спектров ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР доказано, что алкилирование протекает по атому азота пиридазинового цикла.



### Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2019
2. [http://www.alanwood.net/pesticides/class\\_pesticides.html](http://www.alanwood.net/pesticides/class_pesticides.html).



## Металло-N-гетероциклические карбеновые комплексы как фотокатализаторы реакции гидросилилирования при облучении видимым светом

Кашина М.В., Кинжалов М.А.

Аспирант, 3 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st040562@student.spbu.ru](mailto:st040562@student.spbu.ru)

N-гетероциклические диаминокарбеновые (NHC) комплексы являются одними из наиболее эффективных катализаторов органических реакций в фармацевтической промышленности и лабораторной практике. Металло-N-гетероциклические карбены (MNHC) проявляют более сильный электрондонорный характер по сравнению с классическими NHC аналогами, однако их свойства практически не изучены из-за сложности внедрения металлов в NHC цикл [1].

В работе представлен метод получения Pd<sup>II</sup>- и Pt<sup>II</sup>-MNHC (**7–12**) комплексов, основанный на взаимодействии *цис*-[MCl<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (**1–4**, R = Xyl, Mes) и 2-аминоазгетероциклов (**5**, **6**) в мягких условиях (84–95 %). **7–12** поглощают свет в видимом диапазоне света, что делает их потенциальными фотокатализаторами при облучении видимым светом. Согласно квантовым расчетам, длинноволновые полосы поглощения относятся к внутрелигандным переходам и определяются природой азгетероциклического фрагмента – в **10** и **12** с пиразиновым кольцом длинноволновые полосы поглощения сдвинуты батохромно на 20–40 нм относительно пиридиновых аналогов **7–9** и **11**.

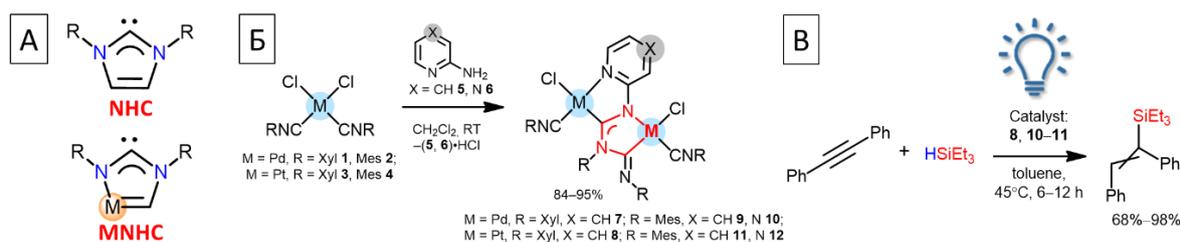


Рис. 1. А Структура NHC и MNHC; Б Схема реакций синтеза MNHC комплексов **7–12**; В Схема реакций гидросилилирования.

Комплексы Pt<sup>II</sup> **8**, **11–12** исследованы как фотокатализаторы под действием видимого света в реакции гидросилилирования дифенилацетилена триэтилсианом. Каталитический процесс происходил при облучении синими светом ( $\lambda_{\max} = 445$  нм) в течение 6–12 ч. при загрузке катализатора 0.1 мол. %, где комплексы действовали одновременно светопоглощающими и катализирующими частицами. При этом катализатор **11** (R = Mes, X = CH) оказался наиболее активным, обеспечивая количественный выход [2].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10083). Измерения проводились в Научном парке СПбГУ (РЦ МАСВ, МРМИ, ОЛМИВ, ТКМИ, РМИ и КО).

### Литература

1. Luzyanin K. V., et al. Visible light accelerated hydrosilylation of alkynes using platinum–[acyclic diaminocarbene] photocatalysts // Chem. Commun. – 2018. – Т. 54, № 68. – С. 9450.
2. Kashina M. V., Kinzhalov M. A., et al. Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium(II) and platinum(II) centers // Dalton Trans. – 2022. – Т. 51, № 17. – С. 6718.

### 1,3-Дироданоацетон и продукты его циклизации: Синтез и молекулярный докинг

Киндоп В.К.

Аспирант

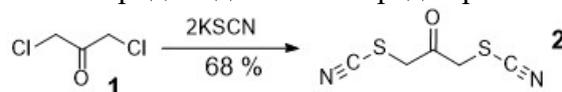
Кубанский государственный университет

Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

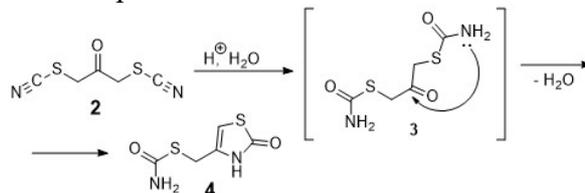
E-mail: [Slavakindop@mail.ru](mailto:Slavakindop@mail.ru)

Основная цель данного исследования состояла в синтезе симметричного 1,3-дироданоацетона (дитиоцианатоацетона), изучении его химических свойств и спектра возможной биологической активности *in silico*. Дироданоацетон, благодаря наличию ряда активных реакционных центров, представляет собой молекулу с широкими возможностями для трансформации. Продукты циклизации представляют интерес как молекулярные платформы для получения биоактивных соединений гетероциклического ряда.

Синтез осуществляли в ацетоне, исходя из доступного 1,3-дихлорацетона **1**, на который действовали избытком роданида калия в среде органического растворителя [1].



Мягким гидролизом дироданоацетона **2** в присутствии кислоты в водной среде было получено ранее не описанное производное 2-оксотиазолина **4**.



Строение соединения **4** подтверждено комплексом спектральных данных, а также РСА.

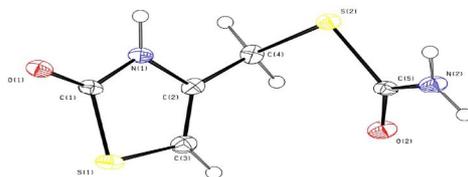


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **4** (данные РСА).

Нами был проведен предикторный анализ и расчет *in silico* возможных протеиновых мишеней для полученных соединений. Докинг проводили с использованием протокола GalaxySagittarius.

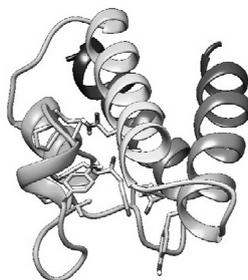


Рисунок 2. Прогнозируемая структура протеин-лигандного комплекса соединения **2** и бромдомен-содержащего протеина 9 BRD9

#### Литература

1. Пономарев Ф.Г. Синтез симметричных диродан- и хлорроданацетона // Труды Воронежского гос. ун-та. 1937., Т. 9., Вып. 3., С. 167-171.



## Синтез SCN-производных барбитуровых кислот с использованием электрического тока

Кириллов А.С., Виль В.А., Битюков О.В., Терентьев А.О.

Аспирант, 1 курс

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

E-mail: [pilipchuk.andrei2014@yandex.ru](mailto:pilipchuk.andrei2014@yandex.ru)

С каждым годом подходы, в которых электрический ток используется для преобразования органических молекул, всё больше находят применение в органической химии. Электроорганический синтез позволяет использовать потенциалы электродов вместо материальных окислителей или восстановителей, что снижает количество отходов. Однако, конструкционная вариативность и многофакторность системы делают создание селективных органических превращений в электрохимической ячейке нетривиальной и сложной научной задачей.

Разработан эффективный метод тиоцианирования производных барбитуровых кислот в условиях органического электросинтеза в неразделенной электрохимической ячейке [1].



Процесс позволяет относительно быстро и с высокими выходами (до 95%) получать целевые соединения. Несмотря на высокую плотность тока ( $> 50 \text{ mA/cm}^2$ ), в ходе реакции не наблюдалось побочных продуктов окисления и димеризации.

Исследования противогрибковой активности на культурах *Alternaria solani*, *Phytophthora infestans* и *Colletotrichum coccodes* показали, что на базе данного класса могут быть созданы новые фунгицидные соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

### Литература

1. Bityukov, O. V.; Kirillov, A. S.; Serdyuchenko, P. Yu.; Kuznetsova, M. A.; Demidova, V. N.; Vil', V. A.; Terent'ev, A. O. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 3629-3636.





## Синтез 5-алкинил производных 2-тиоуридина – прекурсоров для получения физиологически активных препаратов

Кириллова В.А., Платонова Я.Б.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [valeriia.kirillova@chemistry.msu.ru](mailto:valeriia.kirillova@chemistry.msu.ru), [tikli@mail.ru](mailto:tikli@mail.ru)

Урацил и производные на его основе нашли широкое применение в фармацевтической сфере, являясь важными прекурсорами для получения биологически активных соединений. Известно, что 5-замещенные производные урацила обладают противораковой, а также антибактериальной активностью. К примеру, 5-фторурацил является базовым клинически используемым препаратом, применяемым для лечения разных видов рака, к тому же является стандартом при создании новых препаратов. Одним из самых опасных инфекционных заболеваний, уносящих жизни миллионов человек по всему миру ежегодно, является туберкулез, который может быть вызван различными микобактериями. Стоит отметить, что все чаще встречаются случаи развития резистентности возбудителей данного заболевания к уже существующим препаратам, в связи с чем разработка новых эффективных лекарственных средств и форм является крайне актуальной задачей.

В данной работе представлен метод синтеза неописанных ранее 5-алкинил-2-тиоуридинов.

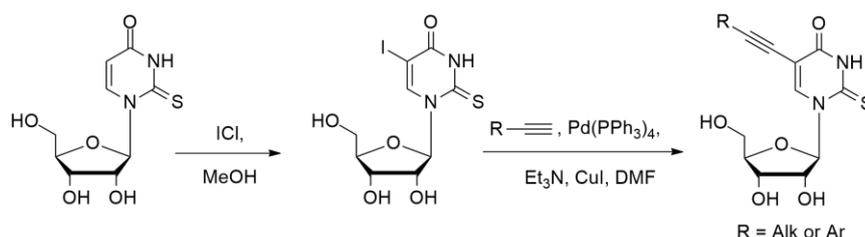


Схема 1. Синтез 5-алкинил-2-тиоуридинов

Синтез 5-йод-2-тиоуридина проводили с использованием монохлорида йода в абсолютном метиловом спирте при температуре 50°C в течение 4 часов. Следует отметить, что использование в качестве йодирующего агента N-йодсукцинимид не приводит к получению необходимого продукта. Целевые 5-алкинил-замещенные 2-тиоуридины были получены через реакцию кросс-сочетания Соногаширы терминальных ацетиленов и 5-йод-2-тиоуридина с применением классической каталитической системы. Реакции проводились при комнатной температуре в течение 12 часов. Выходы целевых продуктов составили от 71 до 92%. Установлено, что природа заместителей при терминальной тройной  $-C\equiv C-$  связи не оказывает существенного влияния на выход продукта. Полученные соединения были исследованы на антимикобактериальную активность по отношению к *Mycobacterium bovis* и *Mycobacterium tuberculosis* с использованием МАВА-теста. В качестве эталонных соединений использовали применяемые в клинической практике противотуберкулезные препараты, такие как рифампицин, циклосерин и изониазид. Полученные значения показывают, что 5-алкинил-замещенные 2-тиоуридины проявляют значительно более высокую антибактериальную активность по сравнению со стандартными препаратами.

Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами: ИК,  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-1003.2022.1.3.



## Разработка гетероценовых катализаторов олигомеризации децена-1 с целью синтеза основы высококачественных полиальфаолефиновых масел

Киселев А.В.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриат

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", факультет химии, Москва, РФ

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, РФ

E-mail: [metra77@mail.ru](mailto:metra77@mail.ru)

Гидрированные олигомеры высших  $\alpha$ -олефинов (в первую очередь, децена-1) представляют собой основу высококачественных полиолефиновых масел (ПАОМ). Известные коммерческие катализаторы не обеспечивают высокий выход целевой олигомерной фракции низковязких ПАОМ и их структурную однородность. Разработка термически стабильных одноцентровых катализаторов, высокоэффективных при низких соотношениях  $[Al]_{MAO}/[Zr]$  или в отсутствие метилалюмоксана (MAO), является актуальной задачей.

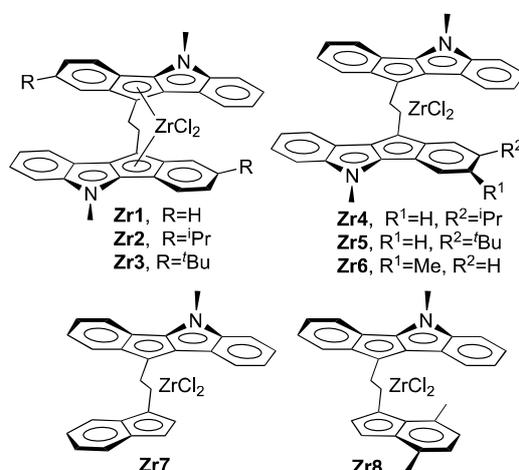


Рис. 1. Новые (Zr1–Zr8) гетероцены, исследованные в олигомеризации децена-1

Симметричные и несимметричные *анса*-цирконоцены с  $-CH_2CH_2-$  мостиком, производные 5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индола Zr1–Zr8, были синтезированы и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и РСА. Новые "гетероцены" Zr1–Zr8 были исследованы в олигомеризации децена-1 с использованием активаторов MMAO-12 и  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ . *Рац*-формы Zr3r и Zr5r при соотношениях [децен-1]/[Zr] до  $2 \cdot 10^5$  в атмосфере молекулярного водорода эффективно катализировали олигомеризацию децена-1 без протекания скелетных перегруппировок, выход низкомолекулярных олигомеров децена-1 (C30–C50) составлял не менее 50%.

Гидрированные олигомеры децена-1 (C30 и C40 фракции) по своим физико-химическим характеристикам превосходили базовые ПАОМ, производимые ведущими зарубежными нефтехимическими компаниями.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

### Литература

1. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bagrov V.V., Churakov A.V., Minyaev M.E., Kiselev A.V., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. A competitive way to low-viscosity PAO base stocks via heterocene-catalyzed oligomerization of dec-1-ene // Mol. Catal. 2022. Vol. 529. 112542.

**Реакции типа ANRORC в химии 5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазол-2-тионов****Климонов А.И.<sup>1</sup>, Цаплин Г.В.<sup>1,2</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РоссияE-mail: [anton201370@yandex.ru](mailto:anton201370@yandex.ru)

Перегруппировки типа ANRORC занимают особое место в современной медицинской химии и позволяют получать новые гетероциклические структуры, обладающие различной биологической активностью [1]. Однако в современной научной литературе реакции такого типа на основе пятичленных гетероциклов с тремя гетероатомами описаны мало, в том числе практически не охвачены такие важные структуры, как триазолы, оксадиазолы и тиадиазолы [2].

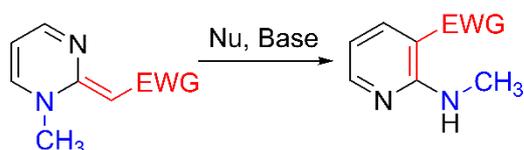


Схема 1. Перегруппировка Коста-Сагитуллина

Производные 1,2,4-триазола играют важнейшую роль в защите растений от различных грибковых заболеваний, а на основе 1,2,4-триазол-3-тиона создан современный эффективный препарат *протиоконазол*.

Основным способом получения 4-замещенных 1,2,4-триазол-3-тионов на сегодняшний день является основная циклоконденсация N,N'-дизамещенных тиосемикаразидов, которые получают из соответствующих гидразидов карбоновых кислот и тиоизоцианатов, последние из которых ограничено представлены в химических лабораториях и не производятся на территории РФ. Наш подход позволяет решить эту проблему с помощью реакции типа ANRORC на основе 1,3,4-оксадиазол-2-тионов и 1,3,4-тиадиазол-2-тионов с N-нуклеофилами различной силы. Он существенно расширяет разнообразие новых 4-замещенных-1,2,4-триазол-3-тионов.

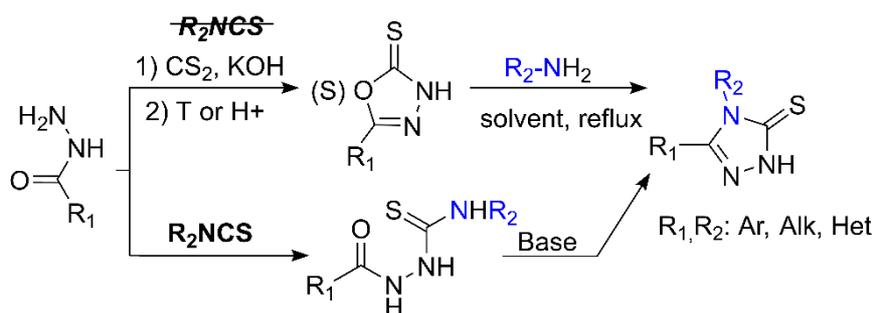


Схема 1. Получение 4-замещенных 1,2,4-триазол-3-тионов

**Литература**

1. Danagulyan G. G. Kost-sagitullin rearrangement and other isomerization recyclizations of pyrimidines // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2005. – V. 41. – p. 1205-1236.
2. Tsaplin G. V., Popkov S. V. Intramolecular ANRORC reactions in the series of diazoles with three heteroatoms // *Russian Journal of Organic Chemistry*. — 2022. — Vol. 58, no. 1. — P. 1–14.

**Возможности некаталитического варианта реакции заимствования водорода****Козлов А.С.**

Аспирант, 3 год обучения

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: [and.kozlov.ser@gmail.com](mailto:and.kozlov.ser@gmail.com)

Алкилирование аминов спиртами в условиях реакции заимствования водорода является общим методом формирования С-N связи и отличается высокой атом-экономичностью, селективностью, широкой доступностью исходных субстратов (Схема 1). В последнее десятилетие для проведения рассматриваемого процесса было предложено множество катализаторов [1]. Осуществление синтеза без использования дорогих, токсичных и нестабильных на воздухе катализаторов представляет большой интерес для практической химии. Поэтому важно установить, в каких случаях можно отказаться от катализатора без потери эффективности реакции. Кроме того, развитие некаталитического подхода может помочь сформулировать задачи, для решения которых использовать катализатор необходимо.

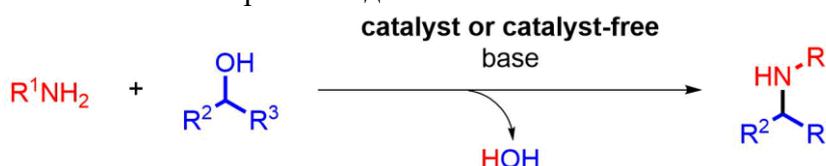


Схема 1. Алкилирование аминов спиртами

В представленной работе исследовано влияние различных факторов на протекание реакции в отсутствие катализаторов. Разработан наиболее мягкий вариант данной реакции. На основании обнаруженных закономерностей выхода реакции от растворителя, температуры и кислотности исходных N-нуклеофилов по шкале Бордвелла создана модель, позволяющая предсказать оптимальные условия для алкилирования ряда N-нуклеофилов. Показано, что в зависимости от температуры реакция может протекать по двум различным механизмам. Детально изучены ограничения метода, которые связаны с низкой активностью субстратов или с протеканием побочных процессов. Определены границы применимости некаталитической реакции (Схема 2) [2].

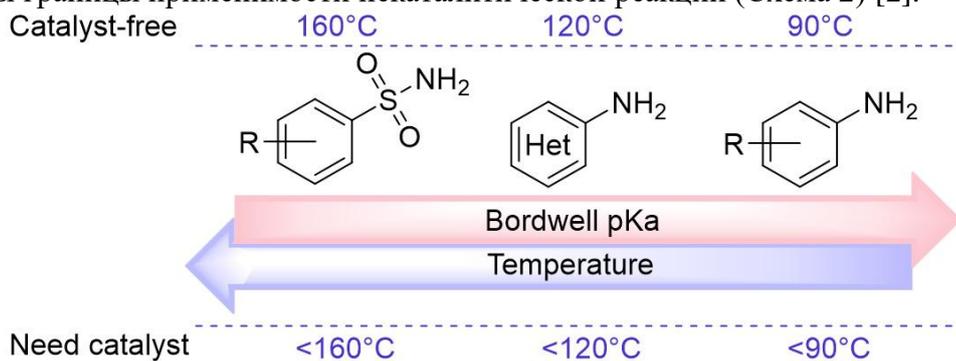


Схема 2. Границы применимости реакции

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00157).

**Литература**

1. Podyacheva E. et al. Borrowing Hydrogen Amination Reactions: A Complex Analysis of Trends and Correlations of the Various Reaction Parameters // ACS Catal. 2022. Vol. 12, № 12. P. 7142–7198.
2. Kozlov A.S., Afanasyev O.I., Chusov D. Borrowing hydrogen amination: Whether a catalyst is required? // J. Catal. 2022. Vol. 413. P. 1070–1076.

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

Кокурина Т.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: kokurina-t@mail.ru

Борфторидные комплексы дипирролиметена – перспективный класс соединений с широким спектром применения. Так, BODIPY используются для маркировки белковых структур, для производства OLED-устройств, как ФДТ-агенты, могут являться сенсором на pH-среды, её полярность и вязкость. Также BODIPY примечательны простотой замещения бордипирринового остова молекулы, что даёт возможность синтеза большого разнообразия новых структур.

В данной работе описано получение мезо-замещенного борфторидного комплекса дипирролилметена на основе 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина). Синтез проводился в растворе при инертной атмосфере, подвергался очистке методом колоночной хроматографии на каждой стадии. Структура полученного комплекса была подтверждена различными методами анализа, такими как масс-спектрометрия, ЯМР- и ИК-спектроскопия.

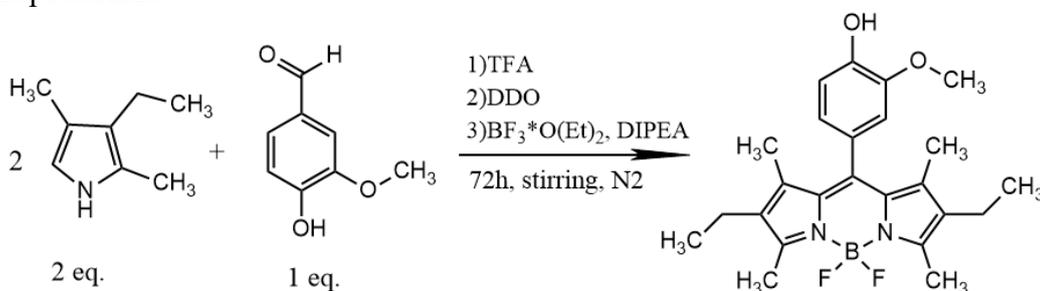


Рисунок 1. Схема синтеза описываемого комплекса BODIPY

Для дальнейшего изучения свойств синтезированной структуры были получены электронные спектры поглощения и флуоресценции при различных параметрах среды. Так, были подобран ряд из 15 растворителей по шкалам Каталана и Камлета-Тафта. По результатам оценки полученных данных наблюдается значительный гипохромный сдвиг.

Так же варьировался pH-среды в водно-этанольной смеси. Флуоресценция описываемого комплекса существенно снижается при показателе  $\text{pH}=9$ , что говорит о перспективах применения данного BODIPY в качестве pH-сенсора.

В настоящее время для исследования роторных свойств и сравнения родственных структур проводится синтез комплекса без алкильных заместителей в своём остова.

## Синтез новых производных 4-гидрокси-6-фторхинолин-2(1H)-она, потенциальных антибактериальных агентов

Колмаков И. Г., Шарковская К. И., Гришин Д. А., Белоглазкина Е. К.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [ikolvilya@outlook.com](mailto:ikolvilya@outlook.com)

В настоящее время существует необходимость в новых эффективных антибактериальных препаратах из-за появления резистентности бактерий к уже существующим классам антибиотиков. 4-Гидроксихинолин-2(1H)-он и его производные представляют существенный интерес, поскольку проявляют широкий спектр фармакологических свойств, в том числе антибактериальных [1]. Посредством методов хемоинформатики получен ряд структур, основа которых – 4-гидрокси-6-фторхинолин-2(1H)-он (рис. 1). Предполагается, что вещества, обладающие данным структурным мотивом, потенциально могут проявлять антибактериальную активность. Наличие атома фтора в шестом положении гетероциклического остова обусловлено тем, что соединения с подобными структурными фрагментами уже продемонстрировали значительные фармакологические свойства [2].

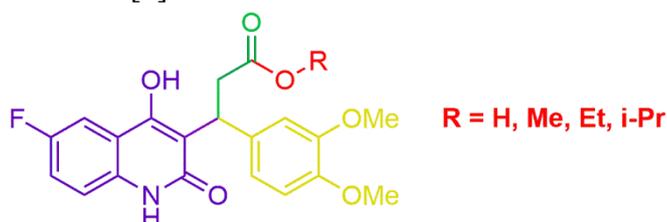


Рис. 1. Некоторые целевые соединения на основе 4-гидроксихинолин-2(1H)-она.

Разработаны подходы к получению целевых структур из коммерчески доступных реагентов. На данный момент завершается этап синтеза серии соединений, а также оптимизируются методики проведения реакций и выделения соединений и происходит подготовка к биологическим испытаниям. Стоит отметить, что синтез целевых структур осуществляется посредством четырёхкомпонентной реакции, разработанной на основе уже известных мультикомпонентных реакций [3].

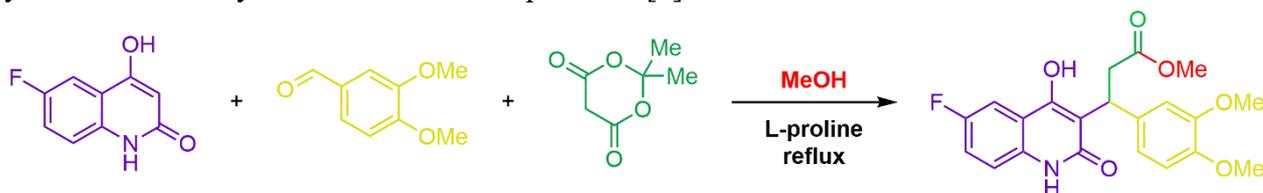


Рис. 2. Четырёхкомпонентная реакция – метод получения целевых соединений.

### Литература

1. Abdou M.M. Chemistry of 4-Hydroxy-2(1H)-quinolone. Part 1: Synthesis and reactions. // Arabian Journal of Chemistry. 2017. Т. 10.
2. Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S., Larghi E.L. Synthesis of symmetrically substituted 3,3-dibenzyl-4-hydroxy-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones, as novel quinoline derivatives with antibacterial activity. // Eur. J. Med. Chem. 2014. Т. 81.
3. Du B.X., Li Y.L., Lin W., Hu M.H., Huang Z. Bin, Shib D.Q. L-Proline-catalysed three-component cascade reaction for the facile synthesis of 3,4-dihydro-2H-pyrano[3,2-c]quinolin-2,5(6H)-dione derivatives. // J. Chem. Res. 2013. Т. 37, № 2.



## Синтез новых производных 9-азаспиро[5,5]-ундекана с потенциальной противотуберкулёзной активностью

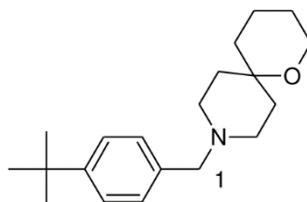
Комарова К.Ю., Виноградова Л.В.

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [kristinka-komarova.1999@mail.ru](mailto:kristinka-komarova.1999@mail.ru)

Туберкулез (ТБ) является одной из самых серьезных проблем во всем мире. Поиск новых соединений, обладающих терапевтическим действием возрастает в связи с появлением мультирезистентных и полностью резистентных штаммов бактерий. Появившееся в литературе [1] новое антибактериальное спироциклическое пиперидиновое соединение 1, которое показало значительную активность в отношении устойчивых штаммов возбудителя туберкулёза, подтолкнуло нас на синтез серии веществ, имеющих в своей структуре 1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекановый фрагмент.



Синтез проводился из структурных блоков 4 и 5

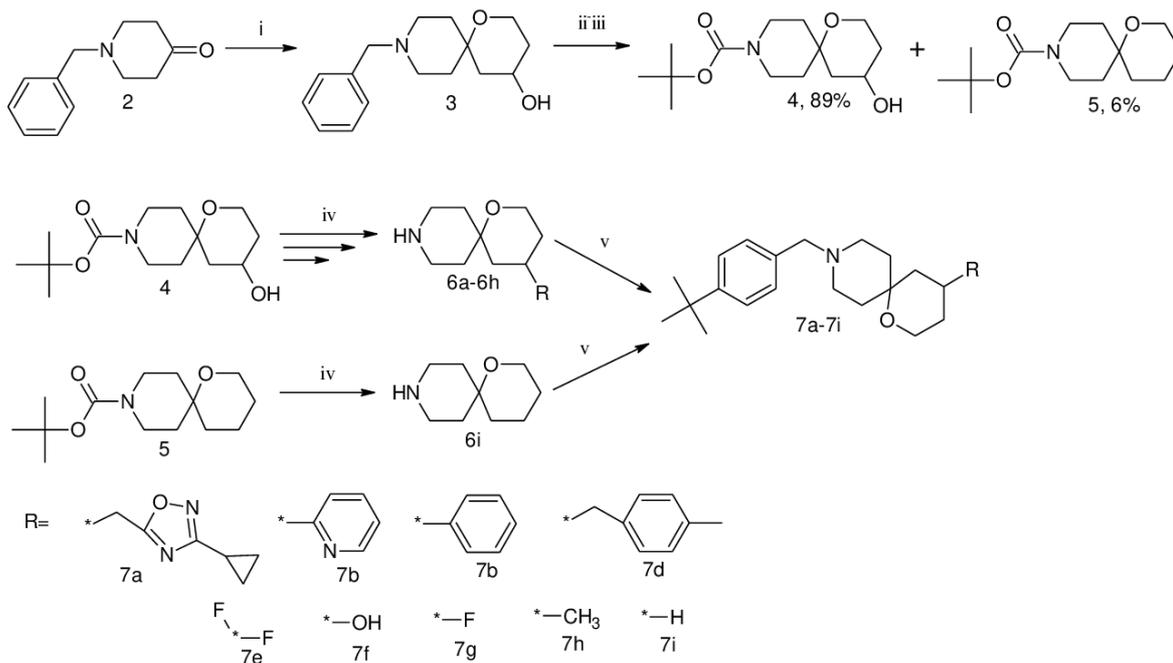


Схема 1. Реагенты и условия реакций: i. prop-2-en-1-ol, 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, r.t., 12 h.; ii. HCOONH<sub>4</sub>, 10% Pd/C, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, reflux, 10 h.; iii. Voc<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 12 h.; iv. 4M HCl in 1,4-dioxane, r. t., 10 h.; v. 4-tert-butylbenzaldehyde, KOAc, STAB, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 12 h..

Структуры всех полученных соединений подтверждены методами LCMS и NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C. Противотуберкулёзная активность изучается.

1. Guardia A. Easy-to-synthesize spirocyclic compounds possess remarkable in vivo activity against mycobacterium tuberculosis. / Guardia A., Baiget J., Cacho M., Pérez A. // J. Med. Chem. –2018. - Vol. 61. – P.11327-11340.





## Гидропероксиды как источники С-центрированных радикалов для реакций С-S сочетания

Комарова О.А.,<sup>1,2</sup> Фоменков Д.И.,<sup>1</sup> Мулина О.М.,<sup>1</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Студентка, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: [okomarova802@yandex.ru](mailto:okomarova802@yandex.ru)

Органические пероксиды являются уникальным классом соединений, представители которого широко востребованы в качестве инициаторов радикальной полимеризации и реагентов для шивки полимеров, дезинфектантов и отбеливателей, действующих веществ в лекарственных препаратах. В синтетической практике органические пероксиды нашли применение в первую очередь в качестве окислителей и предшественников реакционноспособных О-центрированных радикалов. Существенным ограничением для синтетического применения органических пероксидов является требовательность данного класса соединений к процедурам выделения и условиям хранения, что актуализирует разработку многостадийных методов синтеза целевых продуктов, позволяющих реализовать синтетический потенциал пероксидов избегая их выделения.

Среди прочих серосодержащих органических соединений особый интерес представляют сложные эфиры дитиокарбаминовых кислот. Данный класс веществ обладает целым рядом ценных свойств, включая антибактериальную и противогрибковую активность. Хелатирующие свойства позволяют использовать их при отравлении никелем и медью, аналитическом определении тяжелых металлов и очистке сточных вод. Было обнаружено, что данные соединения обладают противораковой активностью, что делает поиск эффективного подхода к их синтезу важной задачей [1].



Схема 1. Разработанный двухстадийный процесс синтеза полифункциональных соединений

В настоящей работе нами обнаружена реакция С-S сочетания, протекающая по радикальному механизму между алкоксигидропероксидами и серосодержащими комплексами металлов переменной валентности, приводящая к образованию функционализированных сложных эфиров дитиокарбаминовых кислот. Оба вступающих в реакцию соединения генерируются *in situ* из простейших прекурсоров. Данная работа представляет собой не только разработку метода синтеза ранее не описанных соединений, но и является примером нетипичного для химии соответствующих комплексов радикального процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00205).

### Литература

1. Hou X. *et al.* Dithiocarbamic acid esters as anticancer agent. Part 1: 4-Substituted piperazine-1-carbodithioic acid 3-cyano-3, 3-diphenyl-propyl esters // *Bioorganic med. Chem. lett.* 2006. Vol. 16. №. 16. P. 4214-4219.



## Синтез 4,5-бис(изоамилокси)-фталонитрила и фталоцианинового комплекса на его основе

Кононенко Н.Е., Горбунова Е.А., Дубинина Т.В.

Студент, 5 курс специалитета

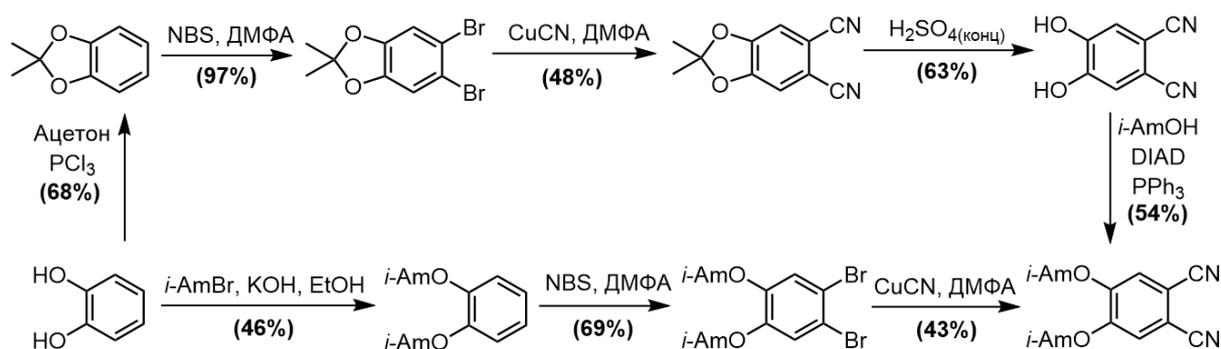
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

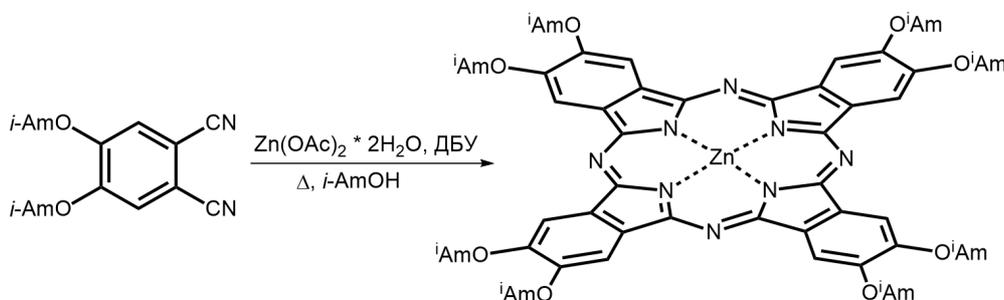
E-mail: [nikita.kononenko@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.kononenko@chemistry.msu.ru)

Фталоцианины представляют собой соединения структурно родственные природным порфиринам. Основным их преимуществом по сравнению с порфиринами является то, что интенсивность максимума полосы поглощения (Q полосы) фталоцианинов в окне прозрачности биологических тканей в несколько раз больше, чем в УФ области. Благодаря высокой термической и фотохимической стабильности, а также способности генерировать активные формы кислорода фталоцианиновые комплексы являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии рака. Введение липофильных фрагментов в молекулу фталоцианина способствует улучшению его мембранотропных свойств. Настоящее исследование посвящено синтезу октаизоамилокси-замещенного фталоцианинового комплекса цинка начиная с синтеза исходного нитрила.

Прекурсор фталоцианинового комплекса 4,5-бис(изоамилокси)-фталонитрил получали с использованием двух подходов. В обоих случаях в качестве исходного соединения использовался пирокатехин. Первый подход включал введение изопропилиденовой защитной группы, последующее бромирование и цианирование по Розенмунду-Брауну. Затем проводилось удаление защиты и введение изоамиловых групп по реакции Мицунобу. Второй, более эффективный подход, включал в себя три стадии: алкилирование гидроксигрупп пирокатехина, галогенирование и цианирование.



Темплатный синтез фталоцианинового комплекса проводился в кипящем изоамиловом спирте (*i*-AmOH), в присутствии 1,8-дизабицикло [5.4.0.] ундец-7-ена (ДБУ) в качестве основания.



Исследованы фотохимические свойства целевого комплекса. Определен квантовый выход генерации синглетного кислорода и показана способность полученного комплекса к генерации супероксид анион-радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00162.

## Функционализация C(sp<sup>3</sup>)-Н и C(sp<sup>2</sup>)-Н связей ароматических соединений с участием различных амидирующих реагентов в условиях электроокисления

Кононов А.И.,<sup>1,2</sup> Стрекалова С.О.,<sup>1</sup> Будникова Ю.Г.<sup>1,2</sup>

Аспирант 3-го года обучения

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: [kononovsnz97@gmail.com](mailto:kononovsnz97@gmail.com)

Значительная доля препаратов, агрохимикатов, красителей и лигандов содержат в своем составе азотсодержащие функциональные группы (аминные или амидные группы, фрагменты аминокислот и т.д.), которые в свою очередь являются ценными строительными блоками [1]. Поиск новых способов формирования C-N связи, несомненно, остается актуальной задачей. Одной из привлекательных альтернатив является активация C-H связей с введением амидного фрагмента в условиях электросинтеза. Проведение электрохимического синтеза позволяет избежать использования дополнительных реагентов (окислителей и восстановителей), целевой процесс протекает по наиболее эффективному и малоотходному пути [2].

Целью данной работы является разработка подхода к прямой функционализации C(sp<sup>3</sup>)-Н и C(sp<sup>2</sup>)-Н связей ароматических соединений в электрохимических мягких условиях с участием различных амидирующих реагентов (нитрилы, аминокислоты) и установление закономерностей данных процессов [3,4].

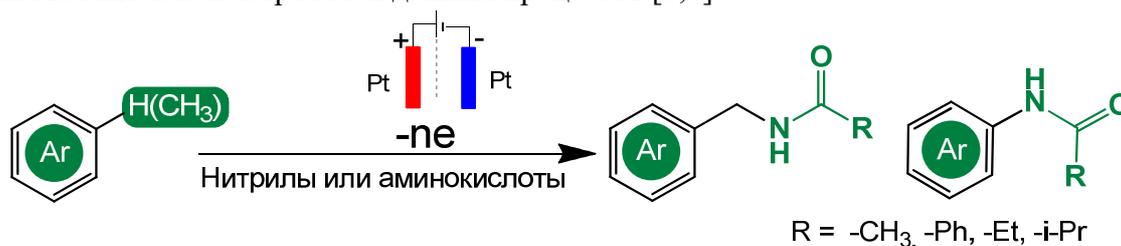


Рис. 1. Электрокаталитическое сочетание ароматических субстратов с различными амидирующими реагентами.

В результате были получены продукты реакции *N*-фениламида и *N*-бензиламида с выходами до 87%, методом ЦВА изучены электрохимические свойства партнеров реакции, предложен предполагаемый механизм протекающих процессов.

*Благодарности:* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00017

### Литература

1. 2. Sabatini M. T., Boulton L. T., Sneddon H. F., Sheppard T. D. A Green Chemistry Perspective on Catalytic Amide Bond Formation // *Nat. Catal.* 2019. Т. 2. P. 10
2. Budnikova Y.H. Electrochemical Insight into Mechanisms and Metallocyclic Intermediates of C-H Functionalization // *Chem. Rec.* 2021. Т. 21. P. 2148-2163
3. Strekalova S., Kononov A., Rizvanov I., Budnikova Y. Acetonitrile and benzonitrile as versatile amino sources in copper-catalyzed mild electrochemical C-H amidation reactions // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 37540-37543
4. Strekalova S., Kononov A., Budnikova Y. Amino acids in electrochemical metal-free benzylic C-H amidation // *Tetrahedron Letters.* 2022. Т. 102. P. 153917.

## Синтез и свойства адамантилсодержащих изонитрилов и изоселеноцианатов на их основе

Коноплев В.Р.,<sup>1</sup> Питушкин Д.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,  
г. Волжский, Волгоградская область, Россия

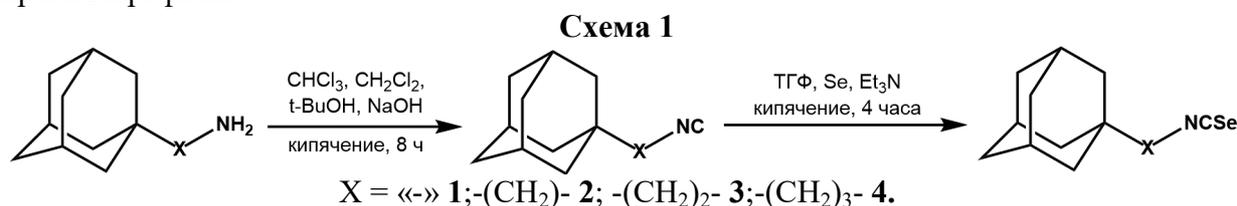
<sup>2</sup>Волгоградский государственный технический университет,  
г. Волгоград, Россия

E-mail: [vladislav.konoplev.03@mail.ru](mailto:vladislav.konoplev.03@mail.ru)

Изоселеноцианаты адамантанового ряда представляют интерес в качестве биологически активных веществ, а также являются перспективными промежуточными соединениями для синтеза гетероциклических соединений [1].

На сегодняшний день рынок доступных изоселеноцианатов достаточно скуден, а в литературе описано не так много методов получения изоселеноцианатов. Основной метод синтеза органических изоселеноцианатов заключается во взаимодействии элементарного селена с изонитрилами, с последующим выделением целевого продукта с помощью колоночной хроматографии [2]. В связи с этим, разработка новых, и оптимизация известных методов синтеза изоселеноцианатов является актуальной задачей.

Ранее нами был разработан способ получения ароматических изонитрилов и изоселеноцианатов [2]. В продолжение работ нами представлен способ получения адамантилсодержащих изонитрилов, заключающийся во взаимодействии аминов адамантанового ряда с хлороформом и гидроксидом натрия в смеси растворителей дихлорметан/трет-бутиловый спирт (схема 1). Полученные изонитрилы в дальнейшем вводили в реакцию с селеном в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина, получая целевые изоселеноцианаты. Оптимизирован метод выделения полученных изоселеноцианатов, минуя стадию очистки целевого продукта колоночной хроматографией.



Одно из синтезированных соединений было испытано в отношении тройного негативного рака молочной железы. Установлено, что изоселеноцианат **3** проявляет противораковую активность в отношении клеточных линий рака молочной железы MDA-MB-231 и MDA-MB-468 в концентрации IC<sub>50</sub>=12 мкмоль/л.[3], в связи с чем, в дальнейшем, полученные изоселеноцианаты будут испытаны в роли противораковых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00297).

### Литература

1. В. В. Бурмистров, Д. А. Питушкин, В. В. Васипов [и др.]. Синтез 3-адамантилсодержащих гидантоинов и их 2-тио(селено)аналогов// ХГС. – 2019. – Т. 55, № 7. – С. 619-622.
2. Я.П. Кузнецов, Д.А. Питушкин, Е.А. Ештукова-Щеглова [и др.]. Синтез и антиоксидантная активность 1-R-3-(2-фторфенил)селеномочевин, содержащих полициклические фрагменты // Изв. АН, Сер. хим - 2022. -№ 11. - С. 2467-2472.
3. V.V. Burmistrov [et al.]. Adamantylisothiocyanates as mutant p53 rescuing agents and their structure-activity relationships // J. Med. Chem., – 2021. – Vol. 64, – P. 6621–6633

**Синтез и исследование флуоресцентных свойств  
N-(ариламино)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов**  
Константинова А.С.,<sup>1,2</sup> Шетнев А.А.,<sup>1</sup> Корсаков М.К.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского,  
Центр трансфера фармацевтических технологий им. М.В. Дорогова, Ярославль, Россия

<sup>2</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, институт химических  
технологий и промышленной экологии, Москва, Россия

E-mail: [a.konstantinova@yspu.org](mailto:a.konstantinova@yspu.org)

N-(ариламино)замещенные 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов являются перспективными кандидатами на роль органических флуорофоров, представляющих интерес в создании новых материалов с заданными фотофизическими параметрами. Кроме того актуальным является исследование данных объектов в медицинской химии в качестве антибактериальных, противовирусных и противоопухолевых агентов.

Ранее, в работе нашей научной группы был изучен процесс N-арилрования 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов, синтезированы соответствующие N-арилпроизводные с выходами на уровне 60-90 % в условиях каталитического и классического активированного нуклеофильного замещения [1]. Были получены промежуточные нитропроизводные **3** через взаимодействие 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов **1** с нитрофтораренами **2**, активированными циано-группой, в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF при температуре реакции 50-55 °С. Далее N-(нитроарил)производные **3** были введены в реакцию селективного восстановления по нитрогруппе N-фенильного фрагмента в системе SnCl<sub>2</sub>/HCl/этанол с образованием целевых аминов **4** (схема 1). Установлено, что реакция восстановления **3** по нитрогруппе в 4'-положении N-фенильного фрагмента легко протекает при комнатной температуре. Соответствующие амины **4a-h** были получены с хорошими выходами на уровне 70-88 %. В то время как, восстановление по нитрогруппе в 2'-положении необходимо проводить при температуре 60-65 °С. В данном случае целевые амины **4i-k** были получены с умеренными выходами 48-63 %.

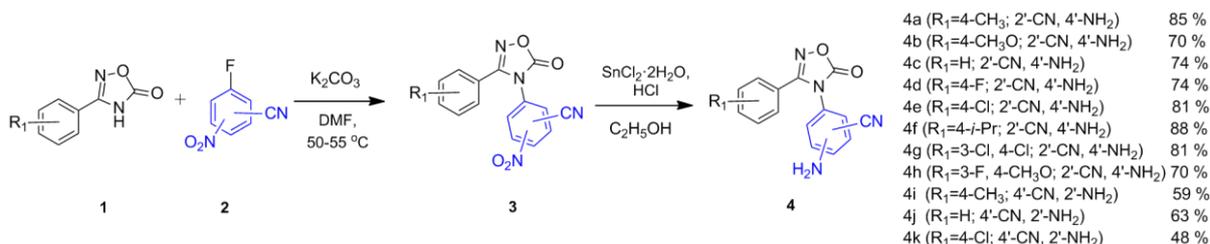


Схема 1. Синтез N-(ариламино)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов **4**

Полученные N-(ариламино)замещенные **4a-k** были исследованы на предмет наличия фотолюминесценции в твердом состоянии при комнатной температуре с использованием флуоресцентного спектрометра Fluorolog 3. Проведенные исследования показали, что соединения **4a-k** обладают флуоресценцией голубого и зеленого цвета в твердом состоянии. Максимумы испускания находятся в пределах от 491 до 528 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 22-23-20158).

### Литература

1. Soldatova N.S., Semenov A.V., Geyl K.K., Baykov S.V., Shetnev A.A., Konstantinova A.S., Korsakov M.K., Yusubov M.S., Postnikov P.S. Copper-catalyzed selective N-arylation of oxadiazolones by diaryliodonium salts // Adv. Synth. Catal. 2021. Vol. 363. P. 3566-3576.

## Синтез и противовирусная активность гетарилзамещенных N-сульфонамидобензойных кислот

Коршунова Е.Д.,<sup>1</sup> Панова В.А.,<sup>1</sup> Волобуева А.С.,<sup>2</sup> Шетнев А.А.<sup>1</sup>

Студент 3 курса бакалавриата

<sup>1</sup> Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [katyakor0@yandex.ru](mailto:katyakor0@yandex.ru)

На сегодняшний день остается актуальной разработка противовирусных лекарственных препаратов, так как рино- и энтеровирусы являются серьезными патогенами человека, против которых пока не существует препаратов этиотропного действия. В статье [1] описано производное N-сульфамидобензойной кислоты **1**, которое проявляет высокую противовирусную активность. По нашей гипотезе введение азотистых гетероциклов в молекулу противовирусного соединения взамен фталимидного цикла повышает биодоступность и гидролитическую стабильность потенциальных противовирусных средств в биологических системах. В этой связи, используя Scaffold-hopping – подход, нами был осуществлен дизайн и синтез серии аналогов **1**, содержащих новый фармакофорный фрагмент - N-сульфонамидобензойную кислоту и гетероциклическую периферию ряда N-ацилиндола, индолина, 1,4-оксазина.

Целевые производные были получены путем взаимодействия соответствующих гетероциклических сульфохлоридов с аминокислотой в присутствии пиридина в качестве основания. Полученная библиотека соединений (Рисунок 1) была исследована на противовирусную активность в отношении штамма энтеровируса Коксаки типа В3 Nancy.

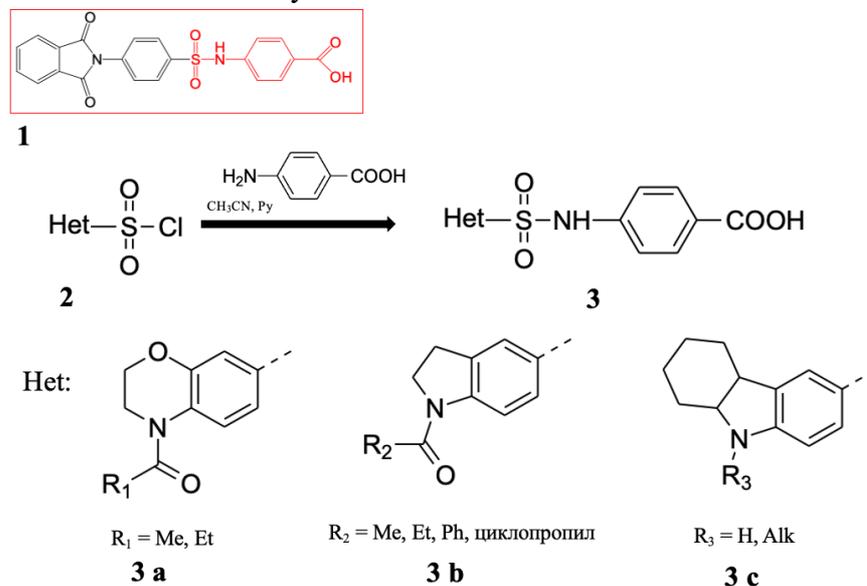


Рис. 1. Тестируемые соединения

Из исследованных серий наибольшую противовирусную активность проявили соединения индолинового ряда (**3b**), показавшие не только сравнимую с соединением – прототипом активность, но и превосходный индекс селективности, что дает основания для дальнейшего изучения данных производных в качестве соединений-лидеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 22-23-20158).

### Литература

1. Rana AbdelnabiID, James A. GeraetsID. A novel druggable interprotomer pocket in the capsid of rhino- and enteroviruses//*PLOS BIOLOGY*. – 2019. – С. 1-17.

**Стереоселективный синтетический подход к триазолам и бис(триазолам),  
содержащим циклооктановое ядро****Коситов С.В., Рыжикова О.В., Седенкова К.Н., Аверина Е.Б.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sergei.kositov@chemistry.msu.ru

Триазолы и поли(триазолы) с дополнительными координационными центрами представляют интерес в качестве лигандов, применимых в катализе CuAAC-реакций [1]. Удобными исходными соединениями для разработки малостадийных подходов к полифункционализированным молекулам, таким как азидоспирты и продукты их дальнейших превращений, являются бис(оксираны) [2].

В настоящей работе  $\beta$ -гидроксиазиды **6-10**, полученные в результате нуклеофильного раскрытия оксиранов циклооктанового ряда **1-5**, были изучены в CuAAC-реакции с целью разработки метода синтеза циклооктаносодержащих моно- и бис(триазолов). Оптимизация условий циклоприсоединения была осуществлена на примере реакции  $\beta$ -гидроксиазида **6** с фенилацетиленом (схема 1).

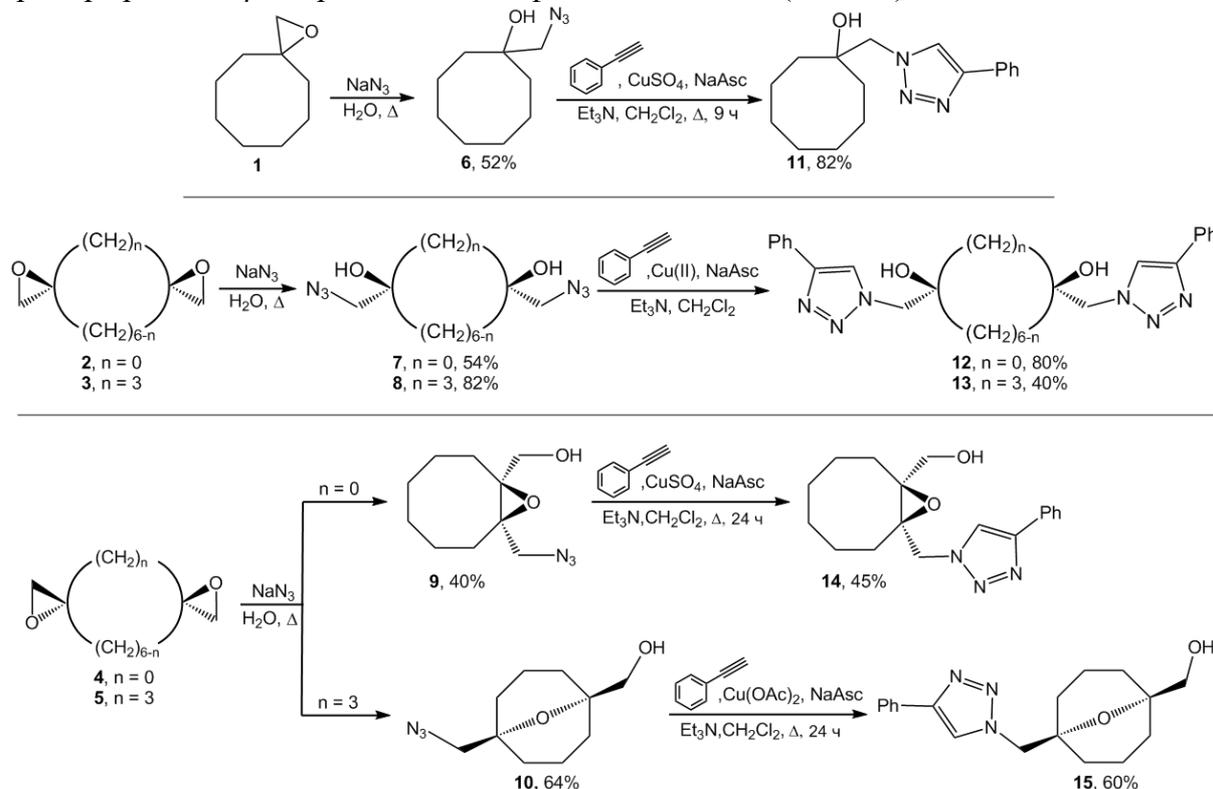


Схема 1

В оптимальных условиях были синтезированы бис(триазолы) **12,13** и триазолы с полициклическими заместителями **14,15** (схема 1). Следует отметить, что продукты циклоприсоединения были получены в виде единственного диастереомера с конфигурацией заместителей, заданной на стадии раскрытия бис(оксиранов). Триазолы циклооктанового ряда **11-15** были изучены в реакциях комплексообразования с переходными металлами.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

**Литература**

1. Chan T. R. et al. Polytriazoles as copper (I)-stabilizing ligands in catalysis // *Organic letters*. – 2004. – Т. 6. – №. 17. – С. 2853-2855.
2. Sedenkova K. N. et al. Bis(oxiranes) Containing Cyclooctane Core: Synthesis and Reactivity towards  $\text{NaN}_3$  // *Molecules*. – 2022. – Т. 27. – №. 20. – С. 6889.



## Необычные кислотнo-катализируемые реакции 2-метилпиридина с пространственно-затрудненными 1,2-бензохинонами

Красникова Т.А., Саяпин Ю.А. Тупаева И.О., Гусаков Е.А.

Аспирант, 2 год обучения

Южный федеральный университет,

химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: [krasnikovachem@gmail.com](mailto:krasnikovachem@gmail.com)

Хиноны представляют собой обширный и реакционноспособный класс органических соединений, включающий в свой состав важные для жизни природные вещества – биологические пигменты, антибиотики, противораковые и противовирусные препараты.

Особенности строения хинонов открывают широкие возможности в синтетической химии новых биологически значимых веществ. Ранее было установлено, что реакция хинальдина с 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном протекает преимущественно с образованием 1,3-трополона и производного индоло[1,2-а]хинолина.

При изучении реакции 2-метилпиридина с пространственно-затрудненными 1,2-бензохинонами был получен неожиданный результат. Нами найдено, что реакция 2-метилпиридина **1** с хинонами (**2а**, **б**) в обоих случаях приводит к образованию продукта пара-хинонового типа - 3-*трет*-бутилпиридо[1,2-а]индол-1,4-диона **3**, а также неизвестного ранее (*Z*)-6-(ацетоксимино)-3,5-ди-*трет*-бутил-6Н-пиран-2-карбонитрила **4** в качестве побочного продукта реакции взаимодействия пиколина с нитрохиноном **2б** (схема 1). Выходы соединений **3**, **4** варьируются в зависимости от условий проведения реакции.

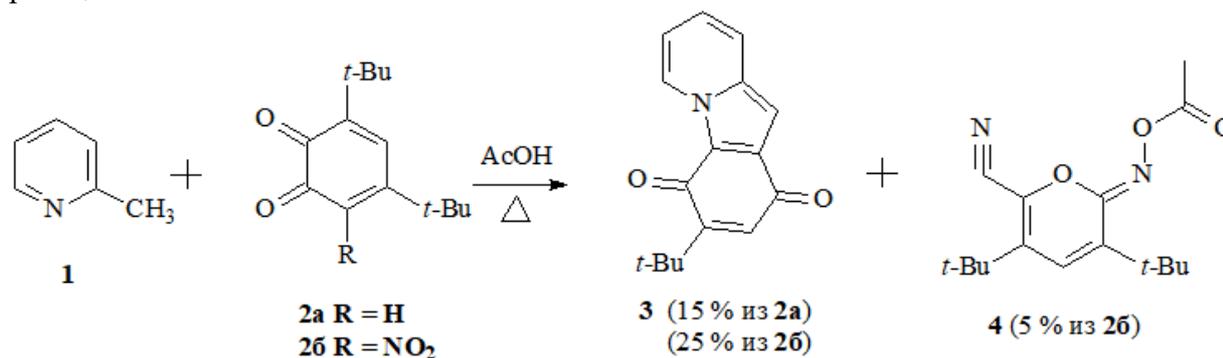


Схема 1. Взаимодействие 2-метилпиридина с хинонами

Предложены механизмы образования новых гетероциклических соединений **3**, **4**.

Строение соединений подтверждено методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурным анализом. Было обнаружено, что соединение **3** обладает сольватохромией.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

## Изомеризация 10-членных лактонов в производные 4Н-хромен-4-онов в присутствии *Daucus carota*

Кретов Д.А.<sup>1,2</sup>, Алексеева А.Н.<sup>1</sup>, Далинова А.А.<sup>1</sup>

Студент (магистр)

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений (ВИЗР), Санкт-Петербург-Пушкин, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [roadto9021@gmail.com](mailto:roadto9021@gmail.com)

Десятичленные лактоны (ноненолиды) представляют значительный потенциал в качестве моделей для разработки пестицидов с новыми механизмами действия. Ноненолиды содержащие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенную кето-группу обладают острой фитотоксичностью. Однако их практическое применение требует оценки химической стабильности и изучения взаимодействия этих веществ с растительными тканями. В органическом синтезе ткани таких растений, как *D. carota* способны восстанавливать некоторые кетоны [1], а также применяться в качестве катализаторов [2]. В нашем исследовании восстановление стагонолида **1** выделенного из *Stagonosporopsis sp.* рассматривалось как возможный способ получения менее доступного 7R диастереомера **2**. Однако вместо ожидаемого восстановления стагонолид **1** в присутствии измельченных корней *D. carota* подвергается изомеризации в производное **3** ранее известное как стагохромен **A** [3] (схема 1).

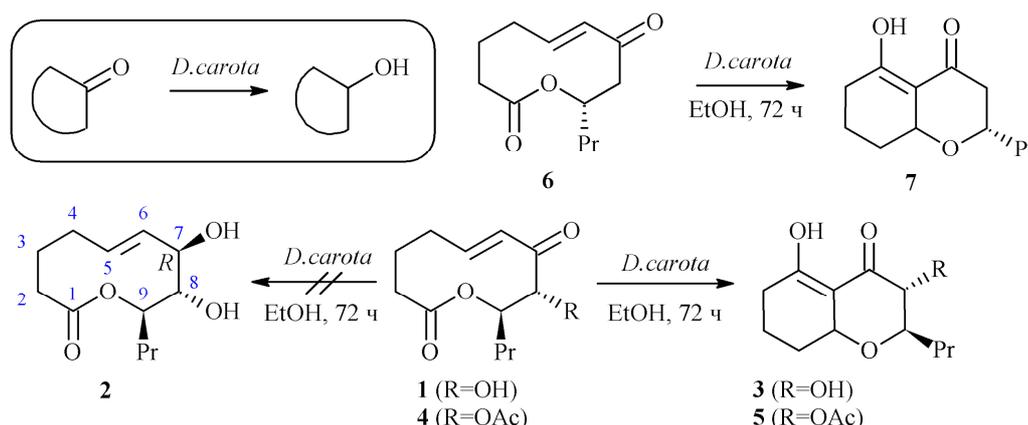


Схема 1. Изомеризация 10-членных лактонов в производные 4Н-хромен-4-онов

Аналогичным образом новые хромены **5** и **7** получены изомеризацией лактонов **4** и **6**. Образование хроменов **3**, **5** и **7** сопровождается полной конверсией исходных веществ и протекает преимущественно в спиртовой среде. Продукты реакции очищали хроматографическими методами, выходы соединений **3**, **5** и **7** варьировались в интервале 67-69%. По имеющимся у нас данным стагохромен **A** **3** ранее выделенный из культурального фильтрата *S. cirsii*, вероятно, является артефактом изомеризации стагонолида **A** **1**, а не продуктом биосинтеза.

### Литература

1. Acharya C., Mandal M., Dutta T. et al. Enzyme from *Daucus carota* root catalyzed asymmetric cross aldol reaction // *Tetrahedron Letters*. 2016. Vol. 57. №. 39. pp. 4382–4385.
2. Meshram S. H., Ramesh T., Nanubolu J. B. et al. Green synthesis of enantiopure quinoxaline alcohols using *Daucus carota*. // *Chirality*. 2019. Vol. 31. №. 4. pp. 312–320.
3. Dalinova A., Dubovik V., Chisty L. et al. Two New Natural Substituted Nonenolides and a New Disubstituted Chromene-4,5-dione Isolated from *Stagonospora cirsii* S-47 Proposed for the Biocontrol of *Sonchus arvensis* // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019. Vol. 67. №. 47. pp. 13040-13050.



## Диазметансульфонамиды как предшественники нитрил оксидов для синтеза гетероциклических сульфонамидов

Кривовичева В.С., Бубырев А.И., Дарьин Д.В., Красавин М.Ю.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

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

Нитрил оксиды – реакционноспособные 1,3-диполи – широко известны в качестве строительных блоков для синтеза пятичленных гетероциклов с помощью [3+2]-циклоприсоединения к кратным связям. При этом, несмотря на неоспоримое значение сульфонамидной группы в медицинской химии, оксиды цианосульфонамидов ранее не были описаны. Синтез и развитие превращений этих реагентов позволяет существенно расширить химическое пространство доступных гетероциклических сульфонамидов.

Используя недавно разработанный метод образования нитрил оксидов из диазокарбонильных соединений без применения катализаторов [1], мы исследовали возможность генерации сульфоамил-замещённых нитрил оксидов из  $\alpha$ -дiazometansulfonamides для синтеза на их основе ранее не описанных гетероциклов – сульфоамил-замещённых изоксазолов, изоксазолинов и фуроксанов [2]. Следует отметить, что изученные превращения являются первым успешным примером реакции  $\alpha$ -дiazometansulfonamides, протекающей с потерей молекулы азота.

Прежде всего, была показана принципиальная возможность образования нитрил оксидов из соответствующих diazocompounds **1**. В качестве нитрозирующего агента был выбран *tert*-бутилнитрит. В результате были получены продукты димеризации образующихся нитрил оксидов **2** – фуроксаны **3** с хорошими выходами (Схема 1).

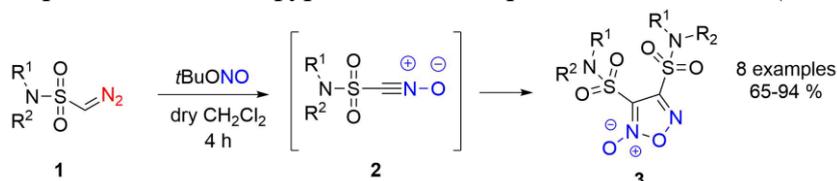


Схема 1. Генерация нитрил оксидов из  $\alpha$ -дiazometansulfonamides и их димеризация с образованием фуроксанов.

Было показано, что получающиеся *in situ* N-оксиды могут быть вовлечены в реакции циклоприсоединения с различными диполярфилами – алкенами и алкинами – с образованием изоксазолинов **4** и изоксазолов **5**, соответственно (Схема 2).

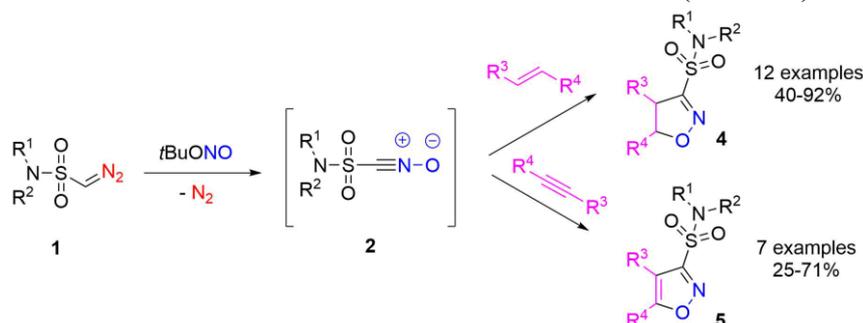


Схема 2. Взаимодействие генерируемых *in situ* сульфоамилцианид-оксидов с различными диполярфилами.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 21-73-00220

### Литература

- de Angelis L. et al. Catalyst-free formation of nitrile oxides and their further transformations to diverse heterocycles // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23, № 3. P. 925–929.
- Krivovicheva, V.; Bubyrev, A.; Kalinin, S.; Dar'in, D. Synthetic Exploration of Novel Sulfamoyl Cyanide N-Oxides in Heterocycle Synthesis // *Eur. J. Org. Chem.* 2022.



**Синтез 1,2-диалкилзамещённых имидазол-4,5-карбоксамидов****Кропачева П.П.,<sup>1</sup> Брусина М.А.<sup>2</sup>**

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>ФГБНУ «ИЭМ», Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [p.kropacheva99@mail.ru](mailto:p.kropacheva99@mail.ru)

Несмотря на то, что NMDA-рецепторы являются одними из важнейших рецепторов системы возбуждающих аминокислот, проблема мягкого регулирования данного подтипа рецепторов на данный момент не решена. Новые лиганды NMDA-рецепторов обнаружены среди 1- и 2-алкилзамещённых производных имидазол 4,5-дикарбоновой кислоты (4,5-ИДК). Причем в отличие от большинства уже известных лигандов, данные вещества обладают жесткой химической структурой и конкурентно связываются с узнающим сайтом NMDA-рецептора [1].

Однако, наличие двух карбоксильных групп в молекулах 4,5-ИДК препятствует их проникновению через ГЭБ. Поэтому необходимо создание пролекарств для доставки производных 4,5-ИДК в ЦНС. Одним из способов доставки является использование в качестве пролекарств соответствующих амидов [2]. Поэтому, нашей целью было разработать препаративный метод синтеза 1,2-алкилзамещённых имидазол-4,5-карбоксамидов.

Было показано, что 1- или 2-моноалкилзамещенные метилдиамиды могут быть получены этерификацией соответствующих 4,5-ИДК метанолом в присутствии тионилхлорида и дальнейшим амидированием полученных диметилвых эфиров 4,5-ИДК. Однако в случае 1,2-диалкил 4,5-ИДК данный путь приводит к получению не диамидов, а моноамидов, содержащих одну амидную и одну карбоксильную группу в молекуле, что связано, по всей видимости, с пространственными затруднениями, вызванными наличием двух объёмных алкильных заместителей в положениях 1- и 2-молекулы.

Поэтому для синтеза метилдиамидов 1,2-диалкил-4,5-ИДК было предложено получать вначале более реакционноспособный хлорангидрид 4,5-ИДК и только потом диметилвый эфир соответствующей кислоты реакцией с метанолом в тетрахлорметане. Полученный диметилвый эфир 1,2-диалкил-4,5-ИДК далее обрабатывают раствором метиламина с образованием N,N'-метилдиамида 1,2-диалкил-4,5-ИДК.

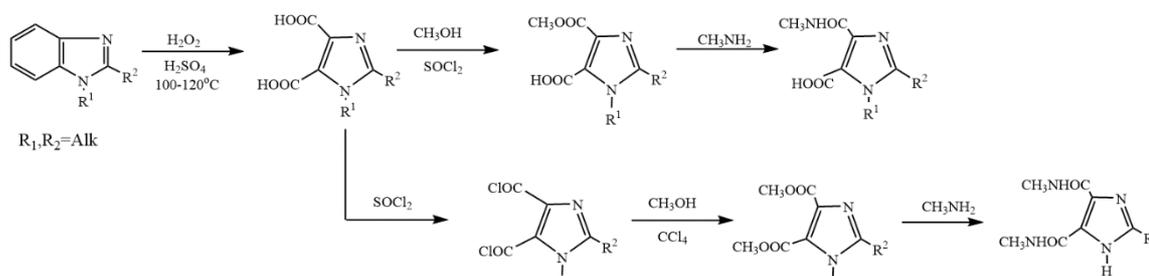


Схема 1. Синтез 1,2-диалкилзамещённых имидазол-4,5-карбоксамидов

Таким образом, показано, что в зависимости от условий могут быть получены как моноамиды, так и диамиды 1,2-диалкил-4,5-ИДК.

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

**Литература**

1. Ефремов О.М. и др. Влияние ряда производных имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты на активность рецепторов NMDA // Эксперим. клин. фармакол. 2005. Т.68. С.7-9.
2. Ferrara S., Scanlan T.S A CNS-targeting prodrug strategy for nuclear receptor modulators // J. Med. Chem. 2020. Vol. 63. P. 9742-9751.

 **$\beta$ -Изоотиоцианатокетоны в синтезе 6-фенилтиозамещенных тетрагидро- и пергидро-1,2,4-триазепин-3-тионов****Кувакин А.С., Шуталев А.Д.**

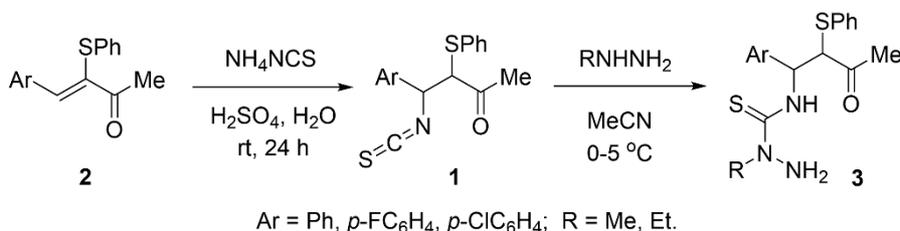
Аспирант, 4 год обучения

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

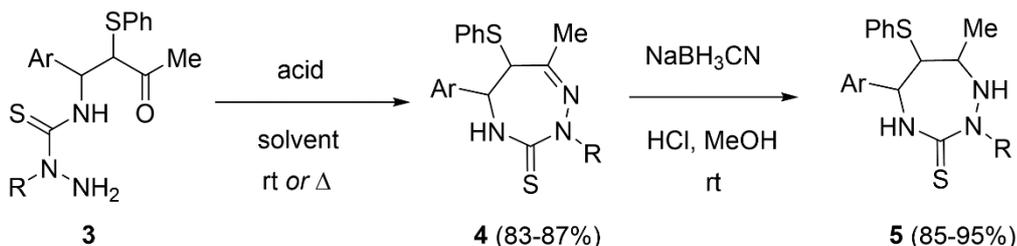
E-mail: a.s.kuvakin@ioc.ac.ru

1,2,4-Триазепин-3-тионы привлекают внимание исследователей в связи с наличием у этих соединений разнообразных практически полезных свойств. Среди известных способов получения этих соединений важное место занимает метод, основанный на реакции  $\beta$ -изоотиоцианатокетонов с гидразинами. Однако, из-за малого ассортимента доступных изоотиоцианатокетонов использование этого метода достаточно ограничено. Настоящая работа посвящена синтезу 6-фенилтиозамещенных тетрагидро- и пергидро-1,2,4-триазепин-3-тионов на основе соответствующих  $\beta$ -изоотиоцианатокетонов.

Ранее неизвестные изоотиоцианатокетоны **1** были синтезированы присоединением тиоциановой кислоты к  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам **2**. Нами показано, что реакция изоотиоцианатов **1** с метилгидразином или этилгидразином протекает легко и полностью региоселективно в MeCN с образованием соответствующих 2-алкил-4-( $\gamma$ -оксоалкил)-тиосемикарбазидов **3** с высокими выходами (Схема 1).

Схема 1. Синтез тиосемикарбазидов **3** из  $\beta$ -изоотиоцианатокетонов **1**.

Нами показано, что кислотно-катализируемая циклизация соединений **3** приводит к образованию соответствующих 6-фенилтиозамещенных тетрагидро-1,2,4-триазепин-3-тионов **4** (Схема 2).

Схема 2. Синтез 6-фенилтиозамещенных 1,2,4-триазепин-3-тионов **4** и **5**.

Условия гетероциклизации соединений **3** были оптимизированы. Обнаружено, что реакция чувствительна к природе кислоты и растворителя. Было исследовано влияние относительной конфигурации исходных тиосемикарбазидов **3** на скорость превращения и показано, что реакция с участием (1*R*\*,2*R*\*)-диастереомера протекает медленнее, чем с участием (1*R*\*,2*S*\*)-диастереомера.

Полученные триазепинтионы **4** под действием NaBH<sub>3</sub>CN в метаноле в слабокислой среде претерпевают восстановление до соответствующих 6-фенилтиозамещенных 1,2,4-триазепан-3-тионов **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 23-23-00324.



**Реакции нуклеофильного замещения в 4,8-дибромобензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бис([1,2,3]тиадиазоле)**Кудряшев Т.А.,<sup>1,2</sup> Чмовж Т.Н.,<sup>1,3</sup> Алехина Д.А.<sup>1</sup>, Ракитин О.А.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>3</sup> Научно-образовательный центр «Нанотехнологии», Южно-Уральский  
государственный университет, Российская Федерация, 454080 Челябинск, просп. В. И.  
Ленина, 76E-mail: [tp12345678@yandex.ru](mailto:tp12345678@yandex.ru)

Конденсированные 1,2,5-тиадиазолы являются важными электроноакцепторными блоками в синтезе органических красителей, применяющихся в оптоэлектронике. Однако производные бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бис([1,2,3]тиадиазола) практически не были изучены, так как удобные для их получения 4,7-дибромопроизводное ранее выделено не было. В нашей лаборатории впервые разработан селективный метод синтеза 4,8-дибромобензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бис([1,2,3]тиадиазола) и изучены его реакции нуклеофильного замещения с *S*- и *N*-нуклеофилами [1].

Было показано, что при действии брома в бромистоводородной кислоте на бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бис([1,2,3]тиадиазол) наблюдалось образование дибромпроизводного **2** с умеренным выходом. Установлено, что в реакциях с *S*-нуклеофилами всегда образовывались продукты бис-замещения **3** с высокими выходами вне зависимости от количества *S*-нуклеофила и условий реакции. Напротив, при проведении реакции с *N*-нуклеофилами удается выделить продукты как моно-, так и бис-замещения. Показано, что при кипячении смеси соединения **2** и *N*-нуклеофила (1 экв.) в ацетонитриле наблюдалась полная конверсия исходного дибромиды с образованием продуктов моно-замещения. Нагревание в ДМФА с двумя экв. амина реакция образовывались продукты бис-замещения с умеренными выходами (Схема 1).

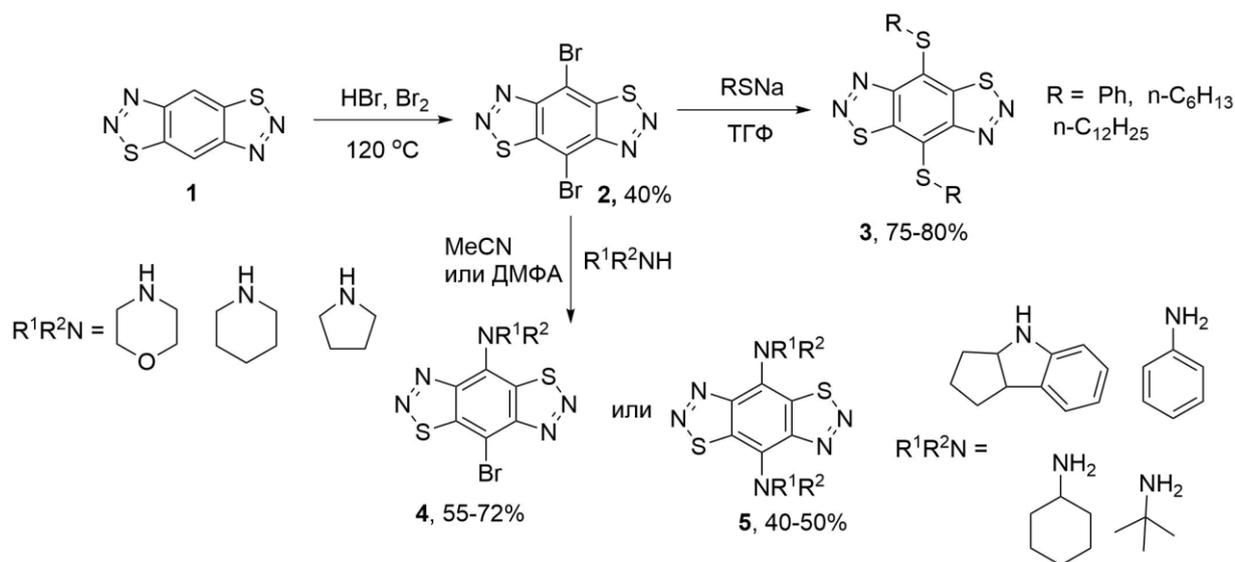


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00252

**Литература**

1. Chmovzh T.N., Alekhina D.A., Kudryashev T.A., Rakitin O.A. Efficient synthesis of 4,8-dibromo derivative of strong electron-deficient benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis([1,2,3]thiadiazole) and its  $S_NAr$  and cross-coupling reactions // *Molecules* 2022, 27(21) P. 7372.



## Синтез $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-олигоглюкозидов для исследования конформационных и иммунологических свойств полисахарида В бактерий *Brucella* spp.

Кузнецов А.Н.,<sup>1,2</sup> Крылов В.Б.<sup>2</sup>, Нифантьев Н.Э.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук

<sup>2</sup> ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

E-mail: [antonqzn@gmail.com](mailto:antonqzn@gmail.com)

Бактерии рода *Brucella* — возбудители зоонозной инфекции, известной как бруцеллез. Инфекция поражает как домашних животных, так и человека. Существующие ветеринарные и медицинские диагностикумы на бруцеллез имеют ряд существенных недостатков: (1) низкая диагностическая чувствительность и специфичность; (2) невозможность дифференциации инфицированных и вакцинированных животных; (3) мешающее влияние других бактерий (*Yersinia enterocolitica*, *Escherichia coli*, *E. hermannii*, *Fransicella tularensis*, *Vibrio cholerae*) [1, 2]. В связи с этим разработка новых тест-систем, лишенных данных недостатков, является перспективной задачей.

$\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-Глюкан, встречающийся у различных представителей рода *Brucella*, является новым и относительно мало изученным полисахаридом — потенциальным диагностическим маркером бруцеллеза. Целью данной работы является синтез модельных олигосахаридов **7-9**, необходимых для дальнейшего изучения иммунологических и конформационных свойств природного  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-глюкана.

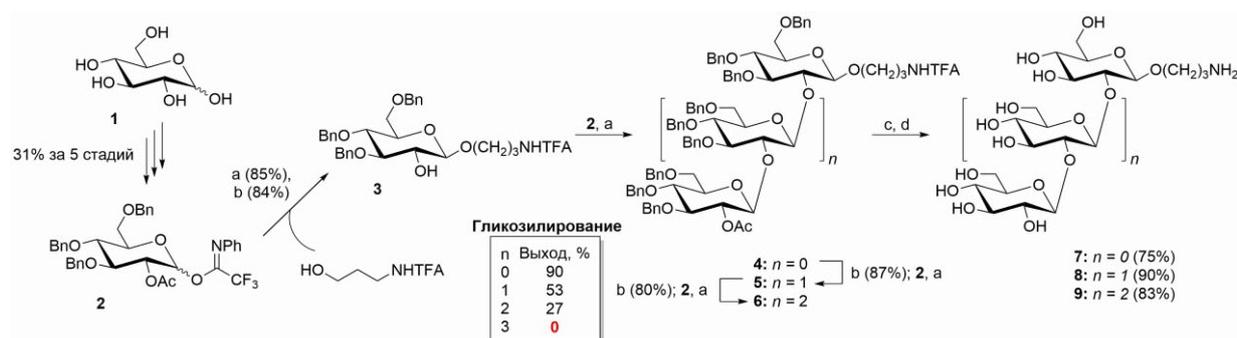


Схема 1. Синтез целевых олигосахаридов. Условия: (a) TMSOTf, MS AW-300, DCM; (b) (1) NaOH, H<sub>2</sub>O, MeOH, DCM; (2) TFAOEt, Et<sub>3</sub>N, DCM; (c) H<sub>2</sub>, Pd/C, MeOH, EtOAc; (d) NaOH, MeOH, H<sub>2</sub>O.

Для получения целевых соединений был синтезирован гликозил-донор **2**, несущий стереонаправляющую и временную ацетильную защитную группу при О-2. Последовательное химическое гликозилирование позволило впервые получить и описать  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-олигоглюкозиды **7-9** (с длиной цепи от 2 до 4 звеньев), однако введение каждого последующего моносахаридного остатка существенно снижало выход реакции гликозилирования. Для синтеза более крупных цепей (>5 звеньев) ведется разработка альтернативного подхода.

### Литература

- 1 Caroff M., Bundle D.R., Perry M.B., Cherwonogrodzky J.W., Duncan J.R. Antigenic S-type lipopolysaccharide of *Brucella abortus* 1119-3 // *Infect. Immun.* 1984. Vol. 46, P. 384-388.
- 2 Perry M.B., Bundle D.R. Antigenic Relationships of the Lipopolysaccharides of *Escherichia Hermannii* Strains with Those of *Escherichia Coli* O157:h7, *Brucella Melitensis*, and *Brucella Abortus* // *Infect. Immun.* 1990. Vol. 58, P. 1391-1395.

## Синтез производных адамантан-1-илкарбонилтиомочевины – ингибиторов растворимой эпоксидгидролазы sEH, рецепторов h-P2X4 и h-P2X7

Кузнецов Я.П.<sup>1,2</sup>, Бутов Г.М.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

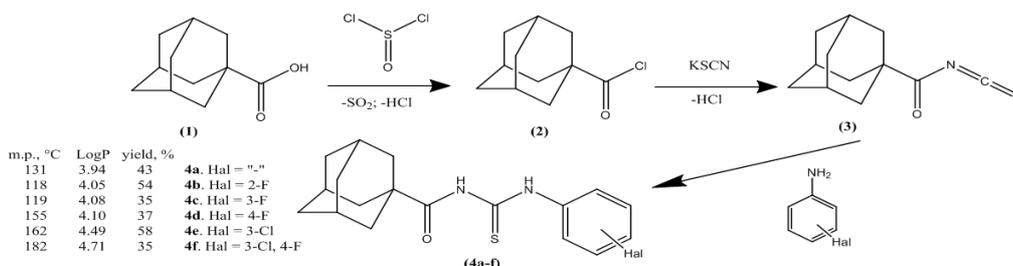
<sup>2</sup>Волжский политехнический институт (филиал волгоградского государственного технического университета), автомеханический факультет, Волжский, Россия

E-mail: yroner@mail.ru

Растворимая эпоксидгидролаза человека (hsEH) и рецепторы P2X являются потенциальными терапевтическими мишенями для лечения различных нейродегенеративных заболеваний, боли, воспаления, гипертонии и рака. Известно, что адамантильная группа вносит значительный ингибирующий потенциал в отношении hsEH и рецепторов P2X, особенно в отношении P2X7R [1]. В этой связи, используя уникальность адамантанового фрагмента и тиоуреидной группы, были осуществлены структурные изменения в молекулах ингибиторов, а именно, введение оксо-группы и галогенсодержащих анилинов. Эти изменения позволяют установить QSPR- и QSAR-зависимости в ряду 1,3-дизамещенных мочевин и их изостерических аналогов.

Получение производных адамантан-1-карбонилтиомочевин осуществляли *one-pot-*синтезом по трехстадийной схеме (схема 1).

Схема 1



1-Адамантилхлорангидрид **2** получен по реакции 1-адамантилкарбоновой кислоты **1** с хлористым тионилем в бензоле при комнатной температуре в течение 3 ч.

1-Адамантилацилизотиоцианат **3** получали по реакции 1-адамантилхлорангидрида **1** с тиоцианатом калия в безводном ацетоне при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивали в течение 20 мин, в ходе реакции наблюдалось выпадение хлорида калия, нерастворимого в ацетоне.

Синтез адамантан-1-карбонилтиомочевин **4a-f** с галогенароматическими группами осуществляли по реакции изотиоцианата **3** с галогенанилинами в диэтиловом эфире при комнатной температуре в течение 12-16 ч. Выходы карбонилтиомочевин **4a-f** составили 35-58%.

Структуры соединений **4a-f** были подтверждены с помощью <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией.

Расчётный коэффициент липофильности тиомочевин **4a-f** в среднем на 0.14÷0.36 единиц ниже, чем у аналогов без оксо-группы. Так, соединение **4d** (LogP = 4.10, для аналога LogP = 4.44), а соединение **4e** (LogP = 4.59, для аналога LogP = 4.95).

Температура плавления адамантан-1-карбонилтиомочевин **4a-f** в среднем на 10 ÷ 20 °C ниже, чем у аналогов без оксо-группы. Так, у соединения **4d** T пл. = 155°C, у аналога - 169 – 171 °C; у соединения **4e** T пл. = 162 °C, а у аналога - 171 – 173 °C (см. схема 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке ВолГТУ, конкурс молодых ученых (07-08) в 2022 г. (Рег. № НИОКТР 122090500033-3).

### Литература

1. Abid Mahmood et.all. Design and synthesis of adamantane-1-carbonyl thiourea derivatives as potent and selective inhibitors of h-P2X4 and h-P2X7 receptors: An Emerging therapeutic tool for treatment of inflammation and neurological disorders // European Journal of Med. Chemistry. 2022 Vol. 231. P. 114-162

## 2-Гидроксициклопентадиенон как перспективный акцепторный фрагмент для создания донор-π-акцепторных хромофоров

Кузнецова А.Н.,<sup>1,2</sup> Саликов Р.Ф.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

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

Донор-π-акцепторные (D-π-A) молекулы давно зарекомендовали себя как перспективные соединения для разработки новых функциональных материалов. Так, ранее нашей группой было показано, что гидразоновые красители на основе проароматического циклопентадиенового ядра могут быть использованы в органических фотоэлементах [1]. Однако другой перспективной платформой для синтеза D-π-A красителей представляется 2-гидроксициклопентадиеновый фрагмент **1**, поскольку, в отличие от предшественника, он проявляет формально проантиароматический характер, а наличие гидроксильной группы открывает дорогу к возможной постфункционализации.

В настоящей работе были исследованы различные способы модификации циклопентадиенона **1** по карбонильной группе, а именно синтез гидразоновых, оксим- и диазопроизводных – прекурсоров к D-π-A структурам. В частности, были получены арилгидразоновые красители на базе 2-гидроксициклопентадиенового ядра с различными заместителями в шестичленном цикле **2** с умеренными и высокими выходами (схема 1).

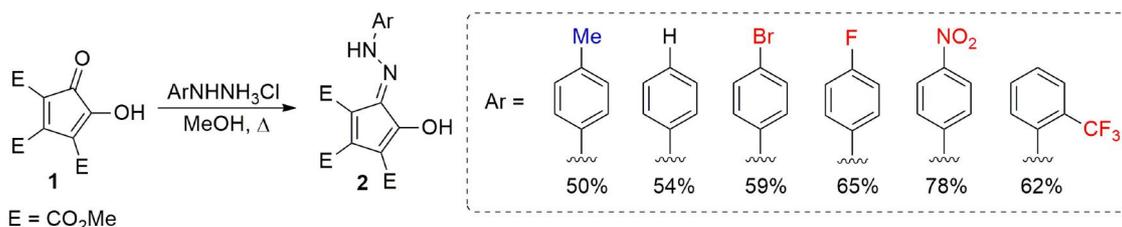


Схема 1. Получение гидразоновых красителей различной замещенности.

Исследованы также возможности синтеза других ‘азопродуктов’ **1**. Так, гидразон **3** и оксим **4** были получены конденсацией гидразин-гидрата или гидроксиламина с **1** с выходами порядка 20% (проводится работа по оптимизации данных реакций). Получить диазопроизводное **6** при нагревании **1** с тозилгидразином не удалось, однако удалось выделить тозилгидразон **5**, и в будущем будет изучено его разложение для получения **6**.

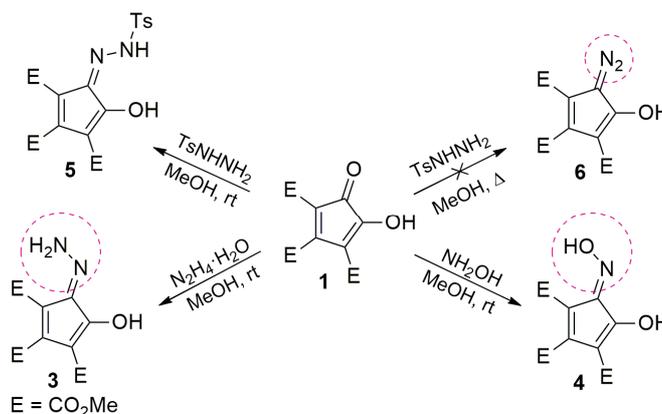


Схема 2. Получение других азопродуктов циклопентадиенона **1**.

### Литература

1. Trainov K.P. *et al.* Push-pull molecules bearing a hydrazonocyclopentadiene acceptor moiety: from the synthesis to organic photovoltaic applications // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 304-306.

**Синтез новых фторированных мезо-дизамещённых дипиррометанов****Кузнецова П.Л., Шамбалова В.Э., Алдошин А.С., Ненайденко В.Г.**

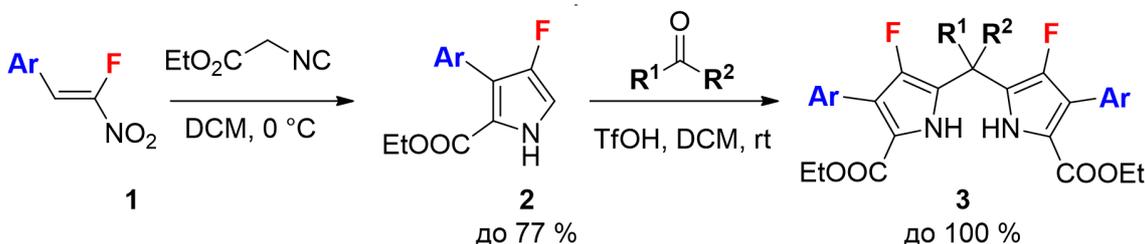
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [pooollyoon@gmail.com](mailto:pooollyoon@gmail.com)

Дипиррометаны — важный класс органических соединений. Они являются эффективными прекурсорами для получения порфиринов, каликспирролов, хлоринов, корролов и прочих порфириноидов. [1, 2] Дипиррометаны обладают высокой комплексообразующей способностью [3] и являются основой для создания сенсоров ионов различного заряда. [4, 5]

С другой стороны, известно, что введение атома фтора в структуру может существенно менять физико-химические и фармакокинетические свойства вещества. [6, 7] Основной проблемой фторорганической и медицинской химии является создание структур с атомами фтора в строго заданном положении. Подобные структуры легче получать на основе фторсодержащих строительных блоков. Во многих случаях подобный подход является незаменимой альтернативой фторированию на заключительных стадиях.

Данная работа посвящена синтезу новых фторированных мезо-дизамещённых дипиррометанов **3** методом кислотно-катализируемой конденсации пирролов **2** с различными кетонами. (Схема 1) В свою очередь пирролы **2** были получены по реакции Бартона-Зарда β-фтор-β-нитростирола **1** с этил изоцианоацетатом. Мы обнаружили, что трифторметансульфоновая кислота (TfOH) является высокоэффективным катализатором, обеспечивающим высокие выходы реакции вплоть до количественных. Показан большой синтетический потенциал данного превращения с широким кругом пирролов **2** и кетонов.

**Схема 1.** Получение фторированных мезо-дизамещённых дипиррометанов**Литература**

1. Gryko D.T., Gryko D. and Lee C.H. 5-Substituted dipyrroles: synthesis and reactivity // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 3780-3789.
2. Nascimento B. F. O., Lopes S. M. M., Pineiro M. and Pinho e Melo T. M. V. D. Current Advances in the Synthesis of Valuable Dipyrromethane Scaffolds: Classic and New Methods // Molecules 2019. Vol. 24. 4348.
3. Sadimenko A. Organometallic Chemistry of Five-Membered Heterocycles. 1<sup>st</sup> edition: Elsevier, 2020, 792 p.
4. Muwal P. K., Nayal A., Jaiswal M. K., Pandey P. S. A dipyrromethane based receptor as a dual colorimetric sensor for F<sup>-</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 29-32.
5. Ghosh S., Baildya N., Goswami K. and Ghosh K. Dipyrromethane-Based Receptor for Fluorometric Sensing of Hydrogenpyrophosphate // ChemistrySelect. 2021. Vol. 6. P. 8932–8937.
6. Inoue M., Sumii Y. and Shibata N. Contribution of Organofluorine Compounds to Pharmaceuticals // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 10633–10640.
7. Jeschke P. The unique role of fluorine in the design of active ingredients for modern crop protection // ChemBioChem. 2004. Vol. 5. P. 570–589.



## Оксид графена в синтезе замещенных 2-аминотетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилов и хромено[2,3-d]пиримидин-4-онов

Кулиева В.Р.<sup>1</sup>, Брудник С.В.<sup>2</sup>

Студент, 4 год обучения

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

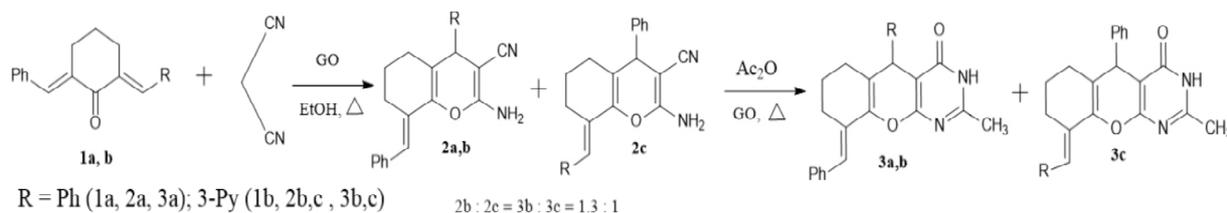
<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

E-mail: [kulieva.violetta.2001@mail.ru](mailto:kulieva.violetta.2001@mail.ru)

2-Аминохромен-3-карбонитрилы обладают ценными практически полезными свойствами (применяются в производстве фармакологических средств, косметике, используются в качестве фотоактивных материалов) и являются платформой для построения на их основе гетероциклических систем, что предопределяет разработку новых подходов к синтезу и изучению реакций соединений указанного типа, в том числе с использованием методологии «зеленой» химии.

Ранее нами сообщалось о получении серии 4,8-С-замещенных хромен-3-карбонитрилов посредством двухкомпонентной конденсации препаративно доступных диеновых производных циклогексана с малонитрилом в условиях основного катализа (триэтиламин) [1]. В настоящей работе приводятся новые данные по использованию в этих реакциях вместо токсичного ТЭА оксида графена (GO) как «зеленого» катализатора. Применение последнего позволило значительно сократить время реакций (с 70-170 до 10 мин), повысить выходы продуктов до количественных. Катализатор удалялся через нейлоновую мембрану и доступен для повторного использования. Можно полагать, что сочетание различных активных центров на поверхности катализатора создает синергетический эффект и способствует активации как субстрата, так и реагента.

Использование GO оказалось успешным и при аннелировании пиримидинового фрагмента к полученным 2-аминохромен-3-карбонитрилам, что позволило исключить из классического варианта синтеза (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ac<sub>2</sub>O) агрессивный катализатор и сократить время образования продуктов – хромено[2,3-d]пиримидинов **3a-c**.



Среди синтезированных веществ, содержащих фармакофорные фрагменты и группы, выделены соединения, обладающие цитотоксической активностью относительно раковой клеточной линии HeLa, приближающейся к препарату сравнения [2]. Региоизомерные аминохроменкарбонитрилы **2b,c**, полученные на основе субстрата **1b** с различными терминальными заместителями предварительно разделены посредством колоночной хроматографии.

### Литература

1. Никулин А.В., Скляр А.Е. / Синтез и строение замещенных гексагидрохромен[2,3-d]пиримидин-4-онов // Ломоносов-2021: Материалы XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Севастополь, 21–23 апреля 2021 года. Секция «Химия». С. 667
2. Никулин А.В., Кулиева В.Р., Бурыгин Г.Л., Кривенько А.П. Исследование цитотоксической активности новых соединений ряда 2-аминохромен-3-карбонитрилов // Фундаментальная и прикладная медицина: Материалы Всероссийской конференции молодых ученых. Саратов, 29-30 ноября 2022 г. С. 102.

## Аминирование по Чану-Ламу в синтезе N,N'-диарилпроизводных диаминов и оксадиаминов

Кулюхина Д.С., Малышева А.С., Якушев А.А., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [kuliukhinadaria03@gmail.com](mailto:kuliukhinadaria03@gmail.com)

Одним из ключевых процессов в синтезе разнообразных биологически активных соединений, а также молекулярных сенсоров, является образование связи C(sp<sup>2</sup>)-N. Для создания такой связи, помимо хорошо изученных Pd(0)-катализируемое аминирования арилгалогенидов (реакция Бухвальда-Хартвига), каталитического аминирования с использованием менее дорогого катализатора Cu(I), выделяют также аминирование арилборных кислот, катализируемое солями Cu(II) (реакция Чана-Лама) [1]. Ранее нами были подробно исследованы Pd(0)- и Cu(I)-катализируемые реакции синтеза N,N'-ди(гетеро)арильных производных различных диаминов, оксадиаминов и полиаминов, интересных с точки зрения их координации. по отношению к катионам металлов и возможность их применения в качестве флуоресцентных детекторов при условии введения в их структуру флуорофорных групп посредством вышеперечисленных реакций. В настоящем исследовании мы сосредоточились на применении реакции Чана-Лама для синтеза различных N,N'-диарилпроизводных диаминов и оксадиаминов, поскольку в данной реакции имеется ряд преимуществ, таких как проведение реакции при комнатной температуре, с использованием очень дешевой соли Cu(II), отсутствие дорогостоящих лигандов, а также более короткое время протекания реакции. Были подобраны оптимальные условия синтеза: ДБУ в соответствующем избытке (3-4 экв.) вместе с определенным избытком (2.5-4 экв.) п-толилбороновой кислоты, MeCN в качестве растворителя. Данная реакция была использована и для N-арилрования адамантансодержащих аминов и диаминов. (Схема 2).

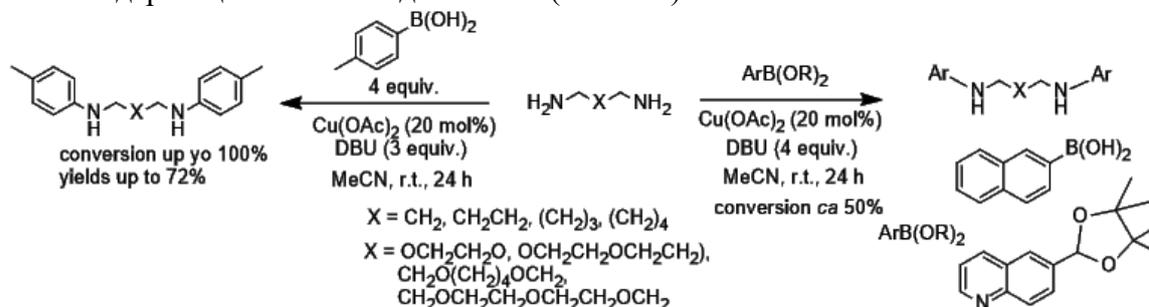


Схема 1. Синтез N,N'-диарилпроизводных диаминов и оксадиаминов

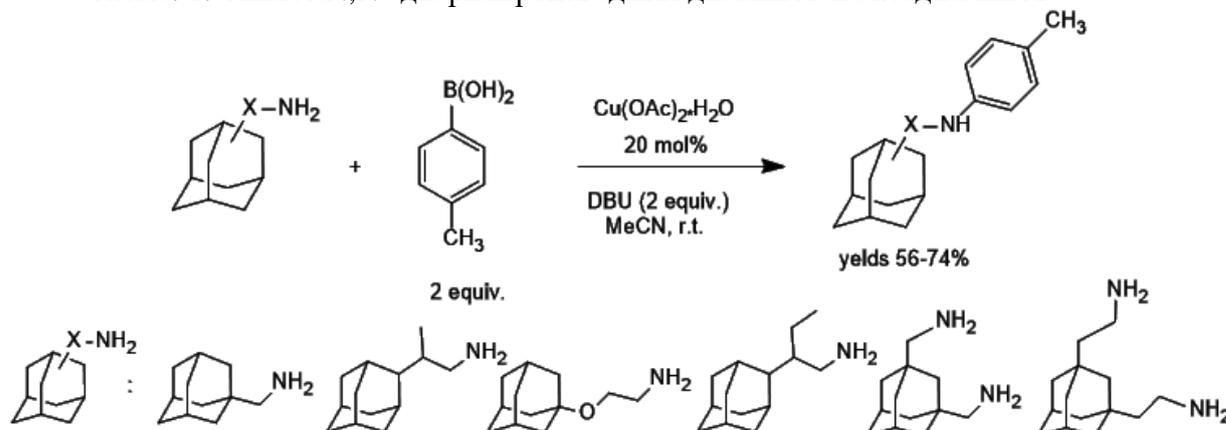


Схема 2. Синтез N-арилпроизводных адамантансодержащих аминов.

### Литература

1. Beletskaya, I.P.; Averin, A.D. // *Russ. Chem. Rev.*, 2021, 90, 1359.



## Синтез сульфобетаиновых производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена и их взаимодействие с сывороточным альбумином человека в различных условиях

Кунафина А.Ф., Якимова Л.С., Падня П.Л., Стойков И.И.

Инженер-проектировщик

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [ais.kunaf@yandex.ru](mailto:ais.kunaf@yandex.ru)

Сульфобетаины, которые содержат как положительные, так и отрицательные ионные центры, при этом оставаясь нейтральными молекулами, проявляют уникальные свойства, благодаря которым они находят широкий спектр применений в различных сферах жизни. По своей природе бетаины на основе тиакаликс[4]аренов проявляют низкую токсичность. Как правило они хорошо растворимы в воде, не опасны для кожи и глаз человека и имеют хорошие пенообразующие свойства, что вызывает огромный интерес исследователей по всему миру. Тетразамещенные сульфобетаиновыми фрагментами производные тиакаликс[4]арена в работе использовались как синтетические молекулы для увеличения стабильности белковых препаратов. В качестве модельного белка был выбран сывороточный альбумин человека (ЧСА).

ЧСА часто используют в биофизических и биохимических исследованиях, поскольку хорошо известна первичная структура белка, и белок играет важную роль в связывании многих категорий биологически значимых молекул. В данной работе представлены результаты взаимодействия ЧСА с сульфобетаиновыми поверхностно-активными веществами.

В рамках данной работы были синтезированы тетразамещенные водорастворимые производные *n*-трет-бутилтиакаликса[4]арена в конформациях *конус* и *частичный конус*, содержащие сульфобетаиновые фрагменты с хорошими выходами. Синтезированные макроциклы были протестированы на способность стабилизировать мономерную форму ЧСА, которая является наиболее терапевтически активной, при различных температурах среды методом динамического рассеяния света. Было показано, что раствор ЧСА в фосфатном буфере представляет собой монодисперсную систему (PDI 0.22) с размером ассоциатов  $6.8 \pm 0.2$  нм при 25 °С. При повышении температуры до 37 °С наблюдалось увеличение размеров ассоциатов до  $8.8 \pm 0.1$  нм при этом сохраняется низкая полидисперсность системы. Синтезированные соединения в фосфатном буфере представляют собой полидисперсные коллоидные системы с PDI > 0.70 во всем диапазоне изученных концентраций (от  $1 \times 10^{-6}$  М до  $1 \times 10^{-4}$  М).

Так как при 37°С многие терапевтические белки склонны к агрегации, что может вызывать нежелательные иммунные реакции, мы изучили стабильность белковых ассоциатов синтезированных макроциклов с ЧСА при 37°С, температуре, близкой к температуре человеческого тела. С помощью ДРС было показано, что при повышении температуры с 25°С до 37°С гидродинамический радиус и полидисперсность системы макроцикла в конформации *частичного конуса* с ЧСА при концентрациях макроцикла  $1 \times 10^{-4}$  М остаются практически неизменными. Эти данные позволяют предположить, что белок сохраняет свою первоначальную конформацию, а макроцикл способен играть роль стабилизирующего агента для сывороточных альбуминов, что необходимо для устойчивой доставки белка.

Также было обнаружено, что синтезированный макроцикл в конформации *конус* неэффективен для стабилизации альбумина. Очевидно, что образование различных типов ассоциатов, от структуры которых обусловлена эффективность стабилизации белка, зависит от стереоизомерной формы макроциклической платформы и пространственного расположения функциональных групп.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.



**Полиокса- и полиазамакроциклические соединения на основе  
2,3-дифенил-6,7-диаминохиноксалина: синтез и сенсорные свойства**  
*Курашов И.А., Харламова А.Д., Абель А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: igor.kurashov@chemistry.msu.ru*

Флуоресцентные хемосенсоры и детекторы широко применяются для определения ионов и малых молекул в различных объектах, так как обеспечивают высокую чувствительность и селективность [1]. Разработка методов синтеза таких соединений является актуальной задачей. Создание детекторов, содержащих аминоксиноксалиновый фрагмент в качестве флуорофора, является перспективным направлением в данной области, так как аминоксиноксалины обладают устойчивой флуоресценцией в видимой области спектра.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения реакций Pd-катализируемого аминирования 6,7-дибром-2,3-дифенилхиноксалина для синтеза различных полиокса- и полиазамакроциклов, аннелированных с 2,3-дифенил-6,7-диаминохиноксалином (Схема 1).

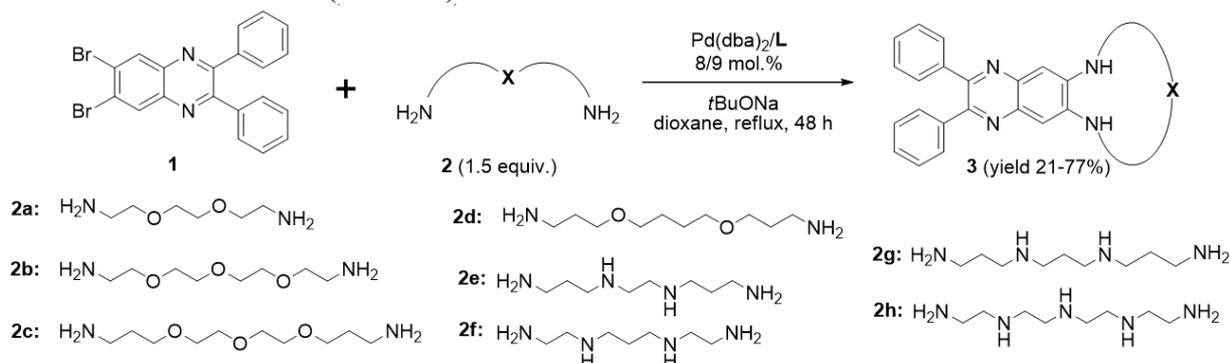


Схема 1. Pd-катализируемый синтез макроциклов на основе 6,7-диаминохиноксалина

Найдены каталитические условия для получения полиоксадиаза- и полиазамакроциклов, отличающихся числом донорных атомов, размером и конформационной гибкостью цикла, с хорошими выходами (до 77%).

Свойства полученных лигандов в растворе исследовались методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Показано, что данные соединения обладают ярко выраженной люминесценцией. В апротонных растворителях синтезированные макроциклы обладают высокими квантовыми выходами люминесценции (до 70%) с максимумами эмиссии в синей области спектра. При переходе к протонным средам квантовые выходы сохраняются (до 64%), а максимум эмиссии смещается в зеленую область спектра.

На примере катионов меди(II) исследовано влияние структуры лиганда на состав образующихся комплексов и их устойчивость. Изучено протонирование некоторых макроциклов в водной среде. Показано, что интервал pH-перехода и спектральный отклик зависят от строения макроциклического рецепторного фрагмента. Значительные изменения поглощения и эмиссии макроциклов при различных значениях pH, заметные невооруженным глазом, позволяют рассматривать их в качестве биканальных pH-индикаторов, работающих в водных средах.

### Литература

1. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 170-192.



## Координационные металл-органические и водородно-связанные каркасные полимеры на основе функционализированных циклосилоксанов

Кутумов С.П., Арзуманян А.В.

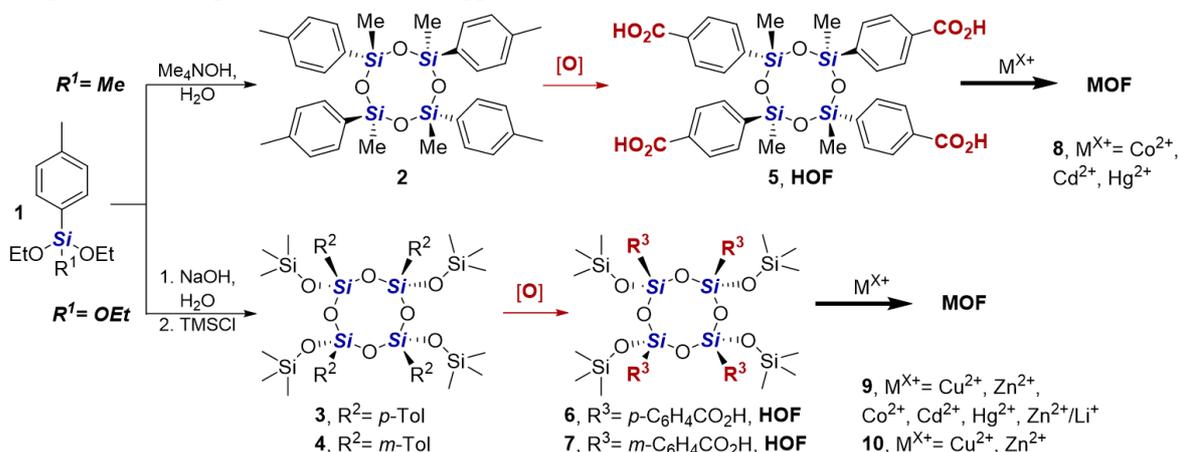
Аспирант, 4 год обучения

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

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

В последние годы объектом интенсивных исследований в области пористых материалов стали аналоги цеолитов на основе органических соединений – водородно-связанные каркасные полимеры (HOF-ы – Hydrogen-bonded Organic Framework) и координационные металл-органические каркасные полимеры (MOF-ы – Metal Organic Framework). Ключевыми особенностями данных материалов являются потенциально высокая удельная поверхность и возможность настройки их свойств, исходя из структуры строительных блоков – лигандов и металлических узлов. С помощью правильного выбора этих блоков можно изменять и совершенствовать свойства данных материалов. Одним из возможных путей является применение кремнийорганических строительных блоков как для получения HOF-ов, так и MOF-ов.

Целью настоящего исследования являлась разработка общих подходов к синтезу циклических термостойких амфифильных силоксан-содержащих строительных блоков с получением HOF-ов и MOF-ов. Так, стереорегулярность толил-содержащих циклических силоксанов **2** и **3,4** была задана выбором условий [1, 2] для гидролитической конденсации алкоксисиланов **1** (Схема 1). Функционализация циклов **2-4** путём аэробного окисления [3] позволила получить карбоксифенил-содержащие функциональные производные **5-7**. Последние в относительно мягких реакционных условиях (25 °С, 1 атм.) образуют HOF-ы и MOF-ы на основе переходных металлов **8-10** (Схема 1). Была исследована термическая и сольволитическая (в том числе в присутствии ряда азотсодержащих оснований) стабильность полученных MOF-ов. Кристаллические структуры полученных соединений были установлены методом монокристаллической рентгеновской дифракции.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-10172-П.

### Литература

- Goncharova I. K. et al. The selective synthesis of di- and cyclosiloxanes bearing several hidden p-tolyl-functionalities // J. Organomet. Chem. 2022. Vol. 978. P. 122482.
- Anisimov A. A. et al. Sodium cis-tetratolylcyclotetrasiloxanolate and cis-tritolylcyclotrisiloxanolate: Synthesis, structure and their mutual transformations // J. Organomet. Chem. 2016. Vol. 823. P. 103-111.
- Goncharova I. K. et al. Aerobic Co-/N-hydroxysuccinimide-catalyzed oxidation of p-tolylsiloxanes to p-carboxyphenylsiloxanes: synthesis of functionalized siloxanes as promising building blocks for siloxane-based materials // J. Am Chem. Soc. 2019. Vol. 141. №. 5. P. 2143-2151.





## Синтез и спектральные свойства водорастворимого несимметричного порфирина, содержащего остаток бензтиазола

Лебедев М.А.

Аспирант

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
факультет органической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: mishaell1993@ya.ru

Модификация порфириновых соединений позволяет существенно расширить область их потенциального применения. Для решения ряда биомедицинских задач, связанных с визуализацией, фотодинамической активностью, фотоинактивацией бактерий и вирусов необходима водорастворимость порфирина и соблюдение гидрофобно/гидрофильного баланса, обеспечивающего требуемую локализацию макрогетероциклического соединения в био- субстрате [1,2].

Целью данной работы являлся синтез и исследование спектральных свойств водорастворимого несимметричного порфирина, содержащего в одной молекуле три сульфобензильных фрагмента, обеспечивающих растворимость порфиринового МГЦ в биологических средах и остаток бензтиазола для обеспечения гидрофобно-гидрофильного баланса.

Исходный несимметричный 5-(4'-бромфенил)-10,15,20-трифенилпорфин был получен «смешанно-альдегидной» конденсацией бензальдегида и 4-бромбензальдегида с пирролом. Образующаяся смесь порфиринов была разделена с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия. Выход 23%. Полученный бромзамещенный порфирин переведен в цинковый комплекс. Выход 98%. Далее по разработанным нами методикам было проведено палладий катализируемое сочетание цинкового комплекса бромзамещенного порфирина с бензтиазолом [3]. Очистку порфирина проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (L60). Выход составил 75 %. Чистота и индивидуальность 5-[4'-(1'',3''-бензотиазол-2''-ил)фенил]-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфина подтверждена методами ТСХ, <sup>1</sup>H ЯМР, MALDI-TOF.

Проанализировано состояние синтезированного порфирина в водных средах, в том числе близких к физиологическим. Установлено, что порфирин проявляет высокую протоноакцепторную способность и формирует устойчивые ассоциаты из протонированных форм порфирина. Величина рКа порфирина составила 3,5. В нейтральных и подкисленных растворах изученного порфирина реализуются два равновесия: порфирин·2H<sup>+</sup> ↔ порфирин + 2H<sup>+</sup> (1) и (порфирин·2H<sup>+</sup>)<sub>n</sub> ↔ n(порфирин·2H<sup>+</sup>) (2). Положение равновесий (1) и (2) определяет вид электронного спектра поглощения порфирина.

Работа выполнена под руководством д.х.н. С. А. Сырбу и к.х.н. А. Н. Киселева, при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140.

### Литература

1. Xing P., Zhao Y. Multifunctional nanoparticles self-assembled from small organic building blocks for biomedicine //Advanced Materials. 2016, Т. 28, №. 34. p. 7304-7339.
2. Lebedeva N. S., Koifman O. I. Supramolecular Systems Based on Macrocyclic Compounds with Proteins: Application Prospects //Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2022, Т. 48, №. 1. p. 1-26.
3. Kiselev A. N. et al. Functionalization of Porphyrins Using Metal-Catalyzed C–H Activation //Inorganics. 2022, Т. 10, №. 5, P. 63.



## Бис(каликс[4]арены) с fotocувствительными стильбеновыми или азобензольными линкерами

Лентин И.И., Вацура И.М.

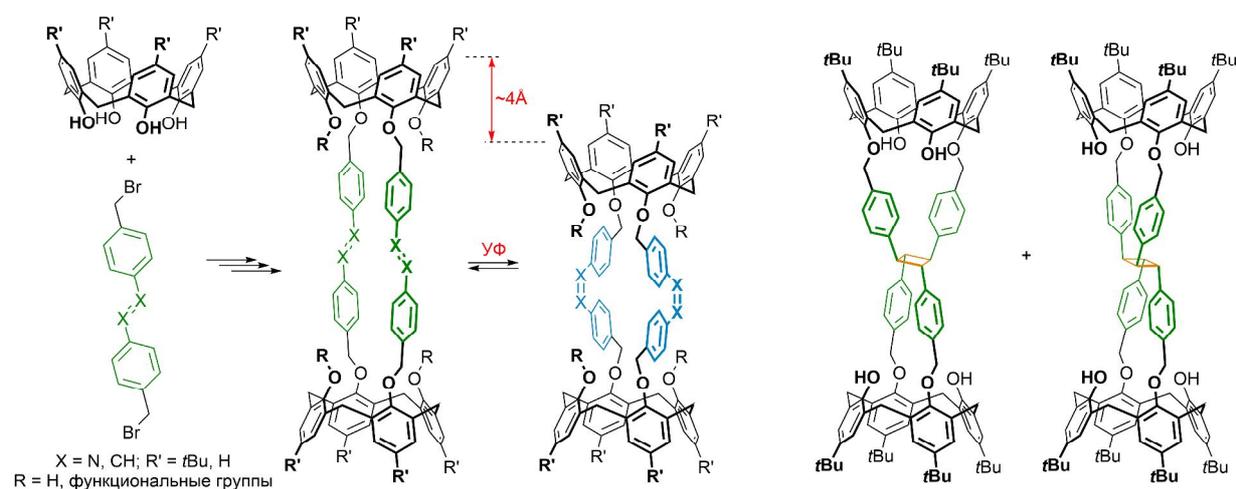
Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [ivan.lentin@chemistry.msu.ru](mailto:ivan.lentin@chemistry.msu.ru)

Ковалентное связывание нескольких каликсаренов в олигомакроциклические ансамбли позволяет получать соединения, уникальные рецепторные свойства которых определяются строением как исходных макроциклов, так и используемых для связывания линкеров. Использование линкеров, структурой которых можно управлять действием внешнего стимула, например, света, в свою очередь открывает доступ к созданию структур, размеры и уникальные свойства которых могут быть обратимо изменены контролируемым образом.

В настоящей работе синтезированы олигомакроциклические каликсареновые каркасы нового типа, в которых два каликсареновых ядра связаны в дистальных положениях нижнего обода парами *транс*-стильбеновых или *транс*-азобензольных «линкеров». В качестве ключевой стадии синтеза использовано селективное алкилирование каликс[4]аренов бифункциональными бромметил-производными стильбена и азобензола.



Для всех соединений продемонстрировано протекание при их облучении мягким УФ-светом последовательной *Z/E*-изомеризации, термически обратимой в случае азобензольных бис(каликсаренов). Показано, что изомеризация стильбеновых бис(каликсаренов) сопровождается необратимым образованием полимерных продуктов побочных реакций, содержание которых удалось существенно снизить при проведении фотоизомеризации в присутствии триплетных сенсбилизаторов. Согласно данным РСА и квантово-химических расчетов, фотоизомеризация приводит к уменьшению длины молекул на  $\sim 4 \text{ \AA}$ , а также к существенному изменению окружения полости, образованной каликсареновыми ядрами и линкерами. Наконец, при облучении стильбенового тетрала предпочтительной оказалась реакция внутримолекулярного [2+2]-циклоприсоединения с образованием смеси изомерных циклобутанов в.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00584.



**Арилзамещенные карбаматы и мочевины в качестве агрохимических средств  
для повышения урожайности пшеницы**

**Лифинцева А.А., Калистратова А.В., Иванова М.С., Быстрова Н.А., Ощепков М.С.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,  
Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия*

*E-mail: nlifintseva1406@gmail.com*

Арилзамещенные карбаматы и мочевины являются значимыми биологически активными соединениями [1]. Производные этих классов соединений, имеющие в своей структуре модифицированные имидазолидиноновые фрагменты, ранее были синтезированы (схема 1) и изучены на наличие антипролиферативных и цитотоксичных свойств [2].

Нами было проведено исследование фитоактивности (2-оксоимидазолидин-1-ил)этиларилкарбаматов и мочевины в лабораторных и полевых испытаниях и показано их влияние на рост и развитие семян пшеницы (*Triticum aestivum* L.).



Условия и реагенты: I, Et<sub>3</sub>N, MeCN, комнатная температура, 24 ч (для карбаматов);  
II, Et<sub>3</sub>N, толуол, 5°C, 24 ч (для мочевины).

Схема 1. Синтез производных EDU

Для всех тестируемых веществ были получены и проанализированы показатели потенциала прорастания семян, всхожести и относительного содержания воды. Соединения показали высокую рострегулирующую активность на семенах пшеницы в лабораторном эксперименте и в полевых испытаниях по сравнению с типичными стандартами, такими как хлорхолинхлорид и тидиазурон. Использование производных EDU способствовало увеличению количества продуктивных стеблей и массе зерна, по сравнению с контрольным вариантом. Наблюдалось положительное влияние на засухоустойчивость даже при концентрациях данных веществ 10<sup>-5</sup> М.

Результаты исследования показали, что применение изучаемых соединений способствовало увеличению урожайности и улучшению качества зерна яровой пшеницы.

Таким образом, были синтезированы цитокининподобные арилзамещенные карбаматы и мочевины, имеющие фрагмент имидазолидин-2-она в своей структуре. Новые соединения могут быть использованы для повышения устойчивости растений пшеницы (*Triticum aestivum* L.) к негативным факторам окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10076.

### Литература:

1. Kalistratova A. V. et al. Synthesis of new compounds in the series of aryl-substituted ureas with cytotoxic and antioxidant activity // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30, № 2. P. 153–155.
2. Oshchepkov M. et al. Anti-Proliferative and Cytoprotective Activity of Aryl Carbamate and Aryl Urea Derivatives with Alkyl Groups and Chlorine as Substituents // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 11.



**Новые биядерные комплексы Pt(II) – синтез и противоопухолевая активность****Лихачев И.А., Павлова А.С., Подругина Т.А.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [likhachev.ilya.andreevich@gmail.com](mailto:likhachev.ilya.andreevich@gmail.com)

На сегодняшний день препараты платины занимают одно из важнейших мест в терапии онкологических заболеваний. Однако, несмотря на широкое клиническое применение цисплатина и его аналогов, их использование имеет ряд серьезных недостатков, к которым в первую очередь относят высокую нефро- и гепатотоксичность, а также формирование у опухолевых клеток резистентности к данным препаратам. По этим причинам разработка новых терапевтических соединений платины на сегодняшний день является актуальной задачей.

Перспективным направлением решения этих проблем является введение двух и более атомов платины в одну молекулу, т. е. создание полиядерных комплексов. Структурный дизайн таких соединений включает два подхода: использование в качестве линкера азотсодержащего лиганда-носителя либо лиганда-уходящей группы. Было показано [1], что би- и полиядерные соединения платины на основе линкерного азотсодержащего лиганда могут существенно превосходить клинически одобренный цисплатин по антипролиферативной активности, которая сохраняется в том числе в отношении резистентных к платине клеточных линий рака. Биядерные комплексы платины на основе линкера-уходящей группы – перспективные средства тераностики и комбинированной терапии онкологических заболеваний [2].

В данной работе реализованы оба синтетических подхода на примере серии новых биядерных комплексов Pt(II) на основе ковалентно связанных молекул гистамина в качестве азотсодержащего лиганда-носителя (схема 1, А) и серии комплексов Pt(II) с N-замещенными пиразолами и пиромеллитовой кислотой в качестве линкера-уходящей группы. Для полученных соединений была оценена противоопухолевая активность; в частности, для биядерных комплексов с производным гистамина выявлено существенное увеличение цитотоксичности по сравнению с их моноядерными аналогами.

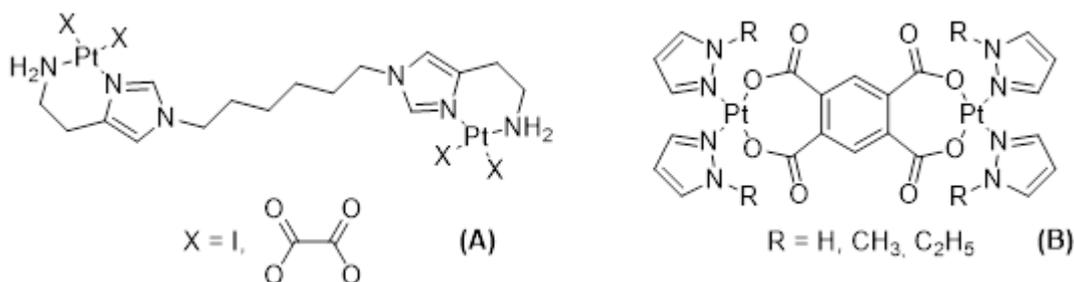


Схема 1. Структуры синтезированных биядерных комплексов Pt(II)

**Литература**

1. Erica J. Peterson, Vijay R. Menon, Laura Gatti, Ralph Kipping, Dilhara Dewasinghe, Paola Pegero, Lawrence F. Povirk, and Nicholas P. Farrel. Nucleolar Targeting by Platinum: p53-Independent Apoptosis Follows rRNA Inhibition, Cell-Cycle Arrest, and DNA Compaction // *Mol. Pharmaceutics* 2015. Vol. 12. P. 287 – 297.
2. Vanitha Ramu, Srishti Gautam, Paturu Kondaiah, and Akhil R. Chakravarty. Diplatinum(II) Catecholate of Photoactive Boron-Dipyrrromethene for Lysosome-Targeted Photodynamic Therapy in Red Light // *Inorg. Chem.* 2019, Vol. 58, № 14, P. 9067 – 9075.



## Синтез водорастворимого производного этеркаина для управляемой светом местной анестезии

Лихобабина Д.А.<sup>1</sup>, Ноев А.Н.<sup>1,2</sup>, Суворов Н.В.<sup>1</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>МНИОИ им. П.А.Герцена - филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, Москва, Россия

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

Местные анестетики являются широко используемым классом препаратов, однако они обладают рядом побочных эффектов, самыми тяжёлыми из которых являются потеря дыхания и остановка сердца. Одним из способов снижения количества побочных эффектов является применение подходов фотофармакологии в местной анестезии. Этеркаин является перспективным анестетиком для управляемой светом местной анестезии, показавшим свою эффективность в ходе исследований *in vivo* [1]. Одним из лимитирующих факторов его применения является его плохая растворимость в воде и необходимость использования мицелл. Добиться улучшения водорастворимости можно путём введения полярных незаряженных и заряженных групп.

Целью данной работы было получение водорастворимого производного этеркаина с карбоксильной группой, которое обладало бы свойствами местной анестезии и водорастворимости.

Синтез проводился путём диазотирования 4-аминобензойной кислоты и азосочетания с фенолом с последующим алкилированием продукта гидрохлоридом *N*-(2-хлорэтил)-морфолина. Ввиду сложности селективного алкилирования гидроксильной группы в присутствии карбоксильного фрагмента, было решено получать ди-*N*-(этокси)-морфолин-производное с последующим гидролизом сложного эфира. Конечно, а также все промежуточные соединения были охарактеризованы методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии ЯМР, а также методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

Исследование биологической активности полученного производного на модели поверхностной анестезии *in vivo* показали наличие местноанестетической активности, сопоставимое по силе с исходным этеркаином (Табл. 1). Биологическая активность в присутствии УФ-облучения в настоящее время исследуется.

Таблица 1. Результаты исследования местноанестетической активности 4'-карбоксии-этеркаина *in vivo*

Исследуемое вещество	Индекс Ренье (min – 13, max – 1300)	
	Без УФ	УФ (λ = 395 nm)
4% Kolliphor ELP	13	13
Лидокаин 2%	451±40 (n=8)	469±37 (n=8)
Этеркаин (0.6% раствор в 4% Kolliphor® ELP)	232±50 (n=8)	22±3 (n=8)
Этеркаин-4'-карбоксилат (0.6% раствор в воде)	211±19 (n=8)	не исследовалось

Таким образом, в ходе работы было синтезировано 4'-карбоксии производное этеркаина, были проведены исследования его биологической активности *in vivo*. Полученные результаты демонстрируют актуальность получения новых производных этеркаина с улучшенными физико-химическими и биологическими свойствами.

### Литература

1. Noev, A. *et al.* A Novel Photoswitchable Azobenzene-Containing Local Anesthetic Ethercaine with Light-Controlled Biological Activity In Vivo //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23. – №. 10. – С. 5352



## Синтез N(O)-функционализованных фосфонатов

Лобова А.М.<sup>1</sup>, Сонин Н.О.<sup>1</sup>, Егорова А.В.<sup>1,2</sup>, Пилип А.Г.<sup>2</sup>, Маньшина А.А.<sup>3</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), Санкт-Петербург, Россия.<sup>2</sup> Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр (ФИЦ РАН), Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [anlbv9500@mail.ru](mailto:anlbv9500@mail.ru)

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.

В данной работе нами реализован синтез дихлорангидрида 2-фенил-2-хлорэтилфосфоновой кислоты **1** с последующим селективным синтезом на его основе **2 a-f** диалкил[(Z)-2-хлор-2-фенилэтил]фосфонатов и (Z)-(2-хлоро-2-фенилвинил)(диамин)фосфин оксидов **3 a-e** по модифицированной методике, что представлено на рисунке 1.

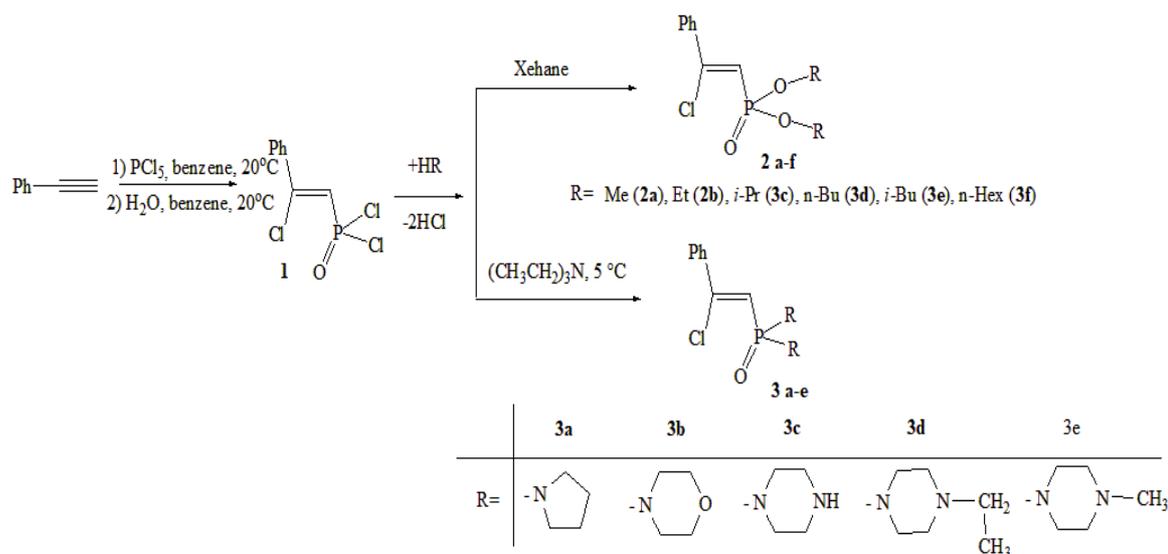


Рис. 1. Синтез N(O)-функционализованных фосфонатов

Химический сдвиг фосфора для соединений серии **2 a-f** находится в области +10 ÷13 м.д. в то время, как сигнал фосфора группы **3 a-e** находится в области +15 ÷17 м.д. Следует отметить, что реакция протекает с образованием Z-изомера. Так, в спектре <sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H NOESY соединения **2 e**, существует ядерный эффект Оверхаузера между орто-протон ароматического кольца и фрагментом =CH. Для E-изомера такой эффект невозможен.

Строение полученных соединений **2 a-f** и **3 a-e** было подтверждено методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P спектроскопии с привлечением двумерных гетероядерных (НМҚС, НМВС) экспериментов, ИК-Фурье спектроскопией и масс-спектрометрией.

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

**Рутениевые катализаторы, содержащие два шестичленных хелатных цикла:  
получение и исследование строения  
Логвиненко Н.А.**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Российский университет дружбы народов,*

*Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: [n.a.log291003@gmail.com](mailto:n.a.log291003@gmail.com)*

Представленная работа является продолжением исследования в области получения и исследования строения и свойств катализаторов типа Ховейды-Груббса с шестичленным хелатным циклом [1-3].

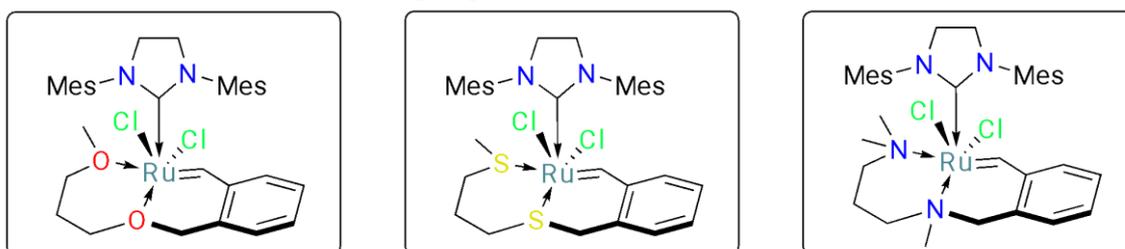


Схема 1. Полученные дикоординированные рутениевые катализаторы

Вторая координация с атомом рутения благополучно сказывается на устойчивости комплексов, а введение дополнительного гетероатома позволяет создать больше сайтов для стерических модификаций, которые будут оказывать влияние на каталитическую активность [2].

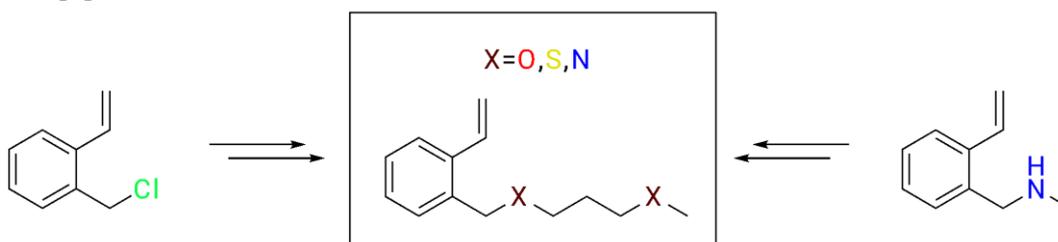


Схема 2. Синтез исходных стиролов

Путем последовательных превращений были получены бензилиденные лиганды исходя из 2-винилбензилхлорида и N-метил-2-винилбензиламина, а на основе полученных лигандов был осуществлен синтез новых рутениевых катализаторов из доступных инденилиденных комплексов.

### Литература

1. Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchkov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. Influence of Substituents in a Six-Membered Chelate Ring of HG-Type Complexes Containing an N→Ru Bond on Their Stability and Catalytic Activity // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 1188.
2. Polyanskii, K. B.; Alekseeva, K. A.; Raspertov, P. V.; Kumandin, P. A.; Nikitina, E. V.; Gurbanov, A. V.; Zubkov, F. I. Hoveyda–Grubbs Catalysts with an N→Ru Coordinate Bond in a Six-Membered Ring. Synthesis of Stable, Industrially Scalable, Highly Efficient Ruthenium Metathesis Catalysts and 2-Vinylbenzylamine Ligands as Their Precursors. *Beilstein J. Org. Chem.* 2019, 15, 769–779.
3. Gawin, R.; Makal, A.; Woźniak, K.; Mauduit, M.; Grela, K. A. Dormant Ruthenium Catalyst Bearing a Chelating Carboxylate Ligand: In Situ Activation and Application in Metathesis Reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7206–7209.

**Каталитические системы на основе 1,3,2-диазафосфолидинов с периферийными тиоэфирными фрагментами**  
**Луканьков А.И., Трунина В.М.**

Студент, 2 курс бакалавриата

РГУ имени С.А. Есенина, институт естественных наук, г. Рязань, Россия

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

На основе 1,3,2-диазафосфолидинов, содержащих периферийные тиоэфирные группы, получены разнообразные катионные и нейтральные аллильные комплексы Pd(II), в которых соответствующие фосфорсодержащие лиганды демонстрируют *P*-монодентатное, либо *P,S*-мостиковое координационное поведение.

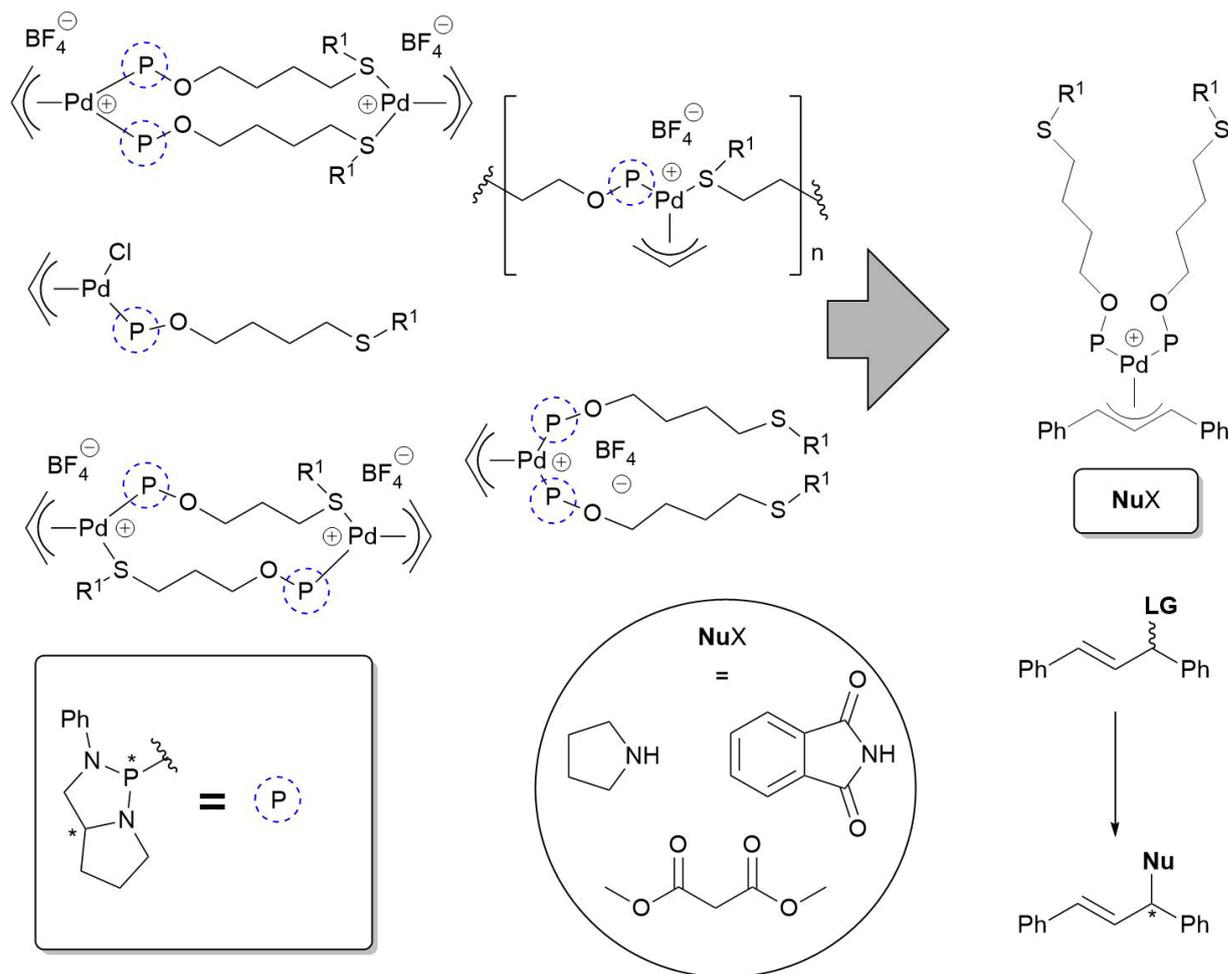


Схема 1. Каталитические системы на основе 1,3,2-диазафосфолидинов

Полученные палладиевые комплексы были использованы в реакциях Pd-катализируемого асимметричного аллилирования. Результаты катализа указывают на образование каталитических интермедиатов общего типа для всех групп комплексов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

**Литература**

1. Formation of Allylpalladium Complexes and Asymmetric Allylation Involving Modular Bridging Diamidophosphite-Sulfides Based on 1,4-Thioether Alcohols / Chuchelkin I. V. [et al.] // *Organometallics*. 2021. №40. P. 3645-3658.

**Реакция [3+2]-циклоприсоединения нитронатов к аринам как новый метод получения N-O гетероциклов**Лукоянов А.А.,<sup>1</sup> Таболин А.А.,<sup>1</sup> Сухоруков А.Ю.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 47<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, 9E-mail: [al-al-lukoyanov@yandex.ru](mailto:al-al-lukoyanov@yandex.ru)

Циклические нитронаты применяются в качестве удобных промежуточных соединений в стереоселективном синтезе различных сложных природных соединений. Являясь 1,3-диполями, циклические нитронаты могут вступать в реакции циклоприсоединения с различными дипольофилами, такими как активированные алкены, алкины, донорно-акцепторные циклопропаны и др., приводя к стереохимически сложным нитрозоацеталам или продуктам их перегруппировки. Нами впервые была проведена неизвестная ранее в литературе реакция сочетания нитронатов с *in situ* генерируемыми аринами. Получен ряд новых соединений с хорошими и высокими выходами. [1]

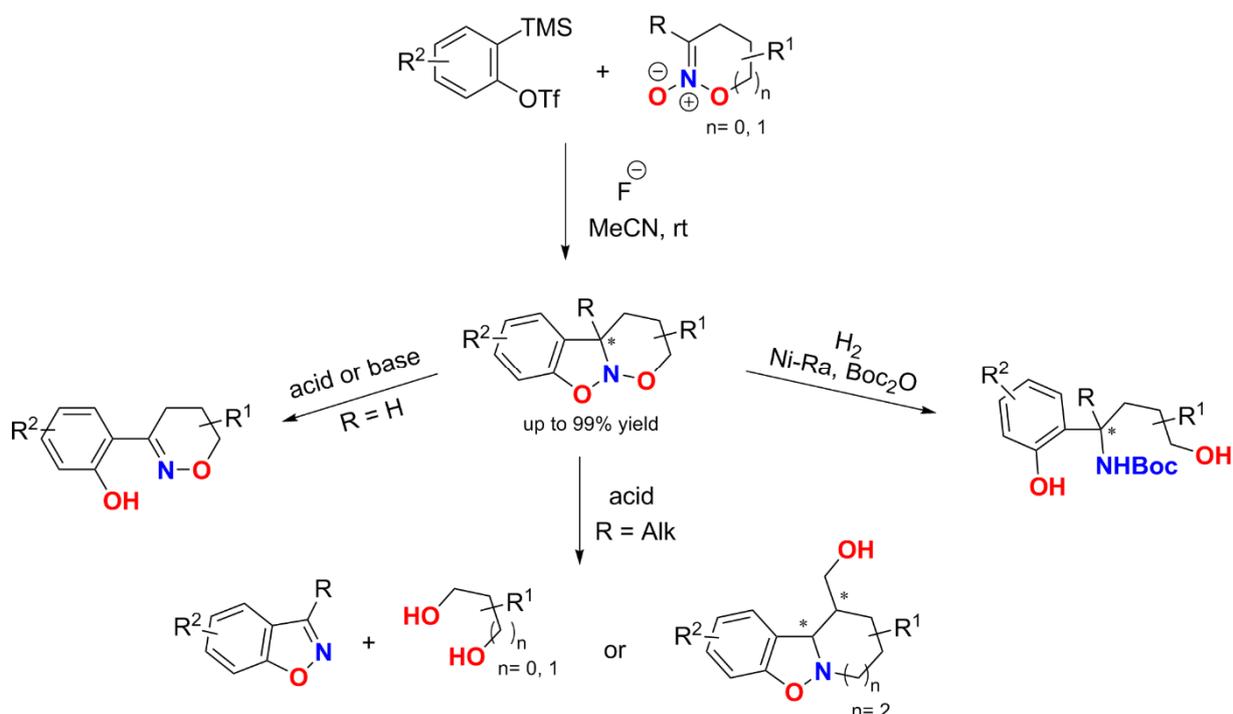


Схема 1. [3+2]-циклоприсоединения нитронатов с аринами и последующие превращения

Для полученных соединений показана особенность селективного расщепления одной из связей N-O в кислых или основных условиях, а также продемонстрирована возможность восстановительного расщепления обеих N-O связей продукта с образованием аминспиртов – ценных полупродуктов в синтезе фармакофорных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10011).

**Литература**

1. Lukoyanov, A. A., Tabolin, A. A., Nelyubina, Y. V., Ioffe, S. L., & Sukhorukov, A. Yu. Deoxygenative Arylation of 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazine-N-oxides with Arynes// *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87. №. 10. P. 6838-6851.



## Синтез комплексов алюминия на основе лигандов SNS-типа и исследование их каталитической активности в реакциях ROP

Лыков А.В., Серова В.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [artem.lykov@chemistry.msu.ru](mailto:artem.lykov@chemistry.msu.ru)

В последнее время активно исследуются реакции полимеризации циклических сложных эфиров. Синтезированные в ходе этого процесса полимеры относятся к типу биоразлагаемых полимеров, которые уже сейчас активно применяются в медицине, в производстве экологически чистых упаковок и т.д. Получают данные материалы с помощью полимеризации с раскрытием цикла (*ring opening polymerization* - ROP). [1,2]

Важную роль в исследовании ROP играет класс соединений непереходных элементов – комплексы алюминия. Комплексы алюминия на основе лигандов, содержащих атомы серы, являются весьма перспективными для исследования в данной области.

Структура лиганда оказывает решающее влияние на активность комплексов в ROP, а, следовательно, и на свойства получаемых полимеров. Увеличение стерических затруднений обычно приводит к фиксации мономерной формы комплекса, которая проявляет более высокую активность из-за большей доступности каталитического центра для контакта с органическим мономером. Избыточная стерическая нагруженность лиганда, наоборот, может вести к понижению активности комплекса в ROP. Поэтому актуальным становится изучение влияния строения лиганда на активность комплекса и геометрию его координационного полиэдра.

Целью данной работы является получение алюминиевых комплексов на основе лигандов SNS-типа с дальнейшим исследованием их каталитической активности в ROP.

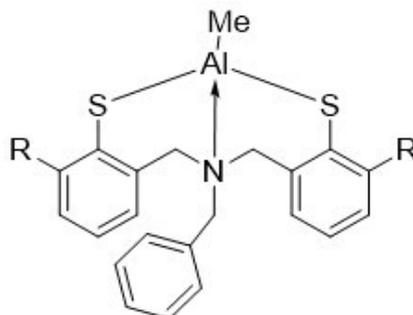


Рис 1. Комплекс алюминия на основе лигандов SNS-типа.

Нами был проведен синтез комплексов алюминия на основе лигандов SNS-типа с варьированием заместителей в ароматическом кольце. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также методом РСА.

Каталитическая активность комплексов была исследована в реакциях полимеризации с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактона, L-лактида, *rac*-лактида и др, а также в реакции сополимеризации данных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391).

### Литература

1. Asghari, F., Samiei, M., Adibkia, K., Akbarzadeh, A., and Davaran, S. Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application: a review // *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2017, №45(2), p. 185–192.
2. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., and Rosa, M. D. Trends in Food Science & Technology // *Food Sci. Technol*. 2008, №19(12), p. 634–643.



## Получение и применение новых гидроксифенил(арил)иодониевых солей и их бетаинов

Люляев А.В., Миронова И.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Томск, Россия

E-mail: [avl55@tpu.ru](mailto:avl55@tpu.ru)

Диарилиодониевые соли в настоящий момент активно исследуются из-за их высокой эффективности в реакциях арилирования, что позволяет синтезировать целевые продукты в мягких условиях и в отсутствие неэкологичных и дорогостоящих металлических катализаторов [1-3]. Также рассматриваемые соединения поливалентного иода эффективны в реакциях внутримолекулярного переноса арильной группы, образования простых диарилловых эфиров, нуклеофильного замещения и фторирования. [4-6]

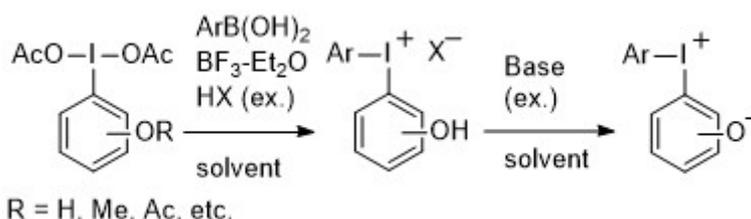


Схема 1. Синтез *m*- и *o*-гидроксифенил(арил)иодониевых солей и их бетаинов

Мы предлагаем синтез слабо изученного подкласса диарилиодониевых солей - цвиттер-ионных диарилиодониевых солей (бетаинов), которые представляют не только фундаментальный интерес для химиков, но также могут применяться в разнообразных превращениях.

Полученные бетаины могут быть использованы далее в классических для ряда превращениях с целью получения ценных продуктов и их дальнейшим использованием на нужды тонкого органического синтеза и фармацевтической промышленности. [2, 3, 5]

Также, данные соединения могут быть использованы в химии материалов в качестве аналогов металлорганических каркасов для хранения и трансфера различных веществ. [1, 6, 7]

### Литература

1. Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Hypervalent iodine reagents and green chemistry // *Curr. Org. Synth.* – 2012. – Vol. 9. – No. 2. – P. 247-272.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – No. 5. – P. 3328-3435.
3. Aradi K. et al. Diaryliodonium salts in organic syntheses: a useful compound class for novel arylation strategies // *Synlett.* – 2016. – Vol. 27. – No. 10. – P. 1456-1485.
4. Sadek O., Perrin D. M., Gras E. Unsymmetrical diaryliodonium phenyltrifluoroborate salts: Synthesis, structure and fluorination // *J. Fluorine Chem.* – 2019. – Vol. 222. – P. 68-74.
5. Chen H., Han J., Wang L. Intramolecular Aryl Migration of Diaryliodonium Salts: Access to ortho-Iodo Diaryl Ethers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – No. 38. – P. 12313-12317.
6. Peng X. et al. Recent Progress in Cyclic Aryliodonium Chemistry: Syntheses and Applications // *Chem. Rev.* – 2023.
7. Soldatova N. S. et al. Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks // *Chem. Sci.* – 2022. – Vol. 13. – No. 19. – P. 5650-5658.



**Синтез новых каликс[4]аренов, содержащих азидные, алкинильные и свободные гидроксильные группы и изучение физико-химических свойств соответствующих аминотриазолпроизводных макроциклов**

*Макаров Е.Г.<sup>1</sup>, Акйол К.И.<sup>1</sup>, Исхакова З.Э.<sup>1</sup>, Миронова Д.А.<sup>1</sup>, Билюкова И.М.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</sup>, Исламов Д.Р.<sup>1,2</sup>, Соловьёва С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>*

*Аспирант 3 года обучения*

<sup>1</sup> *ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

<sup>2</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия*

*Email: [EgGMakarov@kpfu.ru](mailto:EgGMakarov@kpfu.ru)*

Химия макроциклов является одной из активно развивающихся отраслей современной супрамолекулярной химии. Каликс[4]арены (циклические макромолекулы, состоящие из четырех фенольных фрагментов) являются важными представителями данного класса соединений. Наличие в их структуре свободных гидроксильных групп на нижнем и введение азидных или алкинильных групп на верхний обод открывает возможность получения перспективной синтетической платформы ввиду её легкой модификации любыми функциональными фрагментами.

В результате данной работы были синтезированы новые ди- и тетраалкинилсодержащие макроциклы с октильными заместителями на нижнем ободе **1** и **3**. Также была разработана методика получения тетраазид-производного каликс[4]арена **2**, содержащего свободные гидроксильные группы. На его основе с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения были получены водорастворимые каликсарен-арилтриазолы, содержащие разное количество аминогрупп (**4-5**). Было изучено взаимодействие макроцикла **5** (рис.1) с молекулами различного строения: наиболее эффективное связывание наблюдалось с Эозином Н, ДНК тимуса теленка, а так же ионами ртути (II).

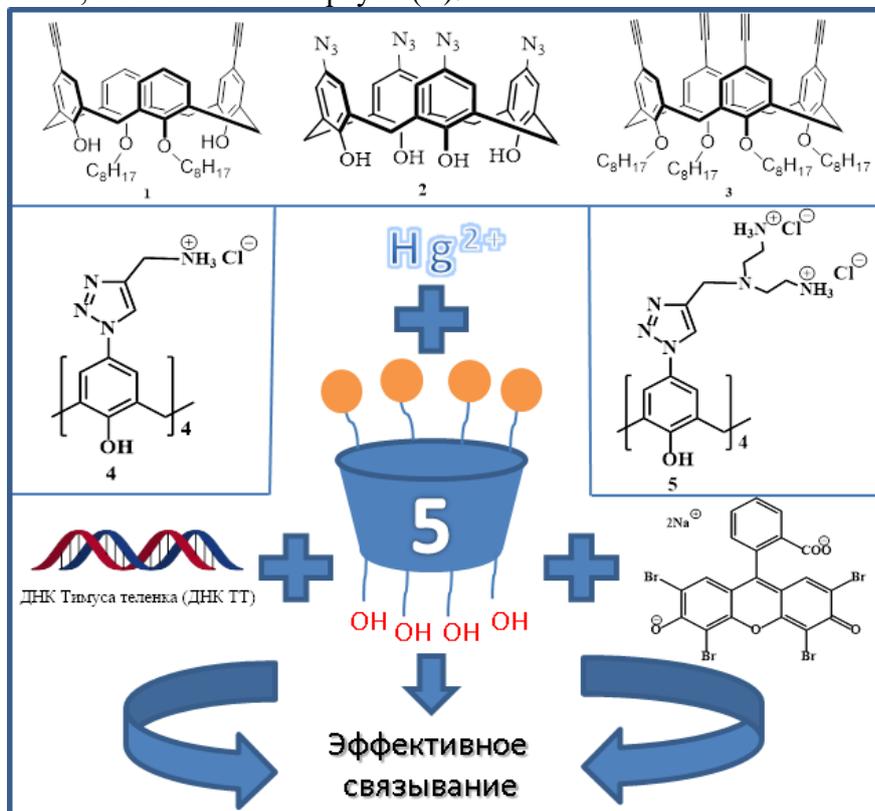


Рис. 1. Новые каликсарены **1-5** и связывание макроциклом **5** молекул различного строения

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



## Изучение реакции 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов с тетранитрометаном в основных условиях

Малахова В.Р.<sup>1,2</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Заварзин И.В.<sup>1</sup>, Щербаков А.М.<sup>3</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

<sup>2</sup>Национально исследовательский университет «Высшая школа экономики»

<sup>3</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия

E-mail: [vika.malakhova.0207@gmail.com](mailto:vika.malakhova.0207@gmail.com)

Тетранитрометан представляет собой многофункциональный реагент, открывающий доступ к получению различных нитро- и полинитро- соединений<sup>1-3</sup>. Однако ранее не были методически исследованы его синтетические возможности для модификации природных биологически активных соединений.

В данной работе была впервые систематически изучена реакция 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов с тетранитрометаном в основных условиях. С использованием в качестве модельного субстрата 3-ацетат 21-гомопрегна-5,16,21-триен-3 $\beta$ -ол-20-она было проведено изучение влияния условий проведения реакции на тип образующегося продукта. Варьируемые параметры эксперимента включали в себя: основание, температурный режим, растворители и время реакции. Было показано, что в зависимости от типа используемого растворителя могут образовываться два типа гетеро-стероидов: 20-кето-(5-нитроизоксазол)-**1** и 23-тринитро-20-кето-стероиды-**2** (Схема 1). Были подобраны условия для оптимального получения обоих типов продуктов. Отработанные условия были перенесены на серию функционализированных 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов, в результате чего были получены серии соединений **1a-f** (выходы составили 20-75%) и **2a-f** (выходы составили 60-76%). Оценка антипролиферативной активности синтезированных соединений выявила соединения лидеры в отношении линии раковых клеток MCF-7.

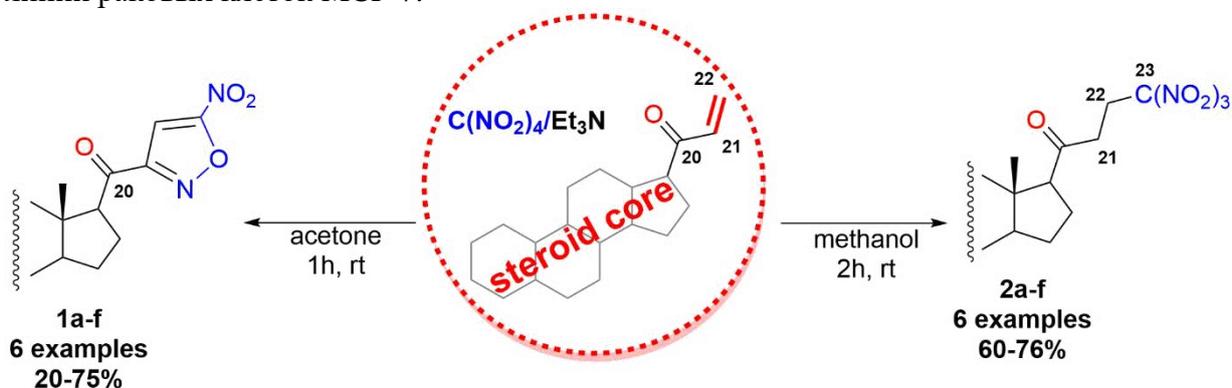


Схема 1. Изучение реакции 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов с тетранитрометаном в основных условиях

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No. 22-13-00161).

### Литература

1. E. B. Averina, T. S. Kuznetsova and N. S. Zefirov, *Synlett*, 2009, 1543–1557.
2. Y. A. Volkova, E. B. Averina, D. A. Vasilenko, K. N. Sedenkova, Y. K. Grishin, P. Bruheim, T. S. Kuznetsova and N. S. Zefirov, *J.Org.Chem.*, 2019, 84, 3192–3200.
3. Y. A. Volkova, O. A. Ivanova, E. M. Budynina, E. B. Averina, T. S. Kuznetsova and N. S. Zefirov, *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 3935–3938.



## Гетерополитопные рецепторы с флуорофорными группами на основе бис(каликсареновых) молекулярных трубок

Малахова М.А., Горбунов А.Н.

Аспирант, 2 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

[mariia.malakhova@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.malakhova@chemistry.msu.ru)

Создание молекулярных переключателей является одной из важных задач, в решении которых широко используют инструменты супрамолекулярной химии. Удобной платформой для создания таких систем являются каликсарены, благодаря возможности их глубокой постсинтетической модификации.

Перспективными соединениями для создания подобных молекулярных переключателей являются недавно синтезированные в лаборатории МЦР молекулярные каликсареновые трубки, состоящие из двух каликс[4]аренов, закрепленных в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, и связанных посредством фрагментов 1,4-замещенных 1,2,3-триазолов. Структура таких соединений геометрически наиболее близка к форме трубки, а наличие внутренней полости и двух триазольных рецепторных сайтов обеспечивает возможность переключения при перемещении катионов переходных металлов между сайтами связывания. Ключевая стадия синтеза – макроциклизация ацетиленовых и азидных производных в присутствии катионов меди(I), использование которой позволяет не только собирать две и более каликсареновые платформы, но и создавать рецепторный сайт, образованный двумя триазольными гетероциклами и двумя фенольными кольцами каликс[4]арена.

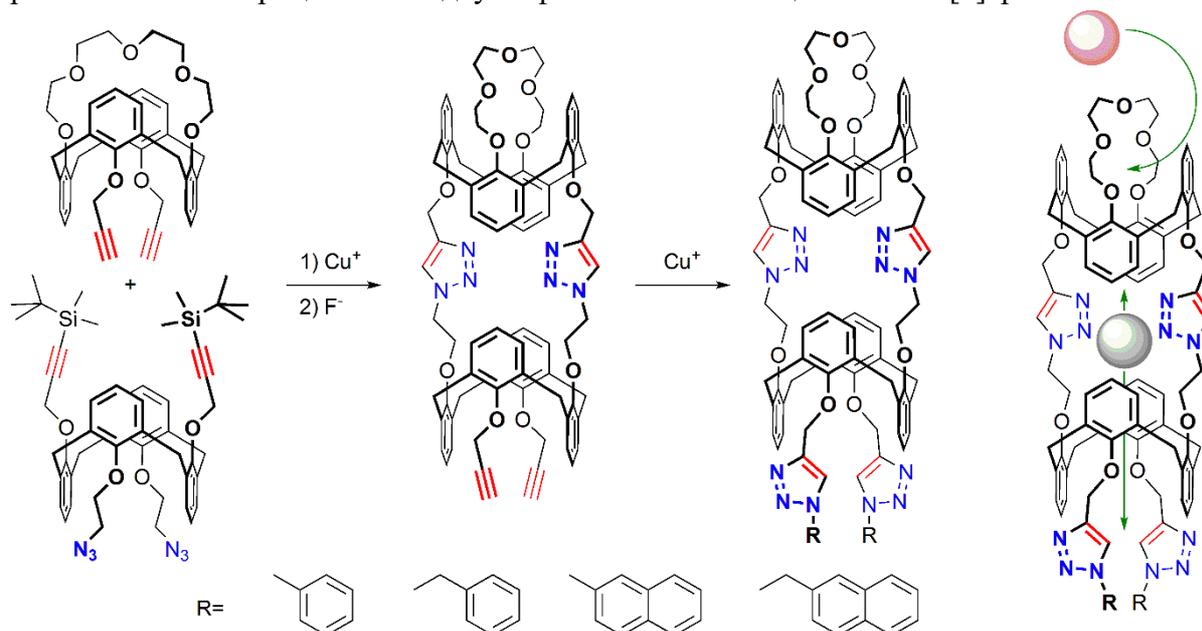


Рис. 1. Общая схема синтеза каликсареновых молекулярных трубок; возможный механизм переключения

В настоящей работе оптимизированы условия реакции CuAAC между азид- и ацетиленсодержащими каликсаренами и получена серия триазолсодержащих молекулярных трубок с краун-5-эфирным фрагментом и двумя триазольными сайтами связывания, один из которых содержит флуорофорные заместители. Для полученных (бис)каликсаренов было исследовано влияние ионов  $K^+$  на осцилляцию  $Ag^+$  между триазольными сайтами методами флуориметрического и ЯМР-титрования.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-00052.

**Домино-реакция *o*-азидобензальдегидов и  $\beta$ -кетосульфонамидов/сульфонов: легкий путь к 3-сульфонилзамещенным хинолинам****Малкова К.П., Бубырев А.И., Дарьин Д.В.**

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [malkova.ks.chem@gmail.com](mailto:malkova.ks.chem@gmail.com)

Ароматические и гетероароматические сульфонамиды широко представлены среди фармацевтических препаратов и других биологически активных соединений. Однако разнообразие известных в литературе хинолин-3-сульфонамидов весьма ограничено. Это обусловлено трудностью синтеза замещенных хинолин-3-сульфонилхлоридов, являющихся основными реагентами для их получения.

Целью данного исследования стала разработка эффективного метода получения 3-сульфонилзамещенных хинолинов (сульфонамидов и сульфонов) на основе каскадного процесса формирования гетерокольца. Удобными субстратами для построения хинолинового ядра являются легкодоступные *o*-азидобензальдегиды [1]. Недавно была предложена методика получения 3-ацилзамещенных хинолинов (сложных эфиров и кетонов) [2] в ходе каскадного процесса (реакций Кневенагеля и аза-Виттига) с участием *o*-азидобензальдегидов и 1,3-дикарбонильных соединений.

Взяв за основу описанный подход, мы использовали в качестве строительных блоков *o*-азидобензальдегиды **1** и  $\beta$ -кетосульфонамиды/сульфоны **2**, что позволило получить целевые соединения – хинолин-3-сульфонамиды и хинолин-3-сульфоны **3**. Условия процесса были тщательно оптимизированы (в модельной реакции достигнут количественный выход согласно данным ЯМР спектроскопии). Для определения границ применимости метода были варьированы обе компоненты синтеза. Установлено, что наличие акцепторных заместителей в ароматическом кольце *o*-азидобензальдегида, а также стерические затруднения снижают выход реакции. В большинстве случаев целевые соединения были получены с хорошими и высокими выходами. В превращение также удалось ввести не только  $\beta$ -кетосульфонамиды/сульфоны, но и сульфонамиды и сульфоны, содержащие сложноэфирный фрагмент, что позволило получить алкоксизамещенные хинолины.

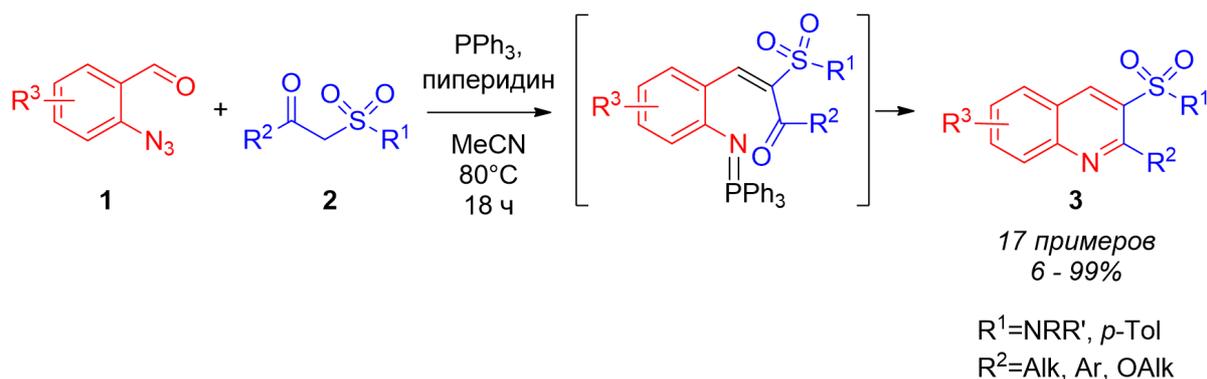


Схема 1. Получение хинолин-3-сульфонамидов и -сульфонов

**Литература**

1. Vidyacharan S., Sagar A., Sharada D. S. A new route for the synthesis of highly substituted 4-aminoquinoline drug like molecules via aza hetero-Diels-Alder reaction // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. N. 28. P. 7614-7618.
2. Zhang X., Ma X., Qiu W., Evans J., Zhang W. Cascade Knoevenagel and aza-Wittig reactions for the synthesis of substituted quinolines and quinolin-4-ols // *Green Chem.* 2019. Vol. 21. N. 2. P. 349-354.



**Синтез (арилзамещённые)аминометилденфуран-2(3H)-тионов****Мамлеева Ж.В., Тихомолова А.С.**

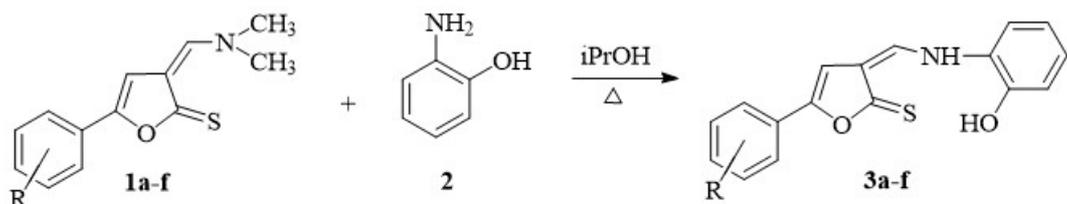
Студент, 3 курс бакалавриата

Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, РоссияE-mail: [zhanna.mamleeva@mail.ru](mailto:zhanna.mamleeva@mail.ru)

Соединения, содержащие диметиламинометиленовую группу, выступают удобными синтонами в синтезе систем, обладающих противоопухолевой[1] и антибиотической активностью[2]. Перспективным направлением является изучение возможности построения енаминовых соединений в связи с их широким спектром биологической активности[3].

Однако анализ периодической печати показал отсутствие данных о синтезе структур, содержащих одновременно как фуран-2(3H)-тионовый цикл, так и ариламинометилденный фрагмент. Таким образом, разработка методов получения данных систем является актуальной задачей.

Нами осуществлено взаимодействие арилзамещённых фуран-2(3H)-тионов (1) с 2-аминофенолом (2) при термической обработке в среде изопропилового спирта. Конечными продуктами превращения являются (арилзамещённые)аминометилденфуран-2(3H)-тионы (3).

R= H(a), 4-Cl(b), 4-Br(c), 4-OCH<sub>3</sub>(d), 4-CH<sub>3</sub>(e), 3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(f)**Схема 1. Синтез (арилзамещённые)аминометилденфуран-2(3H)-тионов**

Установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии что полученные соединения (3a-f) существуют в виде Z-изомеров это объясняется наличием внутримолекулярного взаимодействия между протонами гидроксигруппы, аминогруппы и атомом серы тиолактоном.

**Литература**

1. Samar A. El-Kalyoubi Synthesis and anticancer evaluation of some novel pyrimido[5,4-e][1,2,4]triazines and pyrazolo[3,4-d]pyrimidine using DMF-DMA as methylating and cyclizing agent // Chemistry Central Journal. 2018. Vol. 12. P. 1-14.
2. Vasudevan, N., Sharma, M. K., Reddy, D. S., Kulkarni, A. A. A multi-step continuous flow synthesis of the cystic fibrosis medicine ivacaftor // Reaction Chemistry & Engineering. 2011. Vol. 21. P. 6895-6898.
3. S. M. Holota., G. O. Derkach., V. V. Zasadko., V. V. Trokhymchuk., L. O. Furdychko., I. L. Demchuk., G. M. Semenciv., I. I. Soronovych., R. V. Kutsyk., R. B. Lesyk. Antimicrobial activity of some 5-aminomethylene-2-thioxo 4-thiazolidinone // Biopolymers and Cell. 2019. Vol. 35. N 5. P 371–380

**Полимерный наноноситель на основе производного урацила для векторной доставки фотосенсибилизатора в пораженные клетки организма**  
**Мансурова Э.Э.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>2</sup>, Шулаева М.М.<sup>2</sup>, Фазлеева Р.Р.<sup>2</sup>, Низамеев И.Р.<sup>3</sup>, Любина А.П.<sup>2</sup>, Амерханова С.К.<sup>2</sup>, Кадиров М.К.<sup>2</sup>, Зиганишина А.Ю.<sup>2</sup>, Семенов В.Э.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, Казань, Россия

<sup>3</sup>КНИТУ-КАИ им. А. Н. Туполева, Казань, Россия

E-mail: [elinamans17012@gmail.com](mailto:elinamans17012@gmail.com)

Одной из актуальных тем медицинской химии является разработка эффективных способов лечения рака с минимальными побочными эффектами и повышенной селективностью. Одним из таких способов является фотодинамическая терапия (ФДТ) – неинвазивный, высокоселективный метод уничтожения поврежденных клеток и тканей, заключающийся в действии света на фотосенсибилизатор, запускающий механизм гибели клеток. ФДТ может выступать в качестве дополнения или альтернативы традиционному лечению [1]. Проблемой для ФДТ остаются фотосенсибилизаторы, которые чаще всего, как и противораковые препараты, обладают минимальной растворимостью в воде и пониженной биодоступностью. Инкапсуляция нерастворимых в физиологических условиях терапевтических средств в наноносители способствует их адресной доставке к пораженным клеткам, а также программируемому высвобождению под действием среды опухолей [2].

В работе представлен полимерный наноноситель, полученный в ходе реакции микроэмульсионной полимеризации 5-(3,6-диметилурацила)пентил акрилата и диаллилдисульфида. Урацил и его модифицированные структуры являются известными биологическими соединениями с широким спектром фармакологической активности [3]. Диаллилдисульфид образует гидрофобное ядро, в которое был помещен мезо-тетракис(N-метилпиридиний-4)порфирин. Под действием глутатиона в среде клетки происходит восстановление дисульфидных связей, что приводит к распаду частиц и высвобождению фотосенсибилизатора.

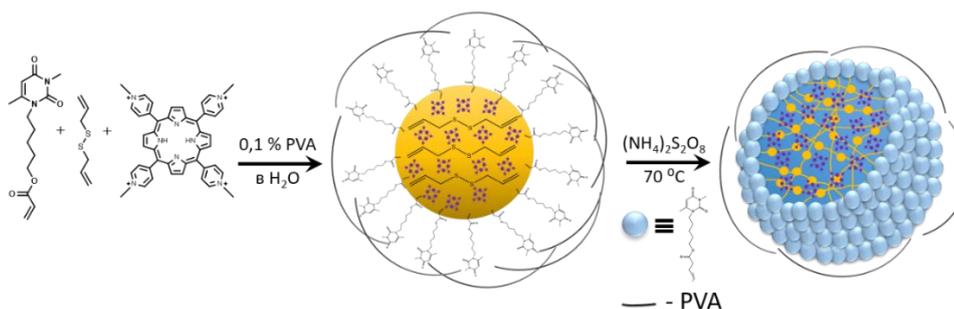


Рис. 1. Схема синтеза полимерного наноносителя

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (РНФ № 23-73-00047).

### Литература

1. Benov L., Photodynamic Therapy: Current Status and Future Directions // Med. Princ. Pract. 2015. Vol. 24. P. 14–28.
2. Kenchegowda M., Smart Nanocarriers as an Emerging Platform for Cancer Therapy: A Review // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 146.
3. Pałasz A., In search of uracil derivatives as bioactive agents. Uracils and fused uracils: Synthesis, biological activity and applications // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 97. P. 582–611.

## Синтез интермедиатов для получения олигомерных красителей на основе сульфамидзамещенных антрахинона

Масленченко А.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

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

Окраска полимерных материалов сопряжена с рядом трудностей, обусловленных средством и физико-химическим взаимодействием молекул красящего вещества и полимера. Перспективным методом окраски полимерных материалов является использование олигомерных красителей. Олигомерные красители (ОК) представляют собой модифицированные полимерные красители с относительно низкой молекулярной массой. ОК могут быть получены путем взаимодействия функциональных групп олигомера с активными группами красителя.

Работа посвящена синтезу интермедиатов, сульфамидзамещенных антрахинона, и получению ОК на их основе. Исследования проводились с промышленно выпускаемыми красителями Solvent Blue 104 и Acid Blue 80 (Схема 1). В качестве олигомерного остатка использовался олигоэпоксиэфир на базе эпоксидно-диановой смолы и абиетиновой кислоты, отвечающей за сродство ОК и полимера.

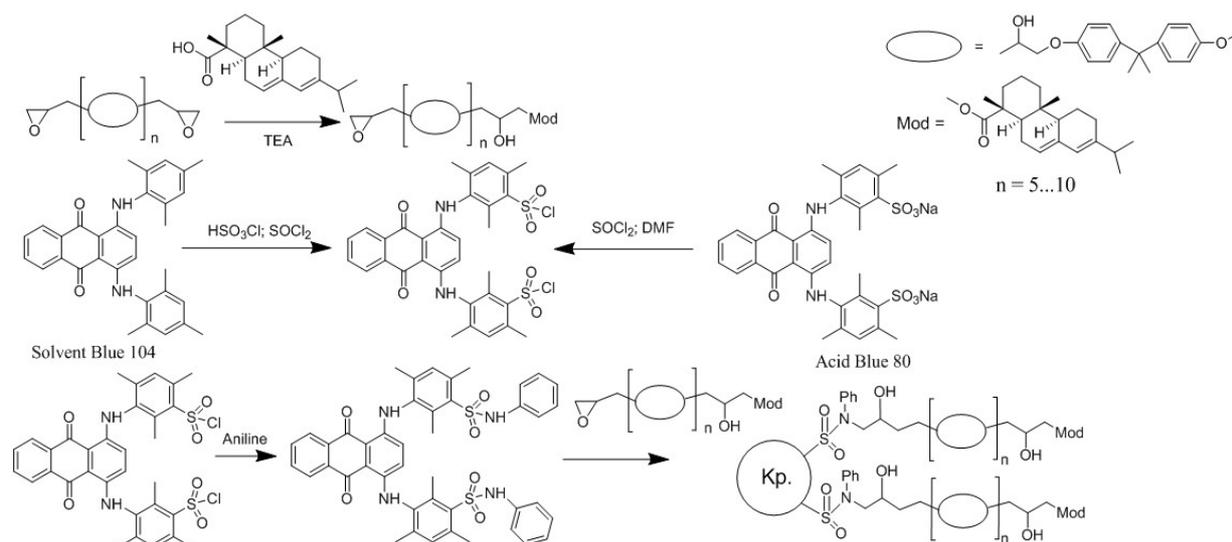


Схема 1. Синтез олигомерного красителя на основе Solvent Blue 104 и Acid Blue 80

Сульфониламиды, вступая в реакцию со свободными эпоксигруппами, образуют N-замещенные сульфониламиды, причем окраска образующихся олигомерных красителей сохраняется, так как не происходит прямого взаимодействия с хромофорной системой исходного красителя.

Полученным ОК успешно окрашены образцы поливинилхлорида с полным сохранением свойств термопласта, обладающие ровной, устойчивой окраской. Ранее ОК синего цвета получен не был.

Отмечается, что путем модифицирования ОК имеется возможность плавного регулирования температуры стеклования (плавления) и других физико-химических свойств полимеров [1].

### Литература

1. Хромов А.В. Синтез и изучение свойств красителей, содержащих олигомерные группировки: дис. канд. хим. наук: 02.00.03. - М., 2007. - 197 с.

## Разработка нового метода синтеза

**трет-бутил 3-амино-2-((трет-бутоксикарбонил)амино)пропаноата — ключевого исходного соединения для получения веществ с потенциальной противовирусной активностью**

**Махин А.П.<sup>1,2</sup> Андрианова А.А.<sup>1</sup>, Митурич В.С.<sup>1,3</sup>, Ляхович М.С.<sup>1</sup>**

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

E-mail: [makhin.aleks@gmail.com](mailto:makhin.aleks@gmail.com)

Трет-бутил 3-амино-2-((трет-бутоксикарбонил)амино)пропаноат **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)** является распространенным строительным блоком в полном синтезе природных соединений [1–3]. Например, **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)** был исходным соединением для получения ингибиторов глиоксалазы I (GLO 1) [2] (фермента, который участвует в метаболизме метилглиоксаля в пируват). **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)** использовался в полном синтезе цитостатического препарата Блеомицина А2 [3], а также сидерофора Стафилоферрина В [1].

Нами была разработана новая схема синтеза трет-бутил 3-амино-2-((трет-бутоксикарбонил)амино)пропаноата **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)** из коммерчески доступного (трет-бутоксикарбонил)аспарагина с суммарным выходом 45 % на 4 стадии (Схема 1). Данная методика позволила минимизировать количество стадий, требующих очистки колоночной хроматографией, и осуществить синтез **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)** в граммовых количествах. Полученные вещества были проанализированы и охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

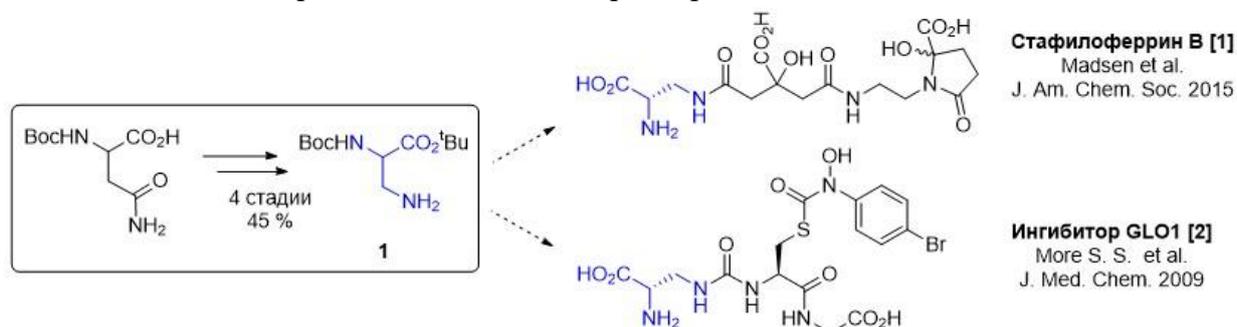


Схема 1. Синтез **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)**. Применение **Вос-Дар-О<sup>t</sup>Bu (1)** в полном синтезе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-44-02024, <https://rscf.ru/project/22-44-02024/>. Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Осиповой З.М.

## Литература

1. J. L. H. Madsen, T. C. Johnstone et al. Chemical Synthesis of Staphyloferrin B Affords Insight into the Molecular Structure, Iron Chelation, and Biological Activity of a Polycarboxylate Siderophore Deployed by the Human Pathogen *Staphylococcus aureus* // J. Am. Chem. Soc. 2015, Vol. 137. № 28. P 9117–9127.
2. S. S. More, R. Vince. Inhibition of glyoxalase I: the first low-nanomolar tight-binding inhibitors // J. Med. Chem. 2009 Vol. 52, № 15. P. 4650-4656.
3. Zou Y., Fahmi, N. E., et al. Total synthesis of deamido bleomycin A2, the major catabolite of the antitumor agent bleomycin // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. №. 32. P. 9476-9488.

## Синтез 3-арилидензамещенных производных оксиндола и изучение их биологической активности

Мелехина Д.Д., Дубар М., Лозинская Н.А.

Студентка, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

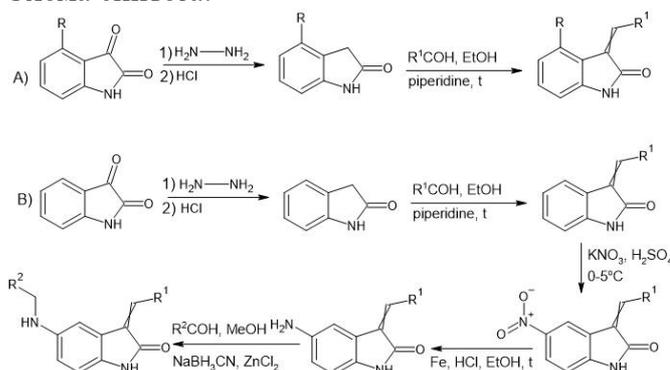
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [darya.melekhina.99@mail.ru](mailto:darya.melekhina.99@mail.ru)

Многочисленные производные оксиндола обладают различной биологической активностью или даже используются в качестве лекарственных препаратов для лечения различных патологий, к примеру, 3,5-замещенное производное оксиндола сунитиниб является действующим веществом противоопухолевого препарата, а замещенный 4-хлороксиндол зипрасидон оказывает антипсихотический эффект. Известны также оксиндолы, обладающие противовоспалительной, кардиотонической и антиретровирусной активностью [4]. Были изучены производные оксиндола, обладающие ингибирующей активностью в отношении ферментов хинон оксидоредуктазы 2 (NQO2) [1], киназы гликогенсинтазы 3 $\beta$  (GSK-3 $\beta$ ) [2],  $\alpha$ -глюкозидазы [3], что делает их перспективными молекулами в лечении таких заболеваний как сахарный диабет II типа, глаукома и онкологические заболевания.

Путем замещения 3, 4 и 5-положений 2-оксиндола был проведен синтез нескольких аминсодержащих производных, а также оценка их биологической активности.

Схема синтеза:



№	R	R <sup>1</sup>
4	Cl	4-hydroxy
5	Br	4-hydroxy

№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	4-hydroxy	4-Cl-Ph
2	4-hydroxy	4-NO <sub>2</sub> -Ph
3	4-hydroxy	4-hydroxy

Данная работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект 22-23-20141).

### Литература

- Lozinskaya, N. A., Bezsonova, E. N., Dubar, M., Melekhina, D. D., Bazanov, D. R., Bunev, A. S., Grigor'eva, O. B., Klochkov, V. G., Sokolova, E. v., Babkov, D. A., Spasov, A. A., & Sosonyuk, S. E. "3-Arylidene-2-oxindoles as Potent NRH:Quinone Oxidoreductase 2 Inhibitors," *Molecules*, vol. 28, no. 3, p. 1174, Jan. 2023, doi: 10.3390/molecules28031174.
- Lozinskaya, N. A., Babkov, D. A., Zaryanova, E. V., Bezsonova, E. N., Efremov, A. M., Tsymlyakov, M. D., Anikina, L. V., Zakharyasheva, O. Y., Borisov, A. v., Perfilova, V. N., Tyurenkov, I. N., Proskurnina, M. V., & Spasov, A. A. "Synthesis and biological evaluation of 3-substituted 2-oxindole derivatives as new glycogen synthase kinase 3 $\beta$  inhibitors," *Bioorg Med Chem*, vol. 27, no. 9, pp. 1804–1817, May 2019, doi: 10.1016/j.bmc.2019.03.028.
- Klochkov, V. G., Bezsonova, E. N., Dubar, M., Melekhina, D. D., Temnov, V. V., Zaryanova, E. V., Lozinskaya, N. A., Babkov, D. A., & Spasov, A. A. "Towards multi-target antidiabetic agents: In vitro and in vivo evaluation of 3,5-disubstituted indolin-2-one derivatives as novel  $\alpha$ -glucosidase inhibitors," *Bioorg Med Chem Lett*, vol. 55, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.bmcl.2021.128449.
- Ravi Suman Rudrangi S., Kumar Bontha V., Reddy Manda V., Bethi S. (2011). Oxindoles and Their Pharmaceutical Significance-an Overview. 4(3).

## Перспектива использования биядерных комплексов Ru (II) с пиридоновыми лигандами в качестве противоопухолевых агентов

Мельничук Н.А., Шутков И.А., Назаров А.А.

Студент, 5 курс специалитета

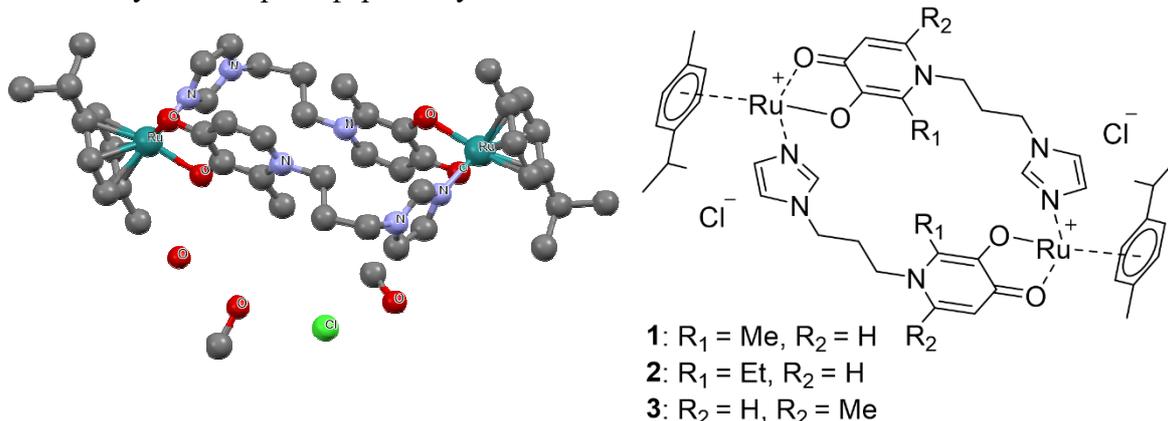
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nick.melnichuk@gmail.com](mailto:nick.melnichuk@gmail.com)

В современной медицинской химии все больше внимания уделяется кандидатам в лекарственные препараты для лечения онкологии на основе металлов платиновой группы. Это связано с меньшей общей токсичностью и большей селективностью по отношению к раковым клеткам рутениевых соединений по сравнению с платиновыми. Так в ноябре 2021 года FDA одобрило соединение BOLD-100 в качестве орфанного препарата для лечения рака желудка. Предполагаемый механизм действия рутениевых комплексов основывается на связывании с гистоновыми белкам и дальнейшем запуске апоптоза клетки. Введение в координационную сферу рутения биологически активных органических лигандов позволяет скорректировать профиль кандидатов в лекарственные средства: антипролиферативную активность, липофильность, водорастворимость, биодоступность и другие фармакокинетические параметры.

Настоящая работа посвящена синтезу и детальным физико-химическим и биологическим исследованиям биядерных комплексов рутения, которые показали значительную антипролиферативную активность в *in vitro* исследованиях.



В спектрах ЯМР наблюдается два набора сигналов, соответствующих протонам, входящим в структуру биядерных комплексов, поэтому для соединений были проведены квантовохимические расчеты равновесия различных форм металлоорганических комплексов, а также температурозависимый ЯМР эксперимент по определению взаимопереходов этих форм. Исследована способность соединений индуцировать апоптоз и некроз клеток рака толстой кишки человека. С использованием метода спектрофотометрии определены значения липофильности, водорастворимости, показана стабильность в водных и буферных растворах.

**Новый способ получения алкил-бис-имидазол-4,5-дикарбоновых кислот****Меньшиков М.А.,<sup>1</sup> Брусина М.А.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>ФГБНУ «ИЭМ», Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [Max.menshikov@outlook.com](mailto:Max.menshikov@outlook.com)

Интерес к алкил-бис-имидазол-4,5-дикарбоновым кислотам (бис-4,5-ИДК) обусловлен как возможностями их применения для создания координационных полимеров с выраженными флуоресцентными свойствами, так и перспективой их использования в качестве противовирусных средств, способных вызывать деградацию TfR1, что актуально не только для нужд вирусологии, онкологии, гематологии, но и для коррекции нейродегенеративных заболеваний, которые ассоциированы с избыточным накоплением железа в ЦНС.

Однако в настоящее время отсутствует простой метод синтеза, который позволил бы получать бис-4,5-ИДК с широким набором заместителей в положениях 1,1'- и 2,2'-. Принципиально синтез может быть осуществлен либо сборкой цикла, либо окислением более сложной структуры, уже содержащей гетероциклический фрагмент. Вторым подходом был ранее успешно использован для получения 1-, 2- и 1,2-замещенных имидазол-4,5-дикарбоновых кислот окислением соответствующих замещенных бензимидазолов. При этом было показано, что в контролируемых условиях окислению подвергается только бензольное кольцо бензимидазола [1].

Поэтому было выдвинуто предположение, что целевые бис-4,5-ИДК также могут быть получены окислением бис-бензимидазолов различного строения. Окислению подвергались бис-бензимидазолы с различными алкильными заместителями в положениях 1,1'- и 2,2'-, а в качестве окислителя был выбран пероксид водорода в среде концентрированной серной кислоты. При этом также происходит окисление исключительно бензольных колец бис-бензимидазола, заместители в положении 1,1'- и 2,2'- окислительной деструкции в данных условиях не подвергаются.

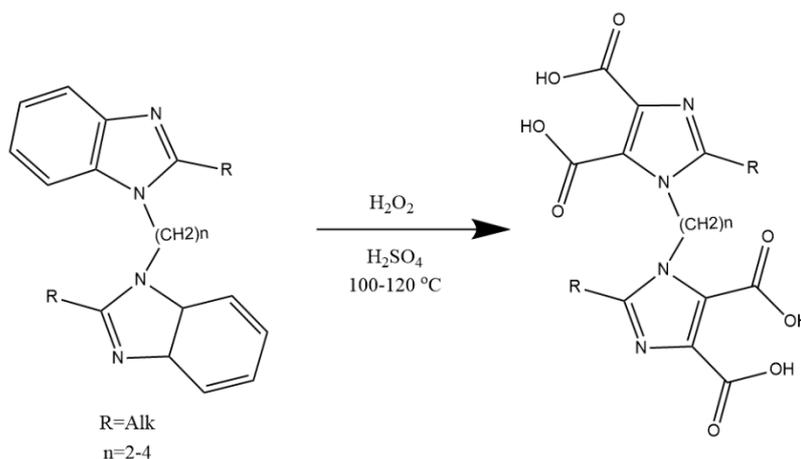


Схема 1. Синтез 2-алкил-ИДК

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.

**Литература**

1. Брусина М.А., Николаев Д.Н., Пиотровский Л.Б. // Изв.АН.Сер.хим. 2019. № 4. С. 671-680.

### Фотокаталитическое окисление спиртов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода

Меркулов В.Г.<sup>1,2</sup>, Иванов Р.Е.<sup>2</sup>, Жарков М.Н.<sup>2</sup>, Кучуров И.В.<sup>2</sup>

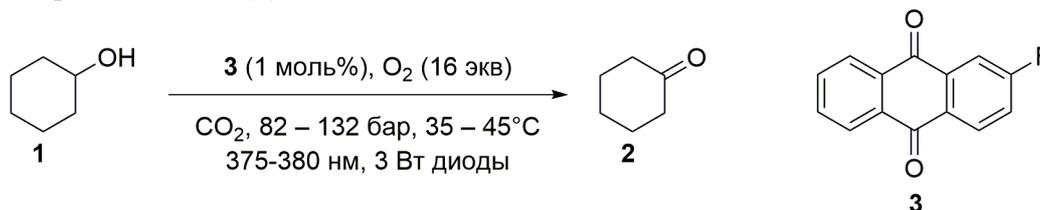
Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [merkulovvlad068@gmail.com](mailto:merkulovvlad068@gmail.com)

Впервые изучен процесс безопасного фотохимического окисления спиртов в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО<sub>2</sub>) молекулярным кислородом в присутствии органических катализаторов (Схема 1). На примере окисления циклогексанола (**1**) показано, что в ряду органических красителей и производных антрахинона наиболее эффективным фотокатализатором в указанных условиях является 2-фторантрахинон-9,10 (**3**)



#### Схема 1. Фотохимическое окисление циклогексанола (**1**) в присутствии **3**

Установлено, что снижение плотности ск-СО<sub>2</sub> способствует значительному повышению конверсии спирта **1** в кетон **2** (Рис. 1), что предположительно связано с ростом числа диффузионных контактов реакционноспособных молекул, а также со снижением частоты безрезультатных столкновений реагентов с инертной средой.

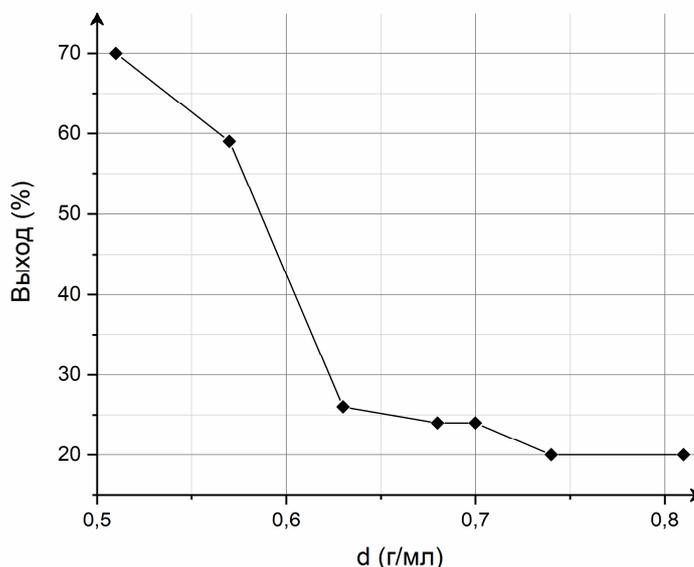


Рис. 1. Зависимость выхода циклогексанона (**2**) от плотности ск-СО<sub>2</sub> при 35°C

Таким образом, совокупность уникальных свойств ск-СО<sub>2</sub>, включая его химическую инертность, прозрачность в области ближнего УФ и видимого спектра, варьируемую в широком интервале плотность, низкую вязкость, эффективный массо- и теплоперенос, позволяет достичь высокого выхода целевого продукта в мягких условиях, а также обеспечить высокую технологическую и экологическую безопасность процесса окисления, что открывает новые перспективы для развития эффективных методов фотохимического окисления.

**Синтез новых 4-замещенных 2-амино-4Н-хромено-3-карбонитрилов****Мещерякова А.А., Хрусталева А.А., Сорокин В.В.**

Аспирант, 2 год обучения

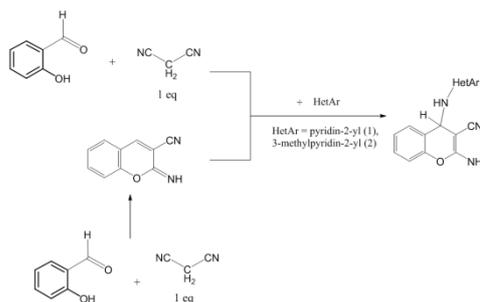
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени  
Н.Г. Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: [meshcheryakova@gmail.com](mailto:meshcheryakova@gmail.com)

Широкий спектр биологической активности и флуоресцентных свойств гетероциклических систем, включающих хроменовый, и пиридиновый фрагмент, обуславливает поиск новых простых, удобных, экологичных подходов к синтезам данных структур.

Нами изучены мультикомпонентные реакции и реакции постадийного синтеза с выделением промежуточных соединений, приводящие к образованию новых 2-амино-4-((3-R-2-ил)амино)-4Н-хромено-3-карбонитрилов 1-2.



В трехкомпонентной реакции салицилового альдегида, динитрила малоновой кислоты и ароматического амина (2-аминопиридин, 2-аминопиколин) в диоксане в течение 5-ти часов образовался осадок светло-коричневого цвета. При нагревании с обратным холодильником в этаноле, ИПСе, диоксане в течение 5-8 часов образуются исходные иминохромены или смесь сложноразделимых веществ.

На первой стадии предположительно в результате конденсации Кневенагеля и внутримолекулярной O-циклизации динитрила малоновой кислоты и салицилового альдегида образуется 2-имино-2Н-хромено-3-карбонитрил. На следующей стадии иминохромен подвергается нуклеофильной атаке ароматического амина. Предполагаемая схема подтверждена проведением постадийного синтеза.

Состав и строение синтезированных веществ установлены на основе элементного анализа, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектров, двумерных корреляций HSQC, HMBC.

В ЯМР спектре присутствуют сигнал протонов аминогруппы 6.50 м.д., (1), 6.53 м.д. (2), сигнал протона аминогруппы 6.34 м.д. (1), 6.36 м.д. (2), сигнал метинового протона 6.23 м.д. (1), 6.26 м.д. (2). В спектре HSQC  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  наблюдается корреляция метинового протона с атомом углерода 6.23/47.60 м.д.(1), 6.25/47.42 м.д.(2).

Полученные 2-амино-4Н-хромено-3-карбонитрилы 1-2, вероятно, являются интермедиатами реакций, описанных нами ранее [1].

Таким образом, с использованием подходов мультикомпонентных реакций и постадийного синтеза с выделением промежуточных соединений, получены новые 2-амино-4-((3-R-2-ил)амино)-4Н-хромено-3-карбонитрилы, перспективные для дальнейшего изучения и различных модификаций. Наличие функциональных групп в составе полученных соединений позволит модифицировать структуры с целью поиска новых биологически активных соединений с практически полезными свойствами.

**Литература**

1. Ивонин М. А., Василькова Н. О., Никулин А. В., Мещерякова А. А., Тюлькина И. Р., Сорокин В. В., Кривенько А. П. Определение строения региоизомеров и таутомеров поли-функциональных гетероциклических соединений ряда гидрохинолина, гидрохромена, хроменопиридопиримидина // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2019. - 2020. С 44-50.



## Исследование фотохимического поведения производных фурана, содержащих фрагмент алломальтола

Милютин К.В., Комогорцев А.Н., Личицкий Б.В., Мелехина В.Г.

Аспирант, 4 курс обучения

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: kostil4595@gmail.com

Важной областью фотохимии является изучение поведения гетероциклических соединений при УФ-облучении. Среди огромного разнообразия гетероциклических соединений значительное внимание привлекают фотопревращения производных 3-гидрокси-4-пиранона.

В настоящем сообщении рассмотрено фотохимическое поведение гибридных систем, которые содержат два fotocувствительных центра. Особенностью данных объектов является несколько возможных направлений фотореакции под действием УФ-облучения. В связи с этим, актуальной задачей является исследование фотохимии подобных гибридных молекул, направленное на создание региоселективных синтетических методов.

Стоит отметить, что, в сравнении с аналогичными системами, соединения **1** не проявляют активность под действием УФ-света, при этом исходные вещества выделялись в неизменном виде. Наши попытки провести фотореакцию 2-аминофурана **1** в разнообразных растворителях (ДМФ, ацетонитрил, НМП, хлористый метилен, диоксан) и использование различных источников света (312 и 365 нм) также не увенчались успехом. Предположительно это связано, с  $n-\pi^*$  переходом с участием неподелённой электронной пары (НЭП) атома азота при УФ-облучении. Учитывая данный факт, по-видимому, необходимо чтобы НЭП атома азота в синтезированных производных **1** была включена в состав сопряженной  $\pi$ -системы. Одним из удобных вариантов трансформации такого рода, является одностадийное превращение амино группы в пиррол. Так, взаимодействие 2-аминофуранов **1** с 2,5-диметокситетрагидрофураном в смеси ацетонитрила и уксусной кислоты приводили к образованию продуктов **2** с хорошими выходами. УФ-облучение фуранов **2**, в отличие от терариленов **1**, приводило к образованию сложной, неразделимой смеси продуктов. Это связано с параллельным протеканием двух фото процессов, которые связаны с  $6\pi$ -электроциклизацией 1,3,5-гексатриеновой системы и фотоиндуцированным сужением пиранонового фрагмента. В то же время, применение ранее разработанной методологии, основанной на предварительном алкилировании гидроксильной функции и последующем УФ-облучении полученных соединений, позволило региоселективно направить реакцию в сторону электроциклизации и заблокировать протекание ESIPT процесса [1]. В результате, под действием УФ-света (365 нм) на соединения **3**, которые были получены метилированием терариленов **2**, претерпевали фотопревращение с образованием полициклических продуктов **4**. Строение одного из синтезированных фотопродуктов однозначно была доказана методом РСА.

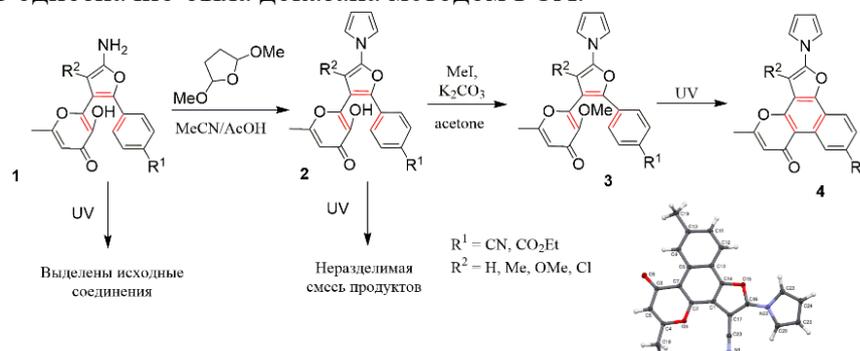


Схема 1. Синтез фуро[2,3-*h*]хромонов

1. Komogortsev A.N., Lichitsky B.V., Melekhina V.G., Milyutin C.V. Photoinduced  $6\pi$ -Electrocyclization of a 1,3,5-Hexatriene System Containing an Allomaltol// J. Org. Chem. 2021. Vol. 86. P. 15345-.



## Синтез новых функциональных производных хинолин-4-карбоновых кислот для адресной доставки в клетки гепатоцеллюлярной карциномы

Можегова А.С.

Студентка, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

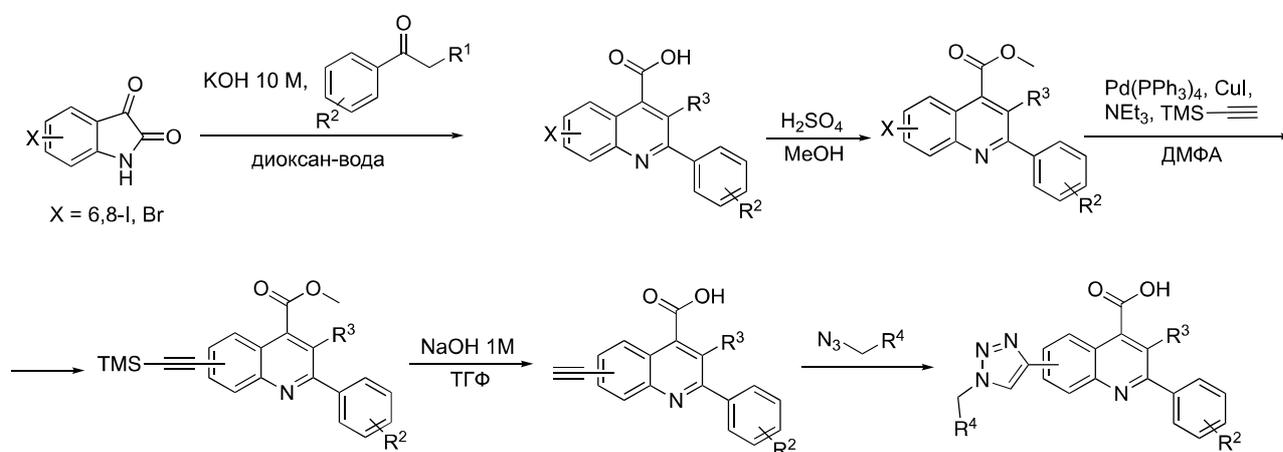
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [anastasiia.mozhegova@chemistry.msu.ru](mailto:anastasiia.mozhegova@chemistry.msu.ru)

Ранее в лаборатории биологически активных было установлено, что некоторые хинолин-4-карбоновые кислоты способны эффективно взаимодействовать с трансмембранным белком асиалогликопротеиновым рецептором и поэтому могут быть использованы как векторные фрагменты для транспорта лекарственных и диагностических препаратов в гепатоциты [1].

Целью данного исследования стала разработка синтетического подхода к производным хинолин-4-карбоновой кислоты, которые далее могут быть эффективно соединены с молекулой действующего вещества.

Была предложена схема синтеза, ключевой стадией которой является реакция Соногаширы:



где  $R^1 = \text{H, Br, OAc}$ ;  $R^2 = 4\text{-OMe, H}$ ;  
 $R^3 = \text{H, OH}$ ;  $R^4 = \text{COOEt, (CH}_2)_2\text{NH Boc}$

Схема 1. Синтез целевых производных хинолин-4-карбоновой кислоты

Благодаря введенной тройной связи стало возможным проведение медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения – селективной реакции, протекающей с высокими выходами, а также отвечающей концепциям клик-химии. Далее это позволит соединять полученные хинолин-4-карбоновые кислоты с переносимым веществом.

### Литература

1. Majouga A.G. et al. Identification of novel Small-molecule ASGP-R ligands // *Curr. Drug Deliv.* 2016. V. 13. P. 1303–1312.



**Триазольные производные *n*-азид- и *n*-ацетиленсодержащих каликс[4]аренов****Молоканова А.А., Горбунов А.Н., Вацуро И.М.**

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [a.molokanova.1998@gmail.com](mailto:a.molokanova.1998@gmail.com)

Медь(I)-катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC) является одним из активно применяемых инструментов функционализации каликсаренов – универсальных полифенольных макроциклических платформ, химические свойства которых позволяют получать на их основе эффективные лиганды для металлокомплексного катализа, рецепторы для различных ионов и сложные супрамолекулярные структуры. Ранее в лаборатории макроциклических рецепторов при изучении триазолсодержащих каликсаренов были разработаны способы получения каликсареновых молекулярных трубок, а также обнаружена способность каликсареновых арилтриазолов образовывать циклометаллированные иридиевые комплексы. Однако, ранее полученные триазольные производные каликсаренов содержали функциональные заместители только при фенольных гидроксильных группах, в то время как *n*-положения ароматических колец каликсаренового макроцикла модификации не подвергали.

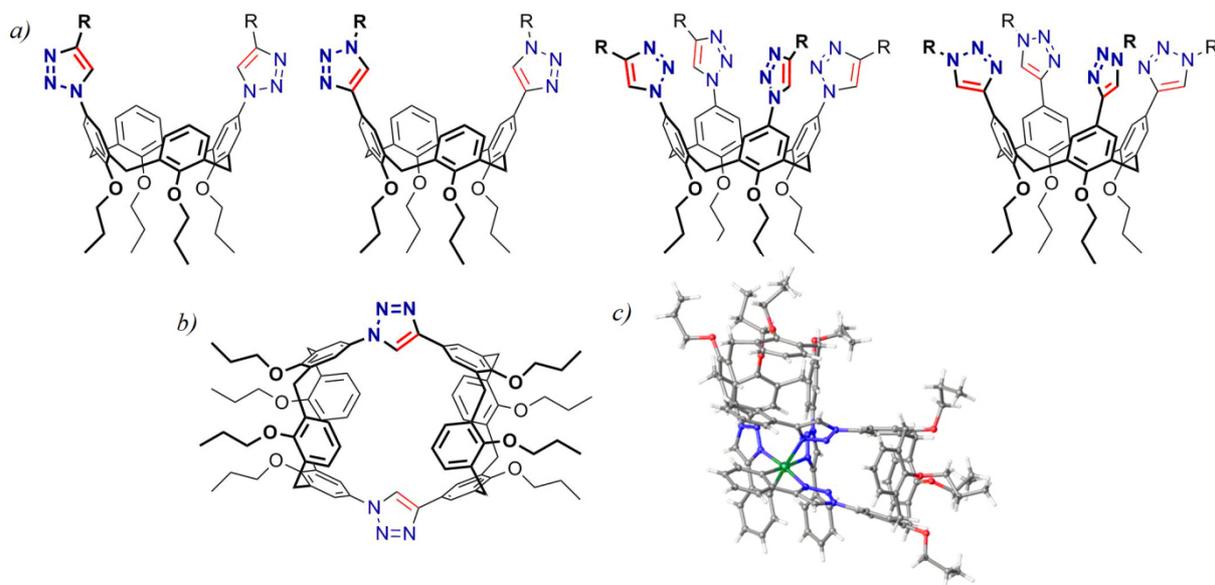


Рис. 1. *a*) Каликс[4]арены, содержащие в *n*-положении триазольные заместители; *b*) Молекулярная трубка; *c*) Структура иридиевого комплекса

В настоящей работе были синтезированы каликс[4]арены, содержащие в *n*-положениях фенольных колец две или четыре азидные или ацетиленовые группы. Полученные соединения изучены в реакциях CuAAC с недостатком и избытком различных ацетиленов и азидов, соответственно. При взаимодействии каликсареновых (бис)азидов с (бис)ацетиленами синтезированы молекулярные трубки нового типа, в которых два каликсареновых макроцикла связаны друг с другом двумя триазольными линкерами. Арилтриазольные каликсарены были исследованы в качестве циклометаллируемых лигандов в реакциях с хлоридом иридия (III). Обнаружено, что способность к образованию циклометаллированных иридиевых комплексов проявил только каликсарен, содержащий в *n*-положениях два 4-фенил-1-триазолильных заместителя. В результате получен комплекс уникального строения, в котором один фенолтриазольный фрагмент каликсарена циклометаллирован, а второй – выполняет функцию вспомогательного лиганда.

## Характеризация сайтов связывания белков с помощью фрагментного базиса, отражающего основные типы химических взаимодействий в белковых структурах

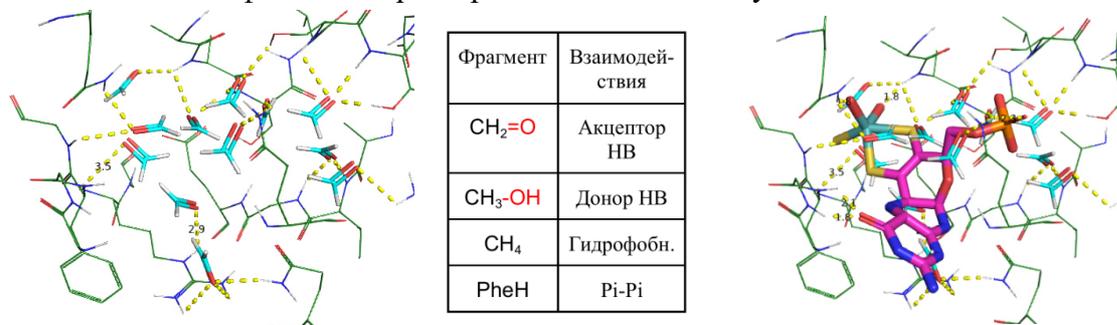
*Моргунов И.А., Иванов Н.Н., Шульга Д.А.*

*Студент, 6 года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [morgunov-igor1999@mail.ru](mailto:morgunov-igor1999@mail.ru)*

Одной из сложностей в процессе создания лекарств для новых биологических мишеней является уникальность активных сайтов каждого из белков [1]. Повышение как аффинности, так и селективности связывания лиганда связано с полнотой использования возможных взаимодействий, которые предоставляет активный сайт белка [2]. В данной работе предложен способ определения различных участков в сайте связывания, ответственных за основные виды межмолекулярных взаимодействий в структуре белок - лиганд с помощью универсального «фрагментного базиса» - набора малых органических молекул, в котором каждый фрагмент отражает один определенный тип взаимодействий, способный «специфично» охарактеризовать отдельные участки в сайте связывания.



**Рисунок 1.** Сайт связывания PDB:3AX7 при взаимодействии с формальдегидом и лигандом XAX.

Для характеристики сайтов связывания были выбраны фрагменты, отражающие типы основных межмолекулярных взаимодействий, связывающие лиганд с белком (Рисунок 1).

Для оценки взаимодействий молекул фрагмента базиса с сайтом связывания мишени был выбран исчерпывающий докинг фрагментов с помощью средств AutoDock Vina, с последующим анализом позиций связывания [2]. Из Рисунка 1 видно, что формальдегид продублировал большинство акцепторных позиций в лиганде, а также обнаружил несколько перспективных мест для связывания, которые не были покрыты лигандом из PDB комплекса. Ключевые выводы: 1) лиганд не использовал несколько позиций, в которых мог связаться с активным сайтом, тем самым повысив аффинность; 2) отдельный фрагмент способен связываться в местах благоприятных для него.

Полученные результаты открывают путь к характеристике сайтов связывания в белках с последующим в перспективе созданием лекарств для новых мишеней и доработки соединений-лидеров.

### Литература

1. Sanders, M. P. A., McGuire, R. (2012). From the protein's perspective: the benefits and challenges of protein structure-based pharmacophore modeling. *Med. Chem. Commun.*, 3(1), 28–38.
2. Bissaro, M., Sturlese, M., & Moro, S. (2020). The rise of molecular simulations in fragment-based drug design (FBDD): an overview. *Drug Discovery Today*.



## Производные тиурониевых солей на основе вицинальных диаминов как потенциальные нейропротекторы

Морозов А.А., Базанов Д.Р., Лозинская Н.А.

Студент, 4 курс специалитета

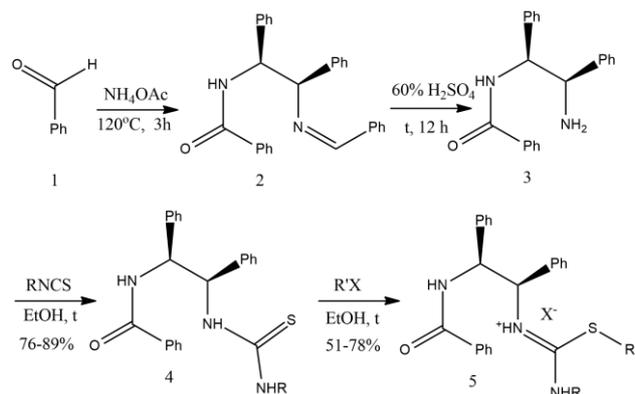
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [lexsusmoroz@gmail.com](mailto:lexsusmoroz@gmail.com)

Вицинальные этилендиамины являются основой для синтеза многих биологически активных соединений. Было показано, что тиурониевые соли обладают ингибиторной активностью в отношении многих ферментов, например NO-синтазы [1], а также противораковой активностью [2].

На основе скаффолда этилендиамина [3] была синтезирована серия тиурониевых солей. Была проведена оценка биологической активности полученных соединений.

Схема синтеза:



№	R	R'	X
5a	Et	Et	Br
5b	Et	All	Br
5c	Et	Bn	Cl
5d	Et	nPr	Br
5e	Et	iBu	Br
5f	Et	iPr	Br
5g	Ph	nPr	Br
5h	Ph	Et	Br
5i	Ph	iPr	Br

Была измерена биологическая активность полученных солей. Для оценки нейропротекторных свойств соединений была использована модель *in vivo*, оценивающая способность тиурониевых солей ингибировать глутамат – стимулированный  $Ca^{2+}$ - захват. [4] В результате первичного скрининга были выделены активные соединения, для которых определена  $IC_{50}$ :

Код	$IC_{50}$ , $\mu M$
5a	128,8
5b	44,7
5c	40,7
5d	24,5
5e	19,5

Данная работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект 22-13-00228)

### Литература

1. D. Jang, C. Szabo, G. A. Murrell, S-Substituted isothiureas are potent inhibitors of nitric oxide biosynthesis in cartilage Eur. J. Pharmacol., V. 312, (3), pp.341-347, 1996 doi:10.1016/0014-2999(96)00369-X
2. V. Alcolea, D. Plano, D. N. Karelia, J. A. Palop, S. Amin, C. Sanmartín, A. K. Sharma Novel seleno- and thio-urea derivatives with potent in vitro activities against several cancer cell lines Eur. J. Med. Chem., V. 113, pp. 134-144, 2016, doi: 10.1016/j.ejmech.2016.02.042.
3. Proskurnina, M. V., Lozinskaya, N. A., Tkachenko, S. E., & Zefirov, N. S. (2002). Reaction of aromatic aldehydes with ammonium acetate. Russian journal of organic chemistry, 38, 1149-1153.
4. Lozinskaya N.A., Morozov A.A., Bazanov D.R., Milaeva E.R., Areshidze D.A., Shevtsov P.N., Petrova L.N., Shevtsova E.F. Thiuronium salt derivatives based on vicinal diamines as potential neuroprotectors. Safety and Risk of Pharmacotherapy. 2023;11(2).



## Реакции трис(4-фторфенил)фосфина с акриловой и 3-(2-тиенил)акриловой кислотами

Моряшева А.Д., Нафикова А.В., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [nastik-2014@mail.ru](mailto:nastik-2014@mail.ru)

Производные трис(4-фторфенил)фосфина используются в качестве органокатализаторов, лигандов в комплексах различных металлов.

Так как уже известны реакции трифенилфосфина с непредельными карбоновыми кислотами и их галогенпроизводными с образованием карбоксилатных фосфобетаинов, представлялось интересным провести реакции трис(4-фтортрифенил)фосфина с акриловой кислотой (схема 1) и 3-(2-тиенил)акриловой кислотой (схема 2).

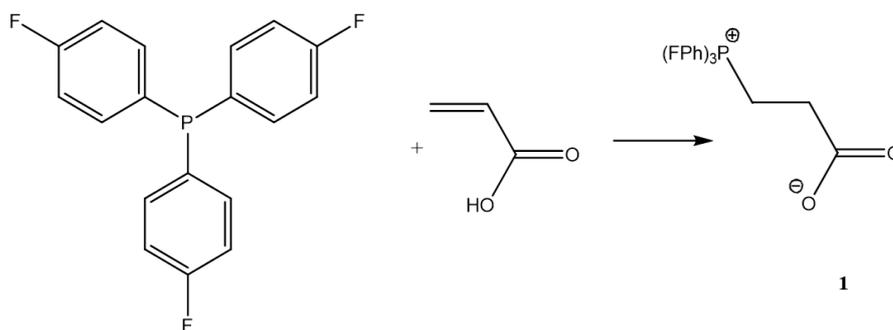


Схема 1.

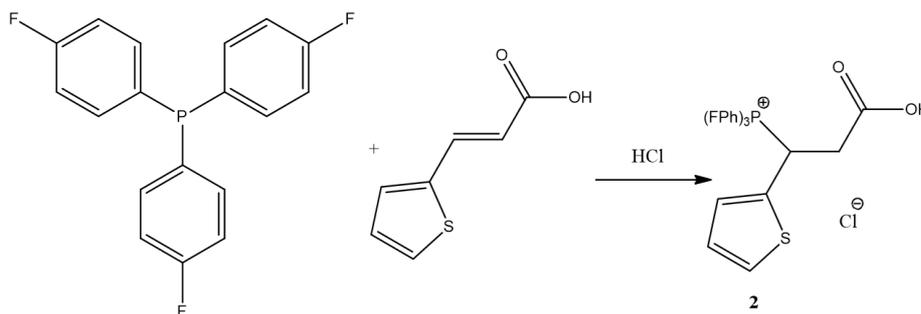


Схема 2.

Данный фосфин ввиду своей меньшей нуклеофильности труднее вступает в реакции с непредельными карбоновыми кислотами. Все реакции протекают при нагревании, а в случае с 3-(2-тиенил)акриловой кислотой ещё и в присутствии HCl, в то время, как с трифенилфосфином реакции проходят при комнатной температуре и выходы существенно выше.

Синтезированные соединения были охарактеризованы комплексом спектральных методов.

Таблица 1. Характеристики соединений 1,2

№	Кислота	ИК, $\nu$ см <sup>-1</sup> COOH	ЯМР <sup>31</sup> P, м.д.	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
1	Акриловая	1581, 1309	24.3	масло	75
2	3-(2-тиенил)акриловая	1680	25.2	масло	71

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**Синтез новых биодоступных аналогов Комбретастина А4 ряда диарилизоксазола****Мосейчева А.А., Каретников Г.Л., Бондаренко О.Б.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

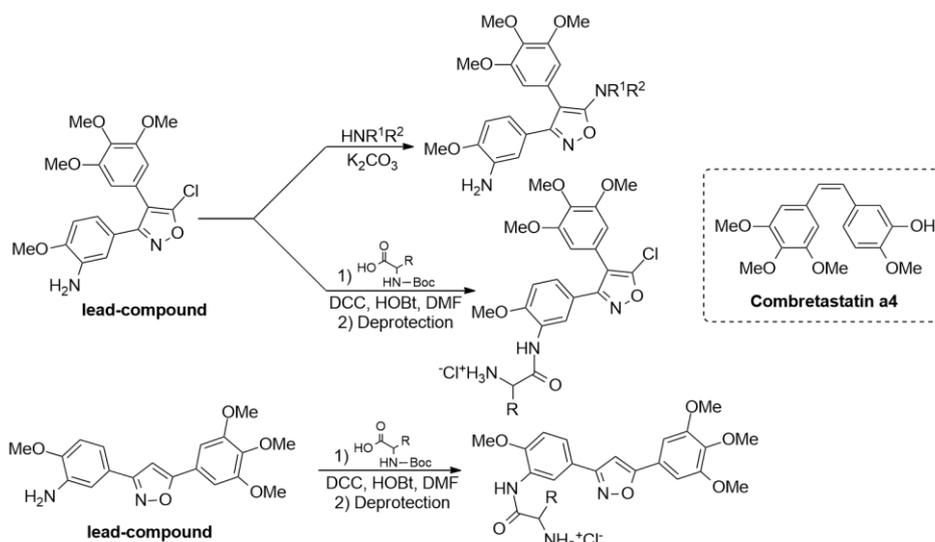
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [mos\\_ana@mail.ru](mailto:mos_ana@mail.ru)

Одними из многих перспективных противоопухолевых препаратов являются Комбретастин А4 и его аналоги. Однако, из-за их низкой растворимости затрудняются клинические исследования и снижается биодоступность лекарственных препаратов. Исследования показывают, что введение amino-фрагментов и аминокислот в молекулу значительно увеличивает их гидрофильность и, как следствие, растворимость [1,2].

Ранее нами был разработан ряд подходов к новым аналогам Комбретастина А4 на основе диарилизоксазолов. Исследование серии полученных соединений *in vitro*, позволило выявить два соединения-лидера, 3-(3-амино-4-метоксифенил)-4-(3,4,5-триметоксифенил)-5-хлоризоксазол и 3-(3-амино-4-метоксифенил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-изоксазол, которые проявляют высокую цитотоксичность и селективность к опухолевым клеточным линиям. Однако полученные соединения показали крайне низкую водорастворимость.

Настоящая работа посвящена синтезу биодоступных аналогов Комбретастина А4 ряда диарилизоксазола посредством введения в 5-ое положение 3,4-диарилизоксазола amino-фрагментов и аминокислотного фрагмента в ароматическую amino-группу.

**Схема 1.** Синтез биодоступных аналогов Комбретастина А4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - грант №20-33-90030

**Литература**

1. Sanches Bruna M.A., Ferreira E. I. Is prodrug design an approach to increase water solubility? // International Journal of Pharmaceutics. 2019. Vol. 568. P. 118498-118531.
2. Devkota L., Lin Ch.-M., Strecker T. E., Wang Y., Tidmore J. K., Chen Zh., Guddneppanavar R., Jelinek Ch. J., Lopez R., Liu L., Hamel E., Mason R. P., Chaplin D. J., Trawick M. L., Pinn ey K. G. Design, synthesis, and biological evaluation of water-soluble amino acid prodrug conjugates derived from combretastatin, dihydronaphthalene, and benzosuberene-based parent vascular disrupting agents. // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2016. Vol. 24. P. 938-956.



## Синтез стереоизомерно чистых *N,O*-гетероциклов, несущих фрагменты 3-пирролин-2-она и 1,3-оксазолидина

Мызин Н.Г., Фаизова Р.Г., Курбангалиева А.Р.

Студент, 1 курса магистратуры

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [notesaret@gmail.com](mailto:notesaret@gmail.com)

Производные пятичленных азотсодержащих гетероциклов ряда 1,3-оксазолидина и 3-пирролин-2-она обнаружены в природных объектах, демонстрируют широкий спектр биологически активных свойств, активно применяются в органическом синтезе. Нами разработан стереоселективный метод синтеза *N,O*-гетероциклов, содержащих ненасыщенный  $\gamma$ -лактамный и оксазолидиновый фрагменты, из 5-метоксифуранона и хиральных аминокспиртов.

На первой стадии при взаимодействии тиоэфира **1** с (*R*)- или (*S*)-фенилглицинолами были получены новые 5-гидрокси-3-пирролин-2-оны **2** и **3**, которые далее подвергли внутримолекулярной дегидратации в условиях кислотного катализа. Для реакций циклизации выявлена высокая стереоселективность, в результате образовались конденсированные бициклические соединения **4** и **5**. Полученные индивидуальные стереоизомеры тиоэфиров **4** и **5** были окислены до соответствующих хиральных сульфоксидов (**6–9**) и сульфонов (**10, 11**) (схема 1).

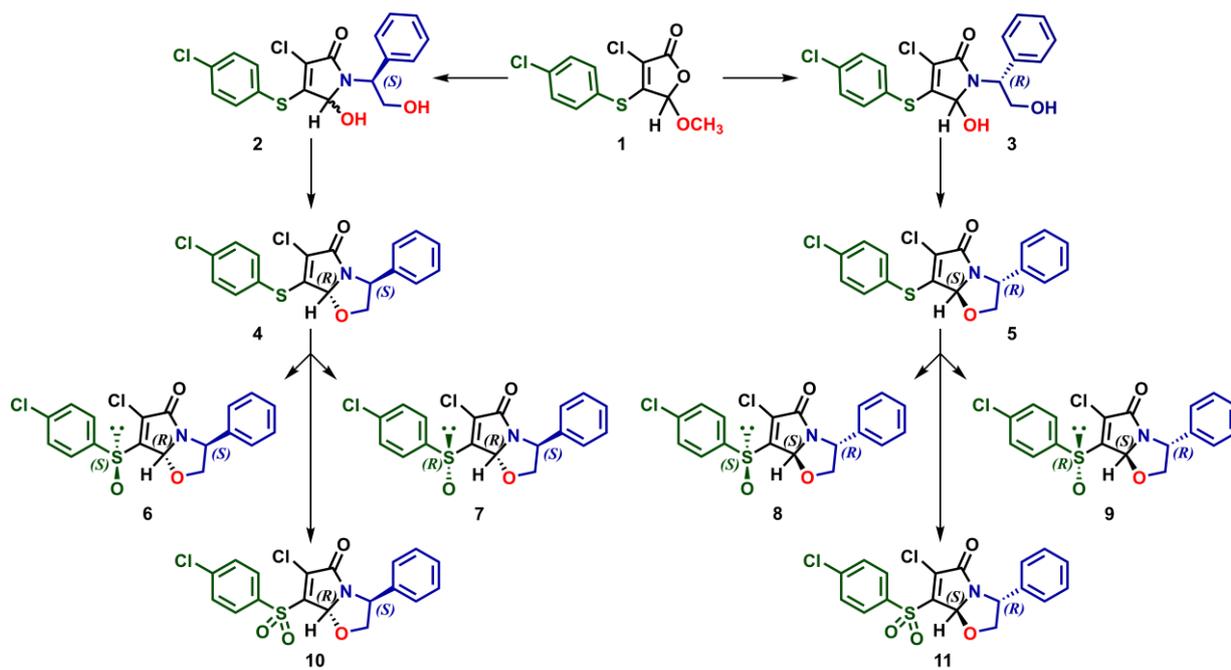


Схема 1. Синтез оптически активных *N,O*-гетероциклов

Строение всех стереоизомерно чистых гетероциклов доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР, состав подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Абсолютная конфигурация всех хиральных центров в молекулах новых сульфонов и сульфоксидов **6–11** установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

## Строение и свойства монодепротонированного транс-HIndigo<sup>-</sup> аниона. Влияние депротонирования и восстановления на транс-H<sub>2</sub>Indigo

Назаров Д.И., Фараонов М. А., Конарев Д.В.

Аспирант

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия  
E-mail: [dima10031997@mail.ru](mailto:dima10031997@mail.ru)

Индиго (H<sub>2</sub>Indigo) — один из старейших природных красителей. В настоящее время индиго и родственные ему соединения широко применяются для создания современных материалов для устройств органической электроники и аккумуляторов. Наличие гетероатомов в структуре этих красителей обуславливает их способность служить хелатным лигандом для металлов и металлокомплексов. Для индиго процесс комплексообразования сопровождается образованием моно-HIndigo<sup>-</sup> и дважды депротонированных Indigo<sup>2-</sup> форм. Кроме того, индиго может быть восстановлен до анион-радикального или дианионного состояния или окислен. Некоторые его формы являются парамагнитными и могут эффективно передавать магнитное взаимодействие. Таким образом, на основе индиго потенциально могут быть получены разнообразные комплексы, содержащие краситель в разных формах с разными оптическими и магнитными свойствами.

Нами разработаны методы получения монодепротонированных анионов HIndigo<sup>-</sup> и изучены их свойства. Получена кристаллическая соль {cryptand(Cs<sup>+</sup>)}(Cs<sup>+</sup>)·[HIndigo<sup>-</sup>]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (1), содержащая свободные анионы HIndigo<sup>-</sup>. Комплекс 1 представляет собой двумерный координационный полимер, в котором анионы HIndigo<sup>-</sup> связаны электростатическим взаимодействием с катионами Cs<sup>+</sup>. Комплекс 1 диамагнитен, что указывает на диамагнитное состояние HIndigo<sup>-</sup> анионов. Ранее показано, что анион-радикалы H<sub>2</sub>Indigo<sup>-•</sup>, полученные при восстановлении, парамагнитны и имеют спиновое состояние S = 1/2.

Также получены комплексы {CV<sup>+</sup>}[HIndigo(Co<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>)<sup>-</sup>]·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2) и {cryptand(K<sup>+</sup>)}[HIndigo(Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>)<sup>-</sup>] (3), содержащие координационные фрагменты HIndigo<sup>-</sup> с галогенидами кобальта(II) и никеля(II). Тетраэдрические атомы Co<sup>II</sup> в 2 имеют высокоспиновое S = 3/2 состояние.

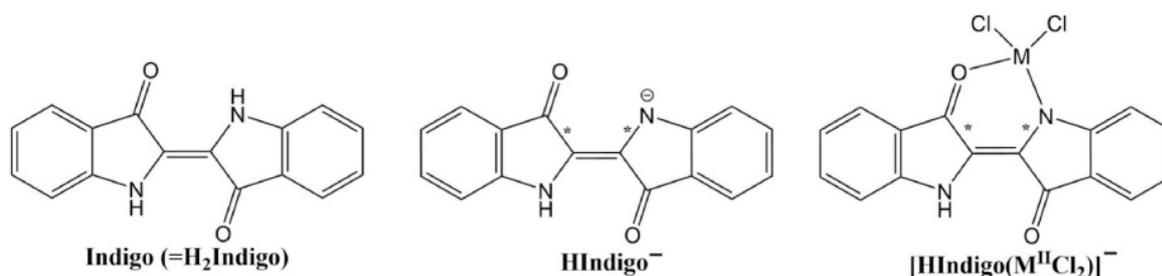


Рис. 1. Молекулярные структуры исходного транс-индиго, монодепротонированного аниона, а также такого аниона, хелатирующего один металлический центр. Связи в одной половине молекулы с депротонированными атомами азота и/или хелатированными атомами N,O помечены «\*».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 21-13-00221).

## Синтез амидоаминных производных пиллар[5]арена, способных к подавлению роста биопленок *St. aureus*

Назмутдинова В.А., Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Зеленихин П.В., Стойков И.И.

Студент, 5 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [n-vika-art@mail.ru](mailto:n-vika-art@mail.ru)

Актуальной проблемой при борьбе с инфекционными заболеваниями является образование биопленок патогенных микроорганизмов и вирусов, которые проявляют резистентность к известным антибиотикам. Наносистемы на основе разнообразных макроциклических соединений активно исследуются в качестве антибиопленочных агентов. Благодаря низкой токсичности, водорастворимости и высокой специфичности по отношению к биологическим субстратам пиллар[*n*]арены являются уникальными макроциклическими рецепторами на компоненты биопленок (ДНК, полисахариды, ферменты), наночастицами антибиотиков и могут зарекомендовать себя в качестве связывающего агента внеклеточной ДНК, подавляя рост и развитие патогенных биопленок.

В данной работе впервые были получены новые нетоксичные водорастворимые амфифильные амидоаминные производные пиллар[5]арена **3-6** (схема 1). Структура полученных макроциклов была подтверждена комплексом физических методов (спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, ИК спектроскопии, MALDI масс-спектрометрии, данными элементного анализа). Была предложена новая биосовместимая супрамолекулярная система на основе водорастворимого производного пиллар[5]арена **4**, способная ингибировать развитие биопленок *St. aureus*. Принцип действия композиции основан на ассоциации макроцикла **4** с ДНК.

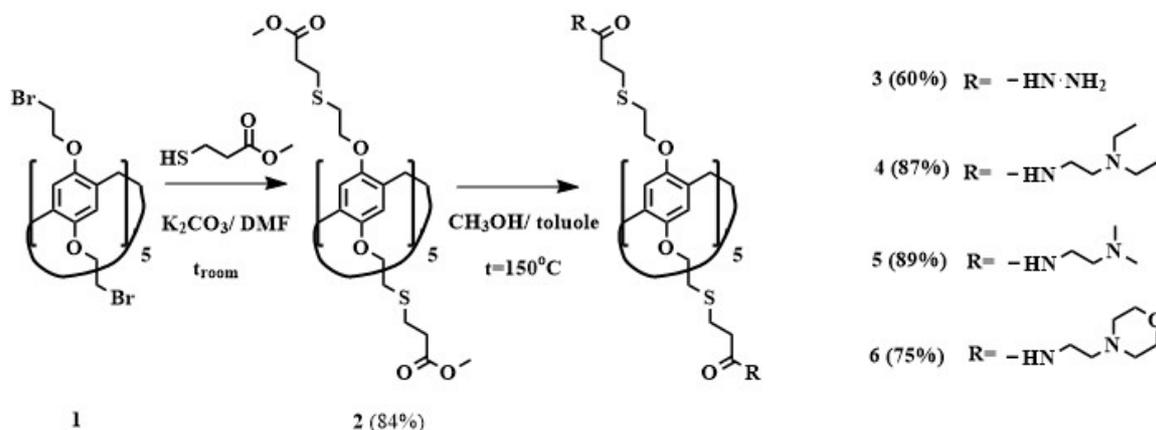


Схема 1

Характеристики ассоциации **4** с ДНК молока лосося были установлены с помощью УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Макроцикл **4** взаимодействует с парами оснований ДНК в соотношении 1:2. Методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показано, что взаимодействие пиллар[5]арена **4** ( $10^{-5}$  М) с модельной нуклеиновой кислотой приводит к образованию стабильных наноассоциатов со средним размером частиц 220 нм. МТТ тест продемонстрировал, что макроцикл **4** не проявлял токсичности по отношению к клеткам A549 (аденокарциномы человека) и ЛЭК (легкого эпителия коровы). Установлено, что пиллар[5]арен **4** в концентрации  $10^{-5}$  М способен уменьшать толщину биопленки *St. aureus* на 15 %.

Таким образом, был предложен синтез новых водорастворимых производных пиллар[5]арена, которые расширяют потенциал антибиопленочных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10166.

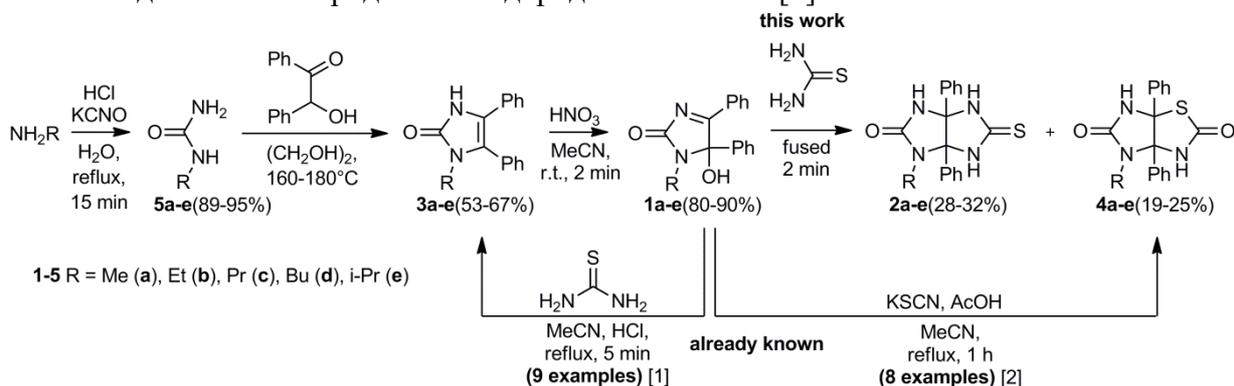
**Новое направление реакции 1-алкил-5-гидрокси-4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2(5*H*)-онов с тиомочевинной****Науменко А.С.<sup>1,2</sup>, Баранов В.В.<sup>2</sup>, Кравченко А.Н.<sup>2</sup>**

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, РоссияE-mail: [aleks.naumenko.02@yandex.ru](mailto:aleks.naumenko.02@yandex.ru)

Известно, что гликольурилы имеют широкий спектр применения и используются как лекарства, азотные удобрения, высокоэнергетические соединения, исходные соединения для получения различных аннелированных гибридных полигетероциклических соединений. Однако тио- и гетероаналоги гликольурилов менее доступны и недостаточно изучены, но не менее перспективны.

В данной работе была впервые изучена конденсация 1-алкил-5-гидрокси-4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2(5*H*)-онов (1-алкилимидазолонов) **1a-e** с тиомочевинной в расплаве и получены недоступные ранее 1-алкил-3а,6а-дифенил-5-тиоксогексагидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-2(1*H*)-оны **2a-e** (1-алкилтиогликольурилы). Такой технологический прием позволил изменить выявленное нами ранее направление взаимодействия соединений **1** с тиомочевинной при проведении реакции в кипящем ацетонитриле в присутствии соляной кислоты, приводящее к имидазолинам **3** [1]. При сплавлении наряду с целевыми тиогликольурилами **1a-e** образовывались также и имидазотиазолонны **4a-e**, основным методом синтеза которых является реакция 1-алкилимидазолонов **1** с роданистоводородной кислотой [2].



Исходные **1a-e** получают окислением имидазолинов **3a-e** концентрированной азотной кислотой. Имидазолины **3a-e** синтезируют из бензоина и соответствующих 1-алкилмочевин **5**, образующихся в реакции *N*-карбамоилирования гидрохлоридов аминов  $\text{KCNO}$ .

**Литература**

1. Baranov V.V., Antonova M.M., Karnoukhova V.A., Kravchenko A.N. Unexpected reductive transformation of 1-substituted 5-hydroxy-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2(5*H*)-ones and their cyclic analogs by the reaction with thiourea and hydrochloric acid // *Tetrahedron Lett.* 2017. Vol. 58. № 23, P. 2203-2205.
2. Kravchenko A. N., Antonova M. M., Baranov V. V., Nelyubina Yu. V. Novel Method for the Synthesis of Substituted Imidazothiazolones // *Synlett.* 2015. Vol. 26. № 18. P. 2521-2526.



### Третичные фосфины в реакциях с амидами акриловой кислоты

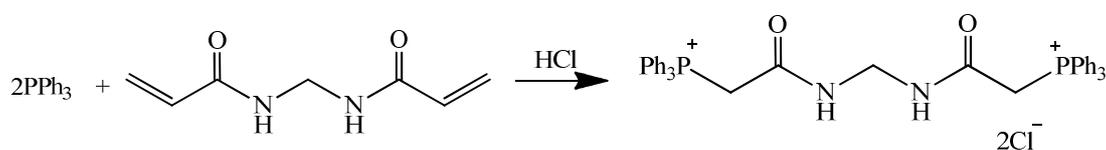
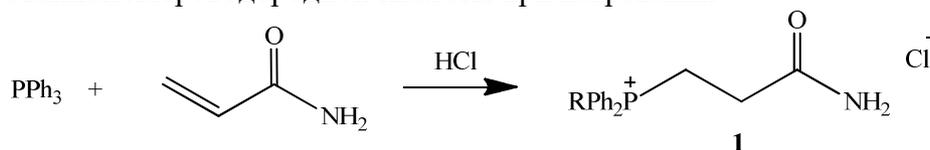
Нафикова А.В., Хафизова А.И., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [nafikova.2001@bk.ru](mailto:nafikova.2001@bk.ru)

Были проведены реакции третичных фосфинов с амидами акриловой кислоты. На первом этапе в качестве амидов использовали акриламид и N, N' – метиленбисакриламид. Реакции проводили в ацетонитриле с добавлением избытка концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании.



R = CH<sub>3</sub> (2), Ph (3)

В результате были выделены кристаллические продукты **1-3** с высокими выходами реакции от 80 % до 95 %. Для изучения антимикробной активности полученных соединений были проведены микробиологические исследования (таблица 1).

Особый интерес представляли кристаллы соединения **1**. По данным электронного микроскопа кристаллы полые с диаметром полости 6-8 микрон (рисунок 1).

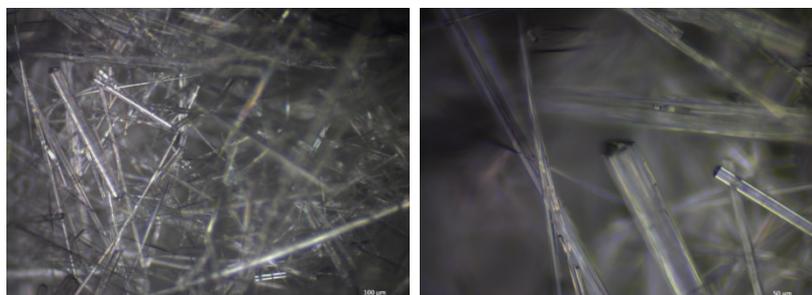


Рис. 1. Фотографии кристаллов соединения **1**

Таблица 1. Антимикробная активность соединений 1-3 (диффузионный метод, 1 %, EtOH)

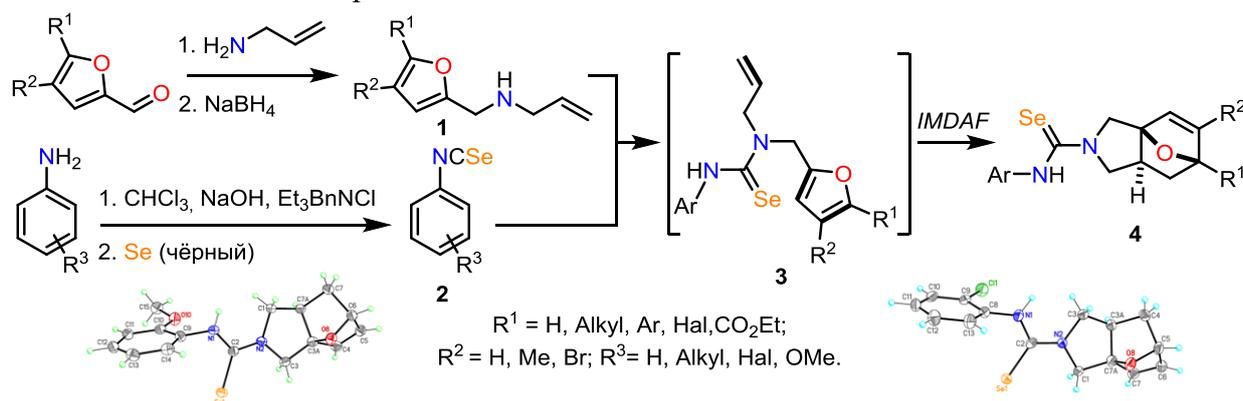
№	Величина зоны задержки роста, d (мм)				
	Escherichia coli	Bacillus cereus	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida Albicans
1.	10	11	Нет роста	Нет роста	Нет роста
2.	10	-	-	8	8
3.	-	13	-	13	13
Хлоргексидин	11	8	9	17	15
Гентамицин	19	13	15	15	-

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**IMDAF подход к синтезу эпоксидных изоиндолов, содержащих селеномочевинный фрагмент***Неведомский А.В., Щевников Д.М., Ловцевич Л.В., Мерцалов Д.Ф., Зайцев В.П.**Студент, 4 курса бакалавриата**Российский университет дружбы народов, Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия**E-mail: mister.nevedomsky@gmail.com*

Исследования в области производных селеномочевины занимают большую нишу в органической, фармацевтической и лечебной химии, в связи с распространённостью скелетов данных молекул в широком спектре лекарственных средств, пищевых добавок, вспомогательных соединений, используемых в промышленности. Анализ литературы показывает рост с 1990 года количества публикаций по синтезу, изучению свойств и применению различных производных мочевины, в том числе и содержащих селен. Они привлекают внимание благодаря своей высокой противоопухолевой активности и, в то же время, приемлемо низкой цитотоксичности. Селен обладает антиоксидантными и противовоспалительными свойствами, принимает участие во многих обменных реакциях. [1] Органические соединения селена являются эффективными антидотами при отравлении солями тяжёлых металлов. Селен входит в состав ряда белков и ферментов, таких как глутатионпероксидаза, глицинпредуктаза, формилдегидрогеназа и др. [2]

Предлагаемый проект основан на тандемной реакции нуклеофильного присоединения/внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения фурилаллиламинов [3] под действием алкил- и арилизоселеноцианатов.



Было показано, что кипячение аллилфурфуриламинов **1** с соответствующими алкил- и арилизоселеноцианатами **2** в бензоле или толуоле в течение 6-8 часов приводит к образованию эпоксиизоиндолилселеномочевин **4** с выходом от умеренного до высокого 43-88%.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00127).*

**Литература**

1. Русецкая, Н. Ю., Бородулин, В. Б. (2015). Биологическая активность селеноорганических соединений при интоксикации солями тяжелых металлов. Биомедицинская химия, 61(4), 449-461.
2. Е.П. Меркулова, Б.И. Древко, Н.Ю. Русецкая, А.Н. Мольченкова, И.А. Горошинская, В.Б. Бородулин. Влияние группы селеноорганических соединений на биохимические показатели крови мышей, 2010, УДК 612.118/. 12:546.23
3. Nadirova, M.A. ; Khanova, A.V. ; Zubkov, F.I. ; Mertsalov, D.F. ; Kolesnik, I.A. ; Petkevich, S.K. ; Potkin, V.I. ; Shetnev, A.A. ; Presnukhina, S.I. ; Sinelshchikova, A.A. ; Grigoriev, M.S. ; Zaytsev, V.P. Tetrahedron, 2021, 85, 132032



## Конформационно закрепленные смешанные фосфониево-иодониевые илиды на основе циклических P,O- и P,S-фосфинов

Ненашев А.С., Доспехов Д.А., Заваруев М.В.

Аспирант, 3 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [anton.nenashev@chemistry.msu.ru](mailto:anton.nenashev@chemistry.msu.ru)

Смешанные илиды по-прежнему остаются одними из самых малоизученных классов соединений. Все проведенные ранее систематические исследования были посвящены триарилзамещенным смешанным илидам. Было установлено, что модификация любого структурного фрагмента смешанных илидов приводит к существенному изменению их свойств. В рамках данного исследования была поставлена задача создания смешанных фосфониево-иодониевых илидов, содержащих конформационно закрепленный фосфониевый фрагмент. На основе феноксафосфина ( $X = O$ ) [1] и фенотиафосфина ( $X = S$ ) была синтезирована серия смешанных илидов нового структурного типа.

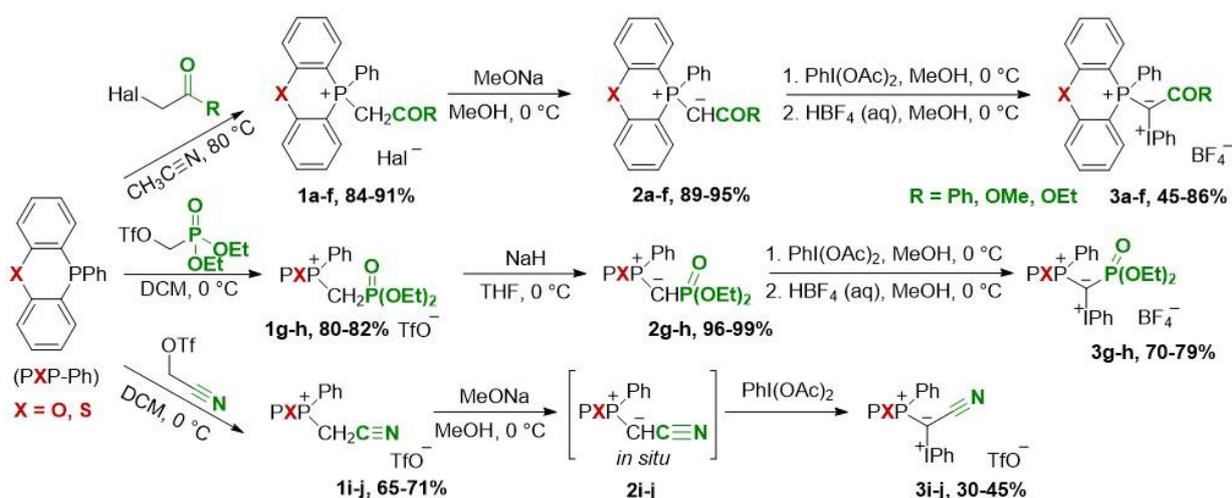


Схема 1. Синтетический подход к конформационно закрепленным смешанным илидам

Было исследовано влияние природы стабилизирующей электроакцепторной группы у илидного атома углерода на стабильность, физико-химические свойства новых смешанных илидов и их реакционную способность. Было установлено что, введение циклического фосфониевого фрагмента существенным образом изменяет реакционную способность смешанных илидов, а варьирование акцепторной (EWG) группы влияет на хемоселективность реакции гетероциклизации.

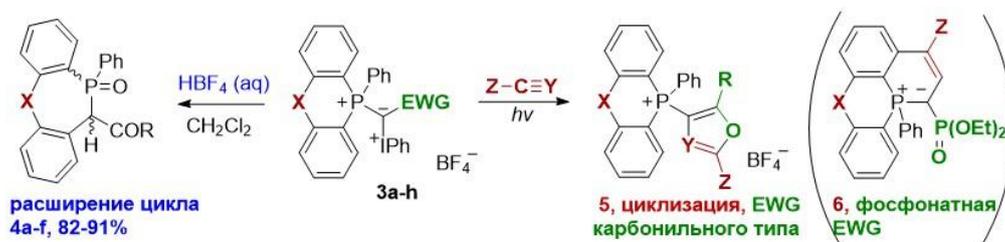


Схема 2. P,O и P,S-смешанные илиды в реакциях расширения цикла и гетероциклизации

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00166.

### Литература

1. А. С. Ненашев, Д. С. Виноградов, А. В. Миронов, Т. А. Подругина, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2020, **12**, 2333.

## Реакция Михаэля этил 4-(2-этокси-2-оксоэтил)-1,2,3-тиадиазол-5-карбоксилата с N-арилзамещёнными малеимидами

**Непочатый Г.Д.<sup>1</sup>, Попова Е.А.<sup>1,2,3</sup>**

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [nepochaty99@yandex.ru](mailto:nepochaty99@yandex.ru)

Молекулы, содержащие тиadiaзольный фрагмент, проявляют широчайший спектр биологической активности в различных областях: противогрибковая, противовоспалительная, противосудорожная, антидепрессивная, антибактериальная и противоопухолевая активность и т.д. [1]. Известны тиadiaзолсодержащие коммерческие препараты, такие как диуретики ацетазоламид и метазоламид или антибиотики цефазедон и цефазолин натрия. Малеимиды, благодаря наличию имидного кольца, легко проникающего через клеточные мембраны, также обладают значительным спектром биологической активности, такой как противогрибковая, антибактериальная и инсектицидная активности [2]. Существует работа по исследованию молекул, содержащих и тиadiaзольный и малеимидный фрагменты, показавшая антифунгицидную активность против грибка *T. mentagrophytes* [3].

В данной работе 1,2,3-тиadiaзол был модифицирован рядом различных N-aryl-замещённых малеимидов. Был проведен скрининг различных оснований, выступающих в роли катализаторов для проведения синтеза. Мягкие основания, такие как пиридин и L-пролин не активировали реакцию. При эквимолярном добавлении триэтиламина реакция тиadiaзола с малеимидом 2а проходит за 3 часа. Лучших результатов удалось добиться с 5 мол.% метилата натрия, с ним полная конверсия малеимида 2а проходила за 1 час. В результате образуется смесь диастериомерных продуктов, выделенных и очищенных с помощью препаративной колоночной хроматографии. Строение полученных соединений доказано методом ЯМР 1H, 13C и масс-спектрометрией.

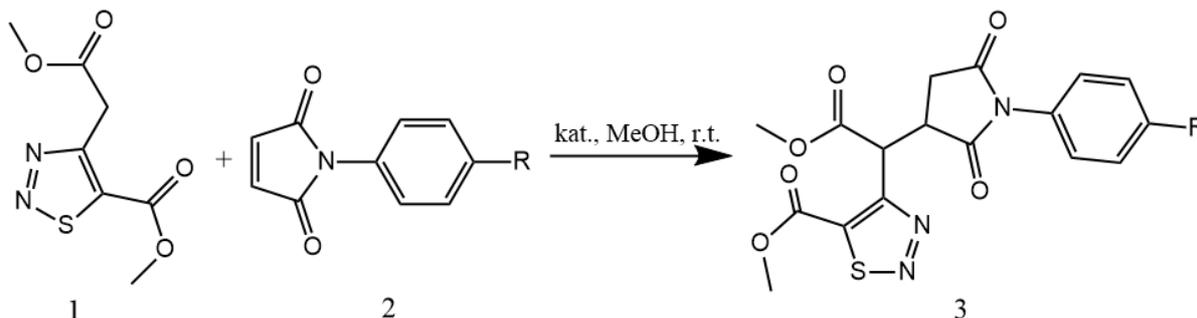


Схема 1. Схема синтеза. R=H (a); R=Cl (b); R=CH<sub>3</sub> (c).

### Литература

1. Irfan, A., Ullah, S., Anum, A., Jabeen, N., Zahoor, A. F., Kanwal, H., Mojzych, M. Synthetic Transformations and Medicinal Significance of 1,2,3-Thiadiazoles Derivatives: An Update. // Applied Sciences, 2021. Vol. 11. P 5742.
2. Ma, Z., Qiu, S., Chen, H.-C., Zhang, D., Lu, Y.-L., Chen, X.-L. Maleimide structure: a promising scaffold for the development of antimicrobial agents. // Journal of Asian Natural Products Research, 2021. P. 1–15.
3. Takatori, K., Hasegawa, T., Nakano, S., Kitamura, J., Kato, N. Antifungal Activities of N-Substituted Maleimide Derivatives. // Microbiology and Immunology, 1985. Vol. 29. P. 1237–1241.



## Реакция двойного метиленового переноса к активированным алкенам и альдегидам: синтез бензилзамещенных циклопропанов и оксиранов Николаева А.А.<sup>1</sup>, Шорохов В.В.<sup>1</sup>, Трушков И.В.<sup>2</sup>, Иванова О.А.<sup>1</sup>

Студентка 6 курса

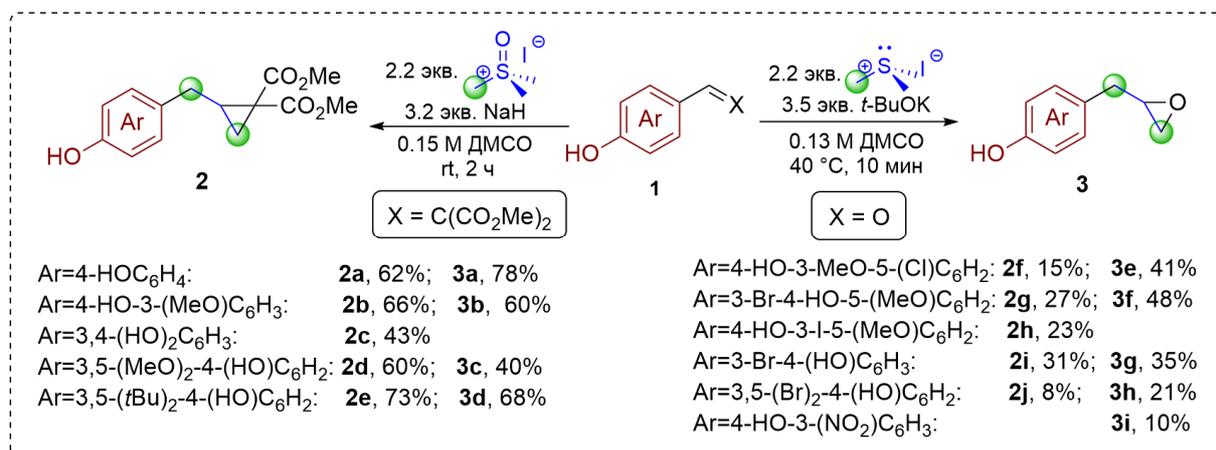
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [fkmt55@mail.ru](mailto:fkmt55@mail.ru)

Реакция Кори-Чайковского, она же реакция метиленового переноса, является эффективной, воспроизводимой и хорошо масштабируемой реакцией для построения трёхчленных циклов [1]. В данной работе была найдена новая версия реакции Кори-Чайковского, протекающая как реакция *двойного метиленового переноса* и открывающая путь к синтезу (гет)арилметилзамещенных циклопропанов и оксиранов. В качестве субстратов в изучаемых процессах были использованы синтетически доступные 2-(4-гидроксибензилиден)малонаты и коммерчески доступные 4-гидроксибензальдегиды, обладающие различными заместителями в ароматическом кольце.

Исследование механизма, в том числе эксперименты с использованием меченого дейтерием илида Кори, выделение полупродуктов при неполной конверсии исходного алкена, позволило сделать вывод, что наличие электронодонорных групп в (гетер)арильном заместителе и способность к *ипсо*-атаке играют решающую роль в реализации этого сложного домино-процесса. Отметим, что синтезированные бензилциклопропаны являются малоизученным подтипом донорно-акцепторных циклопропанов, известных широким спектром своей реакционной способности. В свою очередь, бензилоксираны не только сами проявляют различные виды биологической активности, но и представляют собой перспективные строительные блоки для различных химических превращений.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

### Литература

1. G. L. Beutner, D.T. George, *Organic Process Research & Development*, **2023**, 27 (1), 10-41.





## Синтез ПЭГилированных предшественников адресных липидов для генной терапии

*Ноникашвили И.П., Ештукова-Щеглова Е.А.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: iyanonikashvili@gmail.com*

На сегодняшний день известно большое количество классических методов лечения рака, к ним относят: хирургию, лучевую терапию, радиочастотную абляцию, химиотерапию. Для лечения рака химиотерапия является наиболее распространенным методом. Однако данные методы имеют отрицательное влияние на организм пациента, например, гибель здоровых клеток и тканей [1]. Современным персонализированным подходом для лечения онкологических заболеваний является генная терапия.

Исследования в области генной терапии продолжают из года в год набирать популярность в научном мире. Одной из проблем данного метода лечения является поиск стабильного и безопасного для организма вектора доставки нуклеиновых кислот (НК). Способность катионных липосом формировать электростатические комплексы с отрицательно заряженными НК (липоплексы) позволяет катионным липосомам защитить НК от взаимодействия с нуклеазами сыворотки крови.

В последнее время перспективным направлением лечения опухолевых заболеваний является метод, основанный на действии иммунной системы. Вакцины, активирующие дендритные клетки, способны запускать и поддерживать противоопухолевый иммунный ответ [2]. Для доставки НК в дендритные клетки могут быть использованы катионные липосомы, содержащие адресные липоконъюгаты с углеводным остатком. В структуру такого липоконъюгата входят гидрофобный и адресный модули.

Для повышения стабильности липосом в кровотоке и избегания их агрегации с белками плазмы крови в состав композиции вводят полиэтиленгликоль (ПЭГ) [3]. По этой причине, для разнесения двух модулей адресного липоконъюгата и доступности лиганда для связывания с рецептором, спейсер, входящий в состав адресного липида, также должен быть ПЭГ-природы.

Предлагаемая нами структура гидрофобного модуля адресного липоконъюгата состоит из остатка холестерина, связанного с ПЭГилированным спейсером через карбамоильный линкер. Полученный модуль послужит универсальной платформой для получения адресных липоконъюгатов, которые в дальнейшем в составе катионных липосом будут исследованы на предмет активации дендритных клеток.

### Литература

1. Carnevale R. et al. Chemotherapy, cardiovascular disease and precision medicine: Toward truly individualized treatment for precision cardio-oncology? // International Journal of Cardiology. 2019. Vol. 280. P. 198-199.
2. Markov O. O. et al. Novel cationic liposomes provide highly efficient delivery of DNA and RNA into dendritic cell progenitors and their immature offsets // Journal of controlled release. 2012. Vol. 160 (2). P. 200-210.
3. Saw P. E. et al. Effect of PEG pairing on the efficiency of cancer-targeting liposomes // Theranostics. 2015. Vol. 5 (7). p. 746.



## Особенности реакции 6-амино-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата с диметилхлорацетиленфосфонатом

Носова Н.А., Егоров Д.М., Догадина А.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [nataliaauer2017@gmail.com](mailto:nataliaauer2017@gmail.com)

Производные дигидропиримидинов обладают широким спектром биологической активности и зарекомендовали себя как эффективные противоопухолевые, противовирусные, противомикробные препараты в медицинской практике.

Целью работы является получение новых фосфорилированных производных дигидропиримидинов. Ранее нами был синтезирован этил 3-диметоксифосфорил-7-метил-5-арил-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилат (Схема 1). Взаимодействием диметилхлорацетиленфосфоната **2** с этил 6-метил-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатом **1(a-d)**.

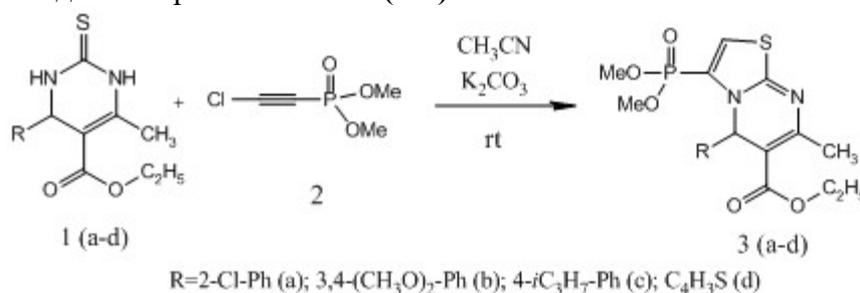


Схема 1. Реакция этил 6-метил-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата с диметилхлорацетиленфосфонатом

В ходе дальнейших исследований был разработан метод получения ряда новых производных дигидропиримидина **4(a-d)**. Неожиданно было обнаружено, что взаимодействие с диметилхлорацетиленфосфонатом **2** протекает с иной хемо- и регионаправленностью. В отличие от ранее изученной реакции в образовании конденсированной структуры участвуют исключительно атомы азота. Реакция идет в присутствии эквивалента карбоната калия в среде безводного ацетонитрила при комнатной температуре в течение 8-16 часов.

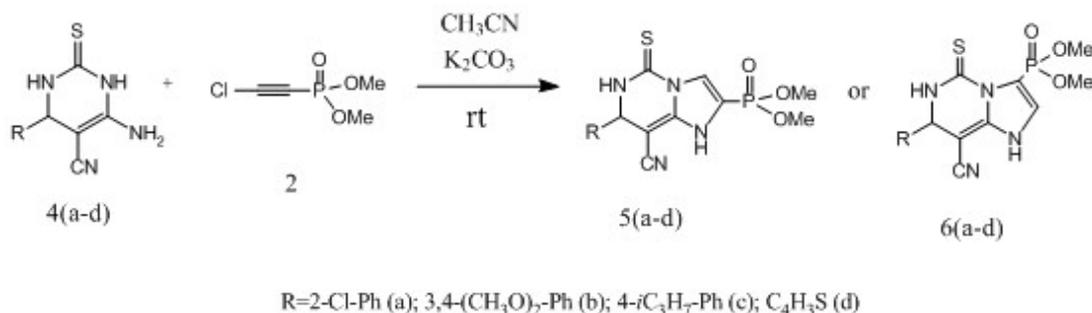


Схема 2. Реакция 6-амино-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата с диметилхлорацетиленфосфонатом

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

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

## Применение арильных комплексов биометаллов в качестве эффективных катализаторов в синтезе полибутилен(адипат-терефталата) (РВАТ)

Овчинникова В.И.<sup>1,2</sup>

Студентка, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: [valeriya.160001@gmail.com](mailto:valeriya.160001@gmail.com)

Мировое производство биоразлагаемых полимеров превышает 2 млн. т. в год. Полибутилен(адипат-терефталат) (РВАТ) является перспективным представителем подобных полимеров, способных заменить полиолефины и полиэтилентерефталат в производстве упаковочных пластиков. Синтез РВАТ основан на поликонденсации бутан-1,4-диола, адипиновой и терефталевой кислот (или диметилтерефталата) в присутствии кислотного катализатора (Рис. 1А). Использование промышленного катализатора  $Ti(OBu)_4$  неприемлемо для получения РВАТ, предназначенного для биомедицинских приложений.

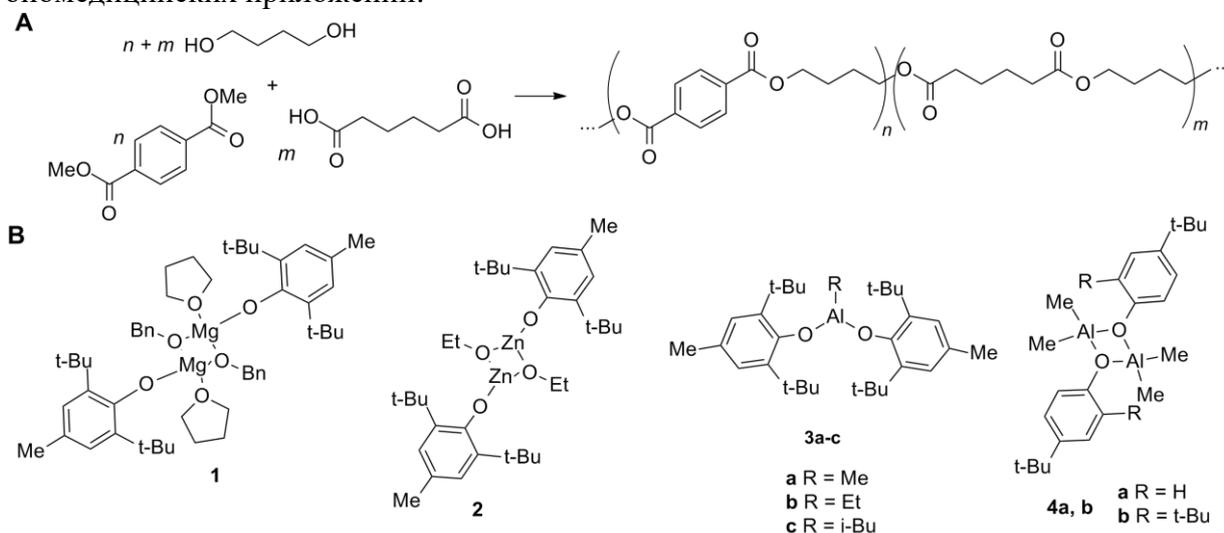


Рис. 1. А Схема синтеза РВАТ; В Синтезированные и изученные катализаторы

Предполагая сходство механизмов переэтерификации в синтезе РВАТ и полимеризации с раскрытием цикла (ПРЦ), в ходе данной работы мы исследовали применимость арильных комплексов биометаллов (Mg, Al, Zn), эффективных катализаторов ПРЦ, в синтезе РВАТ.

В ходе работы получены феноляты Mg, Zn и Al (Рис. 1В), изучена каталитическая активность вновь полученных комплексов в синтезе РВАТ. Полученные образцы охарактеризованы методами ДСК и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Сравнительная оценка эффективности катализаторов **1–4** по сравнению с  $Ti(OBu)_4$  ( $M_n$ ,  $D_M$  полученных образцов) показала, что наиболее высокая степень полимеризации достигалась при использовании комплексов Al (Рис. 1В, **3a–3c**). Полученные при катализе **3a–3c** полимеры имели сопоставимые молекулярно-массовые характеристики по сравнению с образцом, полученным при катализе  $Ti(OBu)_4$ . Таким образом, показана возможность получения РВАТ при катализе нетоксичными комплексами Al для последующего применения в биомедицинских целях [1].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

### Литература

1. Nifant'ev I.E., Ovchinnikova V.I., et al. Aryloxy 'biometal' complexes as efficient catalysts for the synthesis of poly(butylene adipate terephthalate). Mend. Commun. 32 (2022) 351-353.

**Синтез комплексного эфира себаценовой кислоты****Омарли А.Э.<sup>1</sup>, Исрафилова К.О.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
Бакинский филиал, химический факультет, Баку, Азербайджан<sup>2</sup>Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева  
Баку, АзербайджанE-mail: [omerliaynur02@gmail.com](mailto:omerliaynur02@gmail.com)

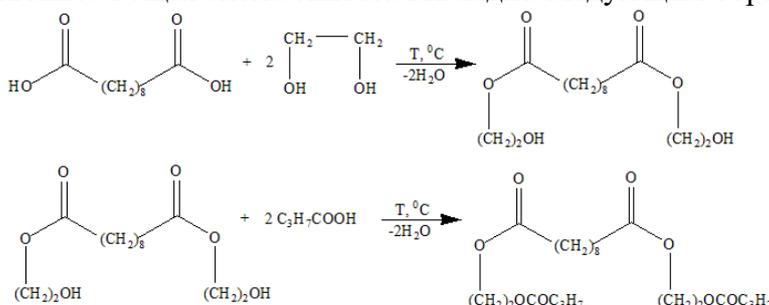
Природные и синтетические сложные эфиры являются важными материалами в химической промышленности. Они чаще всего применяются в производстве синтетических смазочных масел, пластификаторов, красок, продуктов питания, фармацевтических препаратов, косметики, жидкого топлива и т.д. [1]. Среди этих эфиров особый интерес представляют сложные эфиры на основе дикарбоновых кислот из-за их превосходных свойств, таких как низкая летучесть, высокая температура воспламенения, низкая токсичность. Эфиры двухосновных кислот характеризуются отличными низкотемпературными свойствами, стабильностью к сдвигу, хорошей окислительной и термической стабильностью, а также высоким индексом вязкости [2].

В настоящей работе осуществлен синтез комплексного эфира себаценовой кислоты и исследованы его физико-химические свойства.

Процесс этерификации проводили на экспериментальной установке, включающей трехгорлую колбу, механическую мешалку, ловушку Дина-Старка (для выделения воды из реакционной смеси), обратный холодильник и термометр.

В качестве исходных реагентов были выбраны себаценовая кислота, этиленгликоль и масляная кислота.

Синтез комплексного эфира себаценовой кислоты осуществляли постадийно. На первой стадии при мольном соотношении кислота:этиленгликоль = 1:2 был получен дигликолевый эфир, который далее на втором этапе был этерифицирован масляной кислотой. В качестве катализатора и растворителя были использованы Цеокар-2 и *n*-ксилол соответственно. Общая схема синтеза выглядит следующим образом:



Полученное соединение представляет собой жидкость желтого цвета.

**Литература**

1. М.А. Мамедьяров, Ф.Х. Алиева, Г.Н. Гурбанов. Синтетические смазочные масла (структура и свойство). М.: Научный мир, 2017, 336 с.
2. S. Gryglewicz, F.A. Oko. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils // *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol.57, No 3, 2005, pp. 128 – 132.



**Синтез и исследование комплекса марганца (II) с мероцианином.****Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Михайленко М.В., Конарев Д.В.**

Аспирант, 1 года обучения

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

E-mail: [nikita.mr.osipov@mail.ru](mailto:nikita.mr.osipov@mail.ru)

Фотохромные молекулы спиропиранового типа представляют собой большой класс соединений, которые могут претерпевать превращения между мероцианиновой формой с замкнутым циклом (SP) и мероцианином с открытым циклом (MC) при различных внешних воздействиях. Изомер SP почти прозрачен в видимом свете, тогда как изомер MC имеет широкую полосу поглощения за счет сильного  $\pi$ -сопряжения в этой форме при почти плоской форме молекулы. Внешними раздражителями, вызывающими переключение двух форм, могут быть облучение видимым светом, температура, pH и полярность растворов, добавление ионов металлов, изменение окислительно-восстановительного потенциала и др. Spiropyrans могут образовывать комплексы с неорганическими частицами, биологическими объектами и органическими соединениями, выступая в роли акцепторов энергии. В настоящее время наблюдается большой интерес научного сообщества к фотохромным молекулам, и многие исследователи ведут работы в этой области.

В данной работе исследуется взаимодействие фотохромного 1', 3', 3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолина (TMS-BPI) с гексафторацетилацетонатом марганца(II)  $\{Mn^{II}(hfac)_2\}$ , содержащий высокоспиновый  $Mn^{II}$  ( $S = 5/2$ ). Немедленное изменение окраски свидетельствует о переходе фотохромной молекулы в окрашенную открытую форму MC за счет образования комплекса с  $Mn^{II}(hfac)_2$ . Комплекс осаждался в виде кристаллов комплекса  $\{Mn^{II}(hfac)_2(\mu_2-TMS-BPI)\}_2$  (**1**), в котором два  $Mn^{II}(hfac)_2$  связаны в димеры через атом кислорода двух звеньев TMS-BPI (рис. 1). Соединение проявляет интересные магнитные свойства, указывающие на то, что фотохромные молекулы в некоторых случаях могут обеспечить путь для ферромагнитного обмена спинами координированных атомов

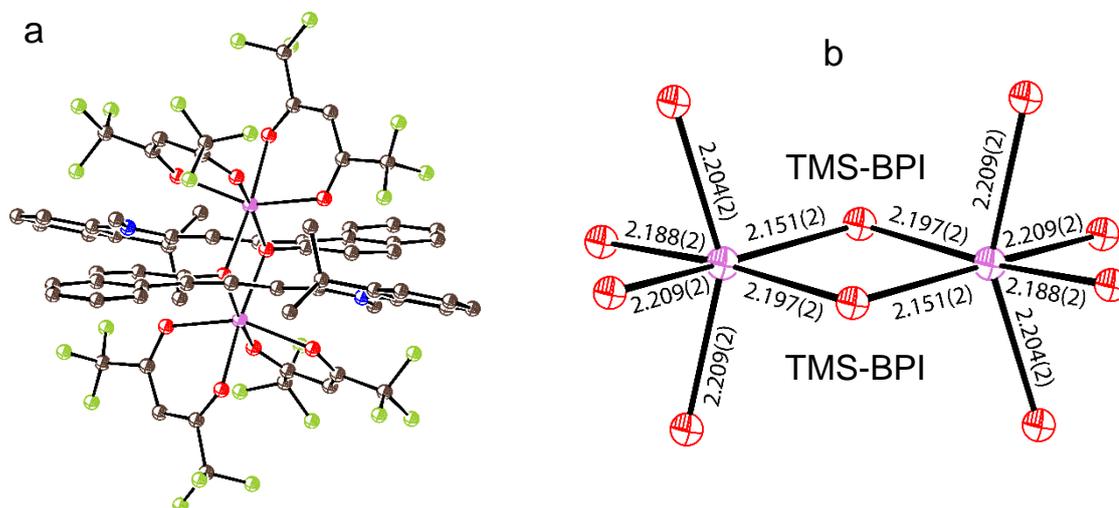


Рис. 1. (a) Вид на димер  $\{Mn^{II}(hfac)_2(\mu_2-TMS-BPI)\}_2$  в **1** приблизительно вдоль TMS-BPI лигандов. Кислород красный, фтор зеленый, углерод коричневый, азот синий, марганец розовый; (b) Искривленное октаэдрическое окружение атомов марганца (II) (показано розовым цветом) из шести атомов кислорода hfac и TMS-BPI (показано красным цветом). Показана длина связей  $Mn^{II}$ -O.

металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00221).

**Исследование новых реакций [3+2]-циклоприсоединения циклических нитронов**
**Остарков С.Н.<sup>1</sup>, Таболин А.А.<sup>2</sup>**

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Москва, Россия

e-mail: ostarkovstepan@gmail.com

Нитронаты уже показали себя как удобные 1,3-диполи в реакциях циклоприсоединения с алкенами [1]. Использование соединений с напряжёнными двойными связями может привести к ускорению реакций и образованию способных к дальнейшим перегруппировкам продуктов. Подобные тандемные реакции позволяют получить требуемое соединение за меньшее число стадий и с более высоким выходом.

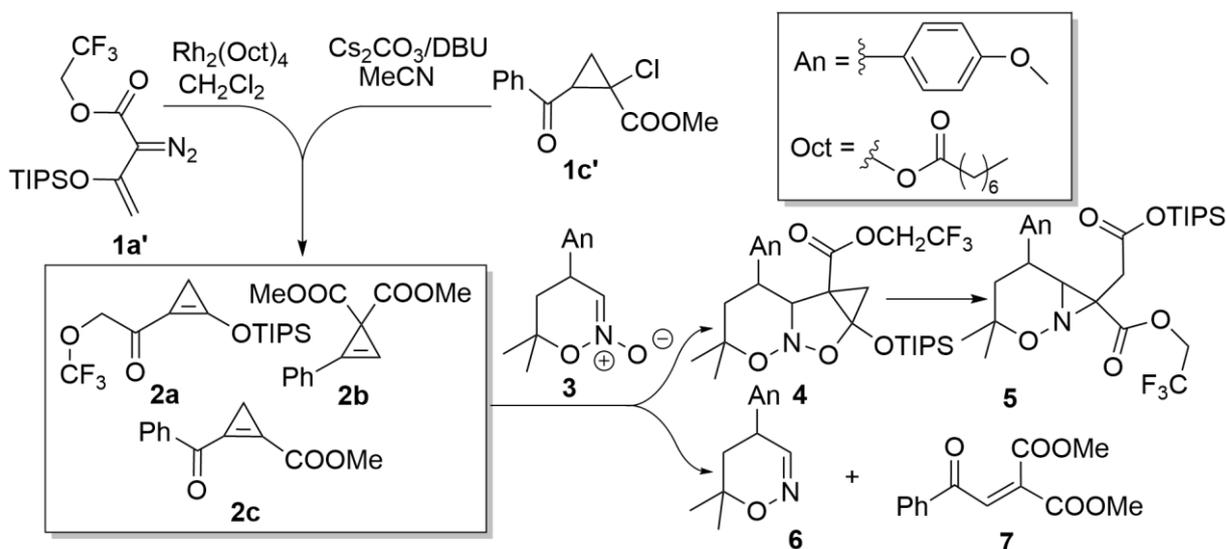


Схема 1. Продукты реакции нитронов с циклопропенами

В качестве соединений с напряжёнными двойными связями в нашем исследовании были использованы донорно-акцепторные циклопропены, так как для них ранее были описаны аналогичные реакции [3+2]-циклоприсоединения с нитронами [2], а также силлилнитронатами [3].

В рамках исследования изучены реакции циклопропенов **1a-c** (причём **1a** и **1c** были получены *in situ* из соответствующих предшественников **1a'** и **1c'**) с циклическими нитронатами на примере нитроната **3** (Схема 1). В результате показано, что в случае циклопропена **1a** идёт ожидаемое [3+2]-циклоприсоединение с образованием продуктов **4** и **5**, а в случае циклопропена **1b** наблюдается дезоксигенирование нитроната с образованием соединений **6** и **7**. Также предприняты попытки провести реакцию с нитронатом **1c**, но была получена трудноанализируемая смесь продуктов. Для циклопропена **1a** проведена оптимизация реакционных условий, что позволило сделать следующий вывод: добавление лигандов, способных связывать родиевый катализатор (например, MeCN, DMSO, пиридин), приводит к повышению выхода (до 98 % по спектру ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F со стандартом PhCF<sub>3</sub> в наилучшем случае).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10011).

**Литература**

1. Tabolin A.A., Sukhorukov A.Yu., Ioffe S.L., Dilman A.D. // *Synthesis* **2017** 49, 3255-3268.
2. Diev V.V., Stetsenko O.N., Tung T.Q., Kopf J., Kostikov R.R., Molchanov A.P. // *J. Org. Chem.* **2008** 73, 2396-2399.
3. Lichtenstein Y.I., Golovanov I.S., Ioffe S.L., Tabolin A.A. // *Tetrahedron* **2022** 10, 132693.

**Основания Манниха на основе 3-гидрокситетрагидрофурана****Охиров Ш.М., Батиева Д.И.**

Магистрант, 2 год обучения

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологии» химический факультет, Уфа,  
РоссияE-mail: [okhirov1999@mail.ru](mailto:okhirov1999@mail.ru)

Однореакторной реакцией Манниха 3-гидрокситетрагидрофурана (**1**) с вторичными аминами в присутствии формальдегида впервые получены соединения: диметил[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]амин (**2a**), ди-н-бутил[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]амин (**2b**), диизопропил[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]амин (**2c**). Соединения (**2a-c**), согласно программе Pass Online, могут проявлять различные виды биологической активности (табл. 1) при их низкой токсичности, рассчитанной на основе программы Gусar Online.

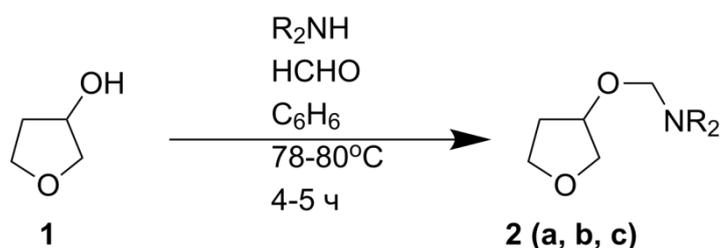


Схема 1. Реакция Манниха с участием 3-гидрокситетрагидрофурана (**1**) формальдегида и вторичных аминов.

Таблица 1. Фармакологическая активность соединений (**2a-c**)

Соединение	Спектр биологической активности	Pa
<b>2a</b>	Для лечения рака предстательной железы	0,804
<b>2b</b>	Для лечения рака предстательной железы	0,761
	Противоопухолевый (для лечения рака легких)	0,731
<b>2c</b>	Антилейкозное (для лечения рака крови)	0,799
	Ингибитор химозина	0,807

Pa – вероятность наличие у соединения активности на основании его структуры.

Выражаем благодарность д.х.н. Талипову Р.Ф., д.х.н. Латыповой Э.Р. за консультации при выполнении работы.

**Синтез новых противомикробных фосфониевых солей, обладающие поверхностной активностью**

**Паденко А. В.,<sup>1</sup> Романов С.Р.,<sup>1</sup> Бахтиярова Ю.В.,<sup>1</sup> Шулаева М.П.,<sup>2</sup> Поздеев О.К.,<sup>2</sup> Галкина И.В.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанская государственная медицинская академия, Казань, Россия

E-mail: [alyonushka.2017@mail.ru](mailto:alyonushka.2017@mail.ru)

В рамках данной работы были синтезированы четвертичные фосфониевые соли на основе третичных фосфинов различной структуры и децилакрилата (Схема 1 и 2) [1].

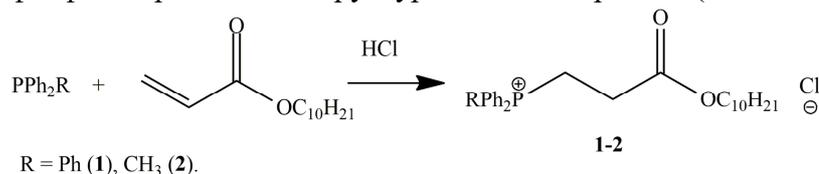


Схема 1.

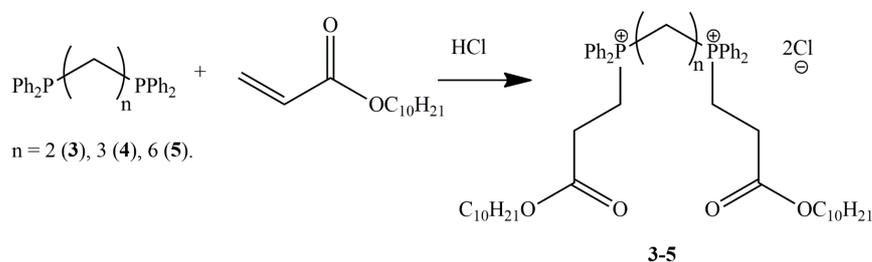


Схема 2.

Известно, что фосфониевые соли с длинными алкильными заместителями обладают поверхностной активностью, они являются катионными ПАВ. В связи с этим, на следующем этапе нашей работы мы решили изучить ККМ для данных структур (Рис.1).

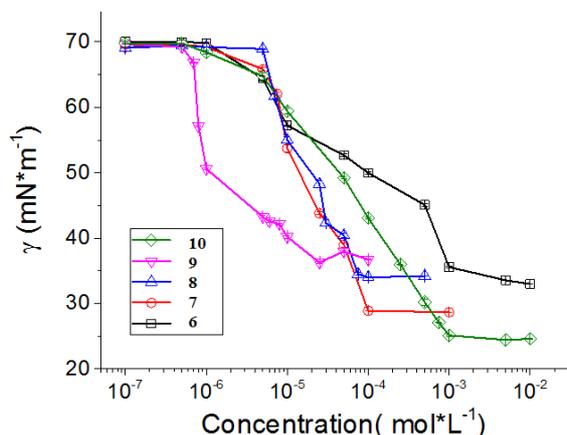


Рис.1 Измерение критической концентрации мицеллообразования

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020).

### Литература

1)Romanov, S.R. Tertiary phosphines in reactions with substituted cinnamic acids / S.R. Romanov, A.F. Aksunova, Y.V. Bakhtiyarova, M.P. Shulaeva, O.K. Pozdееv, S.N. Egrova, I.V. Galkina, V.I. Galkin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V.910, 121130. - P 1-5.



## Меротерпеноиды, как платформа для конструирования супрамолекулярных амфифилов: синтез и взаимодействие с лекарственными препаратами

Панина Ю.В.<sup>1</sup>, Ахмедов А.А.<sup>1,2</sup>, Шурпик Д.Н.<sup>1</sup>, Стойков И.И.<sup>1,2</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup> ФГБНУ Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Казань, Россия

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

Меротерпеноиды – это несколько уникальных классов природных соединений соединений смешанного пути биосинтеза [1]. В последнее десятилетие меротерпеноиды находят применение для ненаправленного транспорта и пролонгирования действия лекарств [2]. Тем не менее, использование меротерпеноидов в направленной доставке имеет ряд ограничений, связанных с их взаимодействиями с клетками и чрезмерно быстрым высвобождением доставляемого субстрата [2]. Для создания универсального средства целевой адресной доставки лекарственного средства нами предложена и реализована стратегия создания супрамолекулярных амфифилов на основе меротерпеноидов и макроциклической платформы пиллар[5]арена [2].

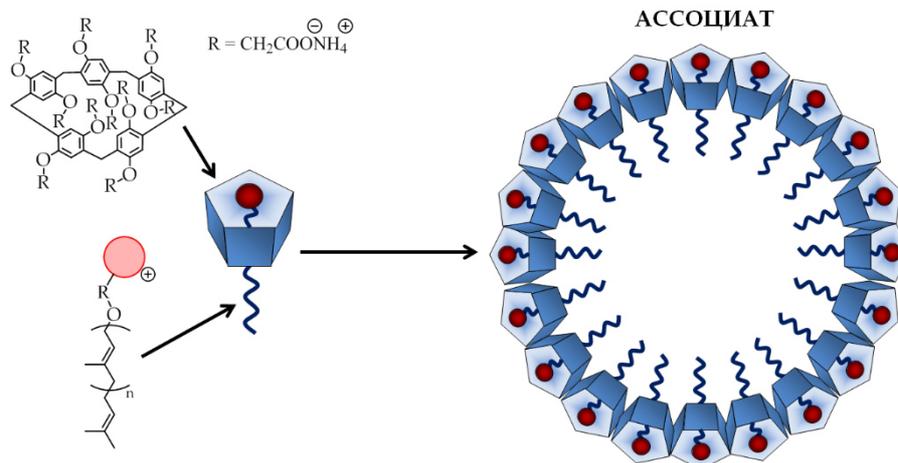


Рис. 1. Пример образования супрамолекулярных амфифилов на основе меротерпеноидов и модельного пиллар[5]арена

В этой работе из терпеновых спиртов был синтезирован ряд новых меротерпеноидов. На их основе были получены комплексы включения по принципу «гость-хозяин» с пиллар[5]аренном. Образование комплексов было подтверждено методом УФ-спектроскопии. Было показано, что устойчивость образующихся ассоциатов зависит от pH. Это позволяет использовать pH-контролируемое высвобождение препарата. Было подтверждено включение противоопухолевого препарата флоксуридина в структуру супрамолекулярного ассоциата с помощью методов ДСР, спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F и 2D DOSY.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00187.

### Литература

1. Shurpik D.N., Akhmedov A.A., Cragg P.J., Plemenkov V.V., Stoikov I.I. Progress in the chemistry of macrocyclic meroterpenoids *Plants* **2020**, V. 9, Reg. 1582.
2. Akhmedov A.A., Shurpik D.N., Padnya P.L., Khadieva A.I., Gamirov R.R., Panina Y.V., Gazizova A.F., Grishaev D.Y., Plemenkov V.V., Stoikov I.I. Supramolecular Amphiphiles Based on Pillar[5]Arene and Meroterpenoids: Synthesis, Self-Association and Interaction with Floxuridine. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, V. 22, Reg. 7950.

## Синтез новых прекурсоров ННС комплексов на основе производных каликс[4]арена

Паскевич И.В.,<sup>1</sup> Гафиатуллин Б.Х.,<sup>1</sup> Бурилов В.А.,<sup>1</sup> Соловьева С.Е.,<sup>2</sup> Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Казань, Россия

E-mail: ilyapaskevich@gmail.com

В органическом синтезе актуальной проблемой является получение сложных структур соединений. Её решением могут быть реакции кросс-сочетания с использованием металлоорганических катализаторов. Эти катализаторы позволяют не только ускорить синтез, но и снизить его температуру, а также использовать более экологичные растворители. Производные (тия)каликс[4]арена благодаря пространственному разделению гидрофильной и липофильной части молекулы обладают амфифильностью, что позволяет проводить реакции в воде и водно-органических системах, а их комплексы применять в реакциях кросс-сочетания.

Монозамещённые производные каликс[4]аренов расширяют возможности для поэтапной модификации молекулы для придания ей заданных свойств. Нами было получено монозамещённое бромпроизводное каликс[4]арена (рис.1) по литературной методике[1]. Производные, полученные кватернизацией 1-замещённых имидазолов являются прекурсорами N-гетероциклических карбенов, с помощью которых можно синтезировать ННС комплекс палладия[2].

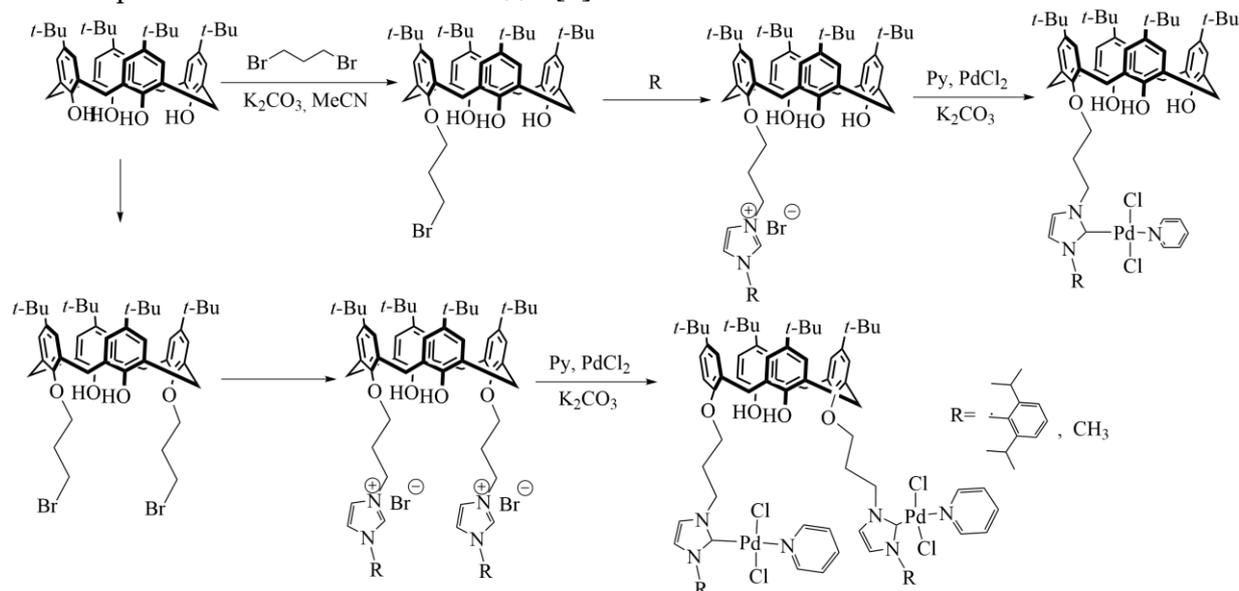


Рис. 1. Стратегия синтеза PEPPSI комплексов на платформе каликс[4]арена

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

### Литература

1. Ben Salem, A. Molecular drug-organiser: Synthesis, characterization and biological evaluation of penicillin V and/or nalidixic acid calixarene-based podands / A. Ben Salem, G. Sautrey, S. Fontanay, R.E. Duval, J.-B. Regnouf-de-Vains // Bioorg. Med. Chem. – 2011. – V. 19. – Is. 24. – P. 7534-7540.
2. Burilov, V. Amphiphilic Pd (II)-NHC complexes on 1,3-alternate p-tert-butylthiacalix[4]arene platform: synthesis and catalytic activities in coupling and hydrogenation reactions / V. Burilov, B. Gafiatullin, D. Mironova, E. Sultanova, V. Evtugyn, Y. Osin, I. Antipin // Eur. J. Org. Chem. – 2020. – Is. 15. – P. 2180-2189.

**Функционализация вторичных аминов как способ модификации пиллар[5]арена фармакофорными фрагментами****Пергат А. В., Александрова Ю. И., Шурник Д.Н., Зеленихин П.В., Стойков И. И.***Студент, 4 курс бакалавриата**Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия**E-mail: [pergatarina@yandex.ru](mailto:pergatarina@yandex.ru)*

Растущее число инфекций, вызываемых золотистым стафилококком *S. aureus* и кишечной палочкой *E. Coli* с множественной лекарственной устойчивостью, показали, что на сегодняшний день важной задачей является выявление и разработка альтернативного способа введения антибактериальных средств, механизм устойчивости бактерий к которым отличается от механизма устойчивости к традиционным формам введения антибиотиков.

Пилларарены – новый тип макроциклов, открытый в 2008 году Т. Огоши и др., с повторяющимся гидрохиноновыми звеньями, соединенными метиленовыми мостиками в *para*-положениях. Они привлекли внимание благодаря их применению в качестве основных строительных блоков при изготовлении многофункциональных и биоактивных материалов.

Для подбора оптимальных условий и влияния заместителей в платформе пиллар[5]арена на антибактериальные свойства мы предварительно получили производные следующих гетероциклов: морфолина, пиперидина, пирролидина. Далее эти прекурсоры были введены в реакцию с декабромэтоксипиллар[5]ареном с получением целевых макроциклов с хорошими выходами. Дополнительно были получены новые водорастворимые деказамещенные производные пиллар[5]арена, содержащие аммониевые, алкильные, ацильные, арильные и стрептоцидные фрагменты. Для этого в пиллар[5]арен был введен тиахолиновый фрагмент.

Структура всех полученных макроциклов была подтверждена современными физическими и физико-химическими методами исследования: ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопией, MALDI и ESI масс-спектрометрией и тонкослойной хроматографией. Способность к самосборке и агрегации установлена методом ДРС.

После синтеза и определения структурных характеристик катионных производных пиллар[5]арена была систематически исследована их антибактериальная активность по отношению к ряду биопленок патогенных микроорганизмов при помощи колориметрического MIC-теста. Было показано, что синтезированный макроцикл, содержащий стрептоцидный фрагмент, обладает высокой активностью в ингибировании грамположительных и грамотрицательных бактерий, при этом не проявляя генотоксичности в тесте Эймса. Это катионное производное пиллар[5]арена может быть использовано в качестве кандидата для борьбы с лекарственно-устойчивыми бактериальными инфекциями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-73-10166.



## Синтез и биологическая активность 2-[2-метил-4-(3-арил-1,2,4-оксадиазол-5-илметилтио)фенокси]алкановых кислот и их эфиров

*Песочинская К.В., Попков С.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия*

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

Для борьбы с сахарным диабетом и метаболическим синдромом – заболеваниями, которые в настоящее время стали очень актуальными, используется, а также разрабатывается большое количество лекарственных препаратов, среди которых активно находят применение агонисты рецепторов активатора пролиферации пероксисом (PPAR $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ ) [1]. В 1992 году британской компанией GlaxoSmithKline (GSK) совместно с Ligand Pharmaceuticals (США) был разработан один из таких препаратов – GW501516 (Кардарин, Эндуробол) – селективный агонист  $\delta$ -рецептора активатора пролиферации пероксисом (PPAR $\delta$ ). Изначально он показал свою эффективность в лечении ожирения и сахарного диабета II-ого типа, но затем в исследованиях на крысах у него была обнаружена гепатотоксичность.

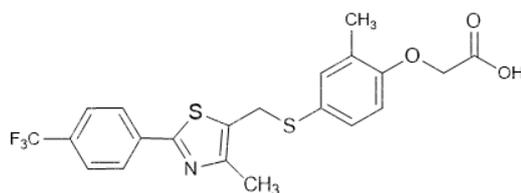


Рис. 1. Структурная формула GW501516 (Кардарина, Эндуробола)

В связи с этим возникает необходимость синтеза перспективных структурных аналогов с пониженной токсичностью за счет замены тиазольного цикла на оксадиазольный, а также вариации заместителей в ароматическом кольце. Нами был разработан пятистадийный синтез различных структурных аналогов исходного GW501516. Полученные аналоги находятся на стадии изучения биологической активности и токсичности.

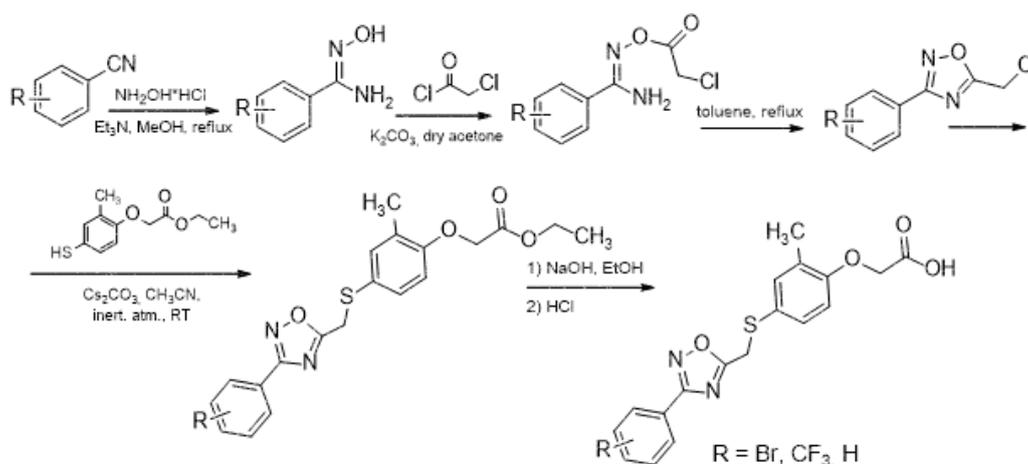


Схема 1. Синтез структурных аналогов GW501516

### Литература

1. Dressel U., Allen T. L. The Peroxisome Proliferator-Activated Receptor  $\beta/\delta$  Agonist, GW501516, Regulates the Expression of Genes Involved in Lipid Catabolism and Energy Uncoupling in Skeletal Muscle Cells // Mol. Endocrin. 2003. Vol. 17. P. 2477-2493.

## Синтез и фотохромные свойства фенантролин-спирооксазина и фотомагнитного комплекса диспрозия на его основе

**Петин А.В.**

*Студент, 4 курс специалитета*

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

*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [pvo73a@gmail.com](mailto:pvo73a@gmail.com)*

Фотопереключаемые материалы, которые могут переходить в другую форму под действием света, представляют значительный интерес в качестве оптического хранилища информации, молекулярных машин и умных поверхностей. Многообещающий путь внедрения оптической переключаемости в магнитные материалы – использование органических фотохромных молекул в качестве лиганда в координационных соединениях. Координационная связь между металлом и лигандом позволит с помощью фотоизомеризации модулировать свойства металла в комплексах [1,2].

В данной работе разработана методика синтеза 1-бензил-3,3-диметилспиро [индолин-2,2'-[2H-1,4]оксазино-[2,3-f]-[1,10]фенантролина] в лабораторной микроволновой установке. Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура полученного спирооксазина. На его основе синтезирован комплекс с диспрозием, сочетающий фотохромные и магнитные свойства.

Для полученных соединений исследованы спектральные свойства методом УФ-видимой спектроскопии. Показано, что для спирооксазина характерен значительный сольватохромный эффект.

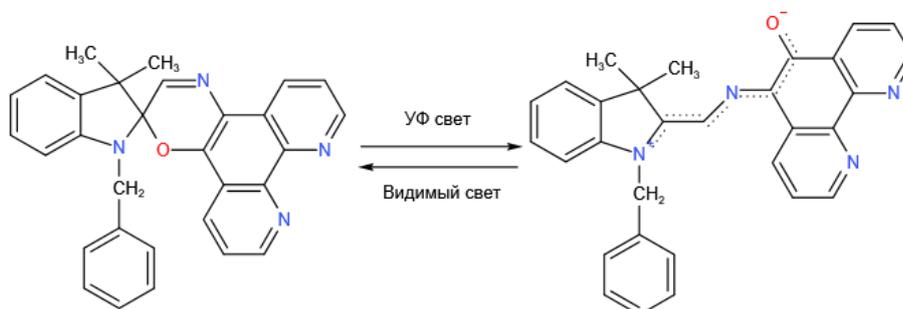


Рис.1. Фотохимическая реакция спирооксазина

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, номер гранта 075-15-2020-779.*

### Литература

- Michelle M. Paquette, Roni A. Kopelman, Elvira Beitler and Natia L. Frank. Incorporating optical bistability into a magnetically bistable system: a photochromic redox isomeric complex// Chem. Commun. 2009 P. 5424-5426.
- V. F. Plyusnin, E. M. Glebov, V. P. Grivin, V. V. Korolev, A. V. Metelitsa, N. A. Voloshin, and V. I. Minkin. Photochromic properties of phenanthroline-annulated spirooxazine in the solid state// Russ.Chem.Bull., Int.Ed., No. 1, P. 124-131, January, 2011.

## Синтез и структура первых макроциклических фенантролиндиамидов на основе N,N'-диарилзамещенных $\alpha,\omega$ -алкандиаминов

Петров В.С., Евсюнина М.В., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [vs.petrov25@gmail.com](mailto:vs.petrov25@gmail.com)

Ядерная энергетика является эффективным способом производства энергии, не связанным с выбросами в атмосферу диоксида углерода. Главным препятствием на пути ее развития является необходимость переработки высокоактивных отходов. [1]

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты активно исследуются в качестве экстрагентов для переработки и утилизации отработавшего ядерного топлива [2].

В последние годы прослеживается тренд использования макроциклических соединений в радиохимии [3, 4]. Вместе с этим, в литературе практически отсутствуют примеры синтеза макроциклических фенантролиндиамидов и исследования их экстракционных свойств для разделения f-элементов.

На основе N,N'-диарилзамещенных  $\alpha,\omega$ -алкандиаминов и дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, а также её 4,7-дихлорзамещённого аналога нами впервые синтезированы макроциклические соединения, содержащие в своём строении ядро 1,10-фенантролина-2,9-диамида, в котором амидные атомы азота связаны линкерами различной длины и природы.

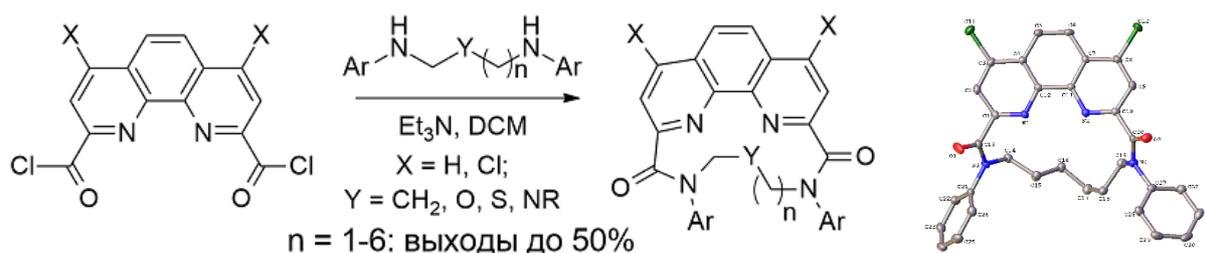


Схема 1. Синтез макроциклических фенантролиндиамидов

Так, в случае углеводородных линкеров с числом  $\text{CH}_2$ -групп от 3 до 6 искомые макроциклы удаётся получать с выходами до 50%. Строение полученных соединений исследовано как спектральными методами, так и методом РСА.

В настоящее время нами исследуются координационные и экстракционные свойства полученных соединений, в ряде случаев показывающих высокие факторы разделения для пары Am(III)/Eu(III), а также продолжается молекулярный дизайн макроциклических фенантролиндиамидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №21-73-10067

### Литература

1. OECD/NEA, The Role of Nuclear Energy in a Low-carbon Energy Future, Paris, 2012, **6887**.
2. Leoncini, A., Huskens, J., Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* 2017, **46**, 7229.
3. Smirnov, I.V. et al. *Radiochemistry*. 2018, **60**, 470.
4. Chetry, A.V. et al. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2015, **81**, 301.



## Три и тетрапиррольные макроциклы, содержащие тиофеновые фрагменты: синтез и оптические свойства

*Петухова А.А., Иванов А.В., Борисова Н.Е.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [arisha.petukhova@mail.ru](mailto:arisha.petukhova@mail.ru)*

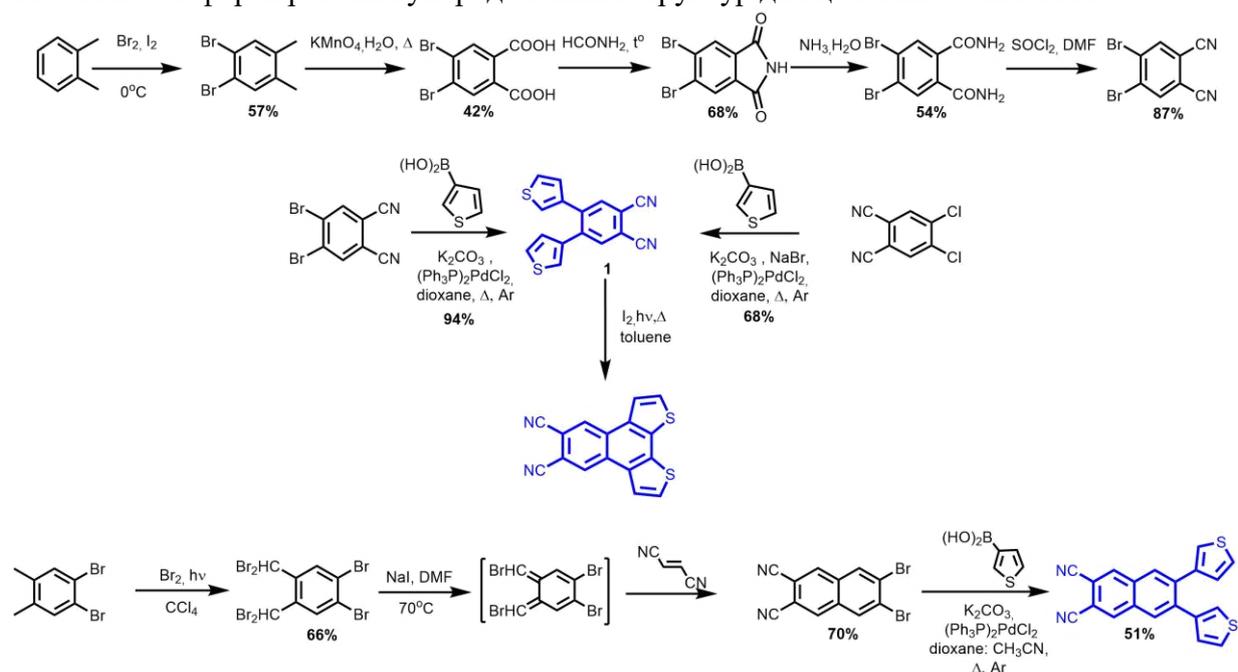
Тиенильные группы – одни из наиболее популярных в синтезе материалов для органической электроники. Электроноизбыточные гетероциклические фрагменты позволяют придать материалам на их основе свойства доноров электронов. Фталоцианины и родственные пиррол-содержащие соединения, благодаря интенсивному поглощению в видимом и ближнем ИК диапазоне, широко исследуются в качестве составляющих солнечных элементов. Введение тиенильных фрагментов в структуру фталоцианинов может способствовать улучшению их проводимости, а также самоорганизации на поверхности за счет дополнительных стэкинг взаимодействий.

Целью данной работы являлся синтез новых тиенил-замещенных порфиразинов, субфталоцианинов и фталоцианинов и нафталоцианинов, исходя из соответствующих ароматических динитрилов. Синтез замещенного фталонитрила **1** реализован двумя путями: исходя из коммерчески доступного, но дорогого 4,5-дихлор-фталонитрила и исходя из 4,5-дибромфталонитрила. Синтез последнего осуществляли исходя из *o*-ксилола в 5 стадий. Обнаружено, что под действием света в присутствии йода *bis*(3-тиенил)-замещенный фталонитрил способен регоселективно вступать в реакцию Шолля с образованием бензодитиофен аннелированного фталонитрила.

Кроме того, в 4 стадии получен *bis*(3-тиенил)-замещенный 2,3-дицианофталин.

На основе синтезированных ароматических нитрилов по реакции темплатного синтеза получены комплексы бора, цинка и магния. Цинковый и магниевый комплексы, подвергнутые деметаллированию послужили удобными прекурсорами для получения комплексов лантанидов.

Показано, что основной максимум поглощения полученных соединений смещается в длинноволновую область в ряду субфталоцианин < фталоцианин < бензодитиофен аннелированный фталоцианин < 2,3-нафталоцианин, что вызвано увеличением системы ароматического сопряжения. Методом атомно-силовой микроскопии показана возможность формирования упорядоченных структур для целевых комплексов.



**Одностадийный синтез новых мостиковых азаетероциклов****Подrezова А.Г.,<sup>1</sup> Грудова М.В.<sup>2</sup>**

Аспирант, 1 курс.

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов, Москва, Россия<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, РоссияE-mail: [alexandra.podrezova@mail.ru](mailto:alexandra.podrezova@mail.ru)

1,3,5-Триазинаны являются привлекательными структурами, обладающие широким спектром биологической активности и часто используются в синтетической и медицинской химии [1,2].

Была разработана эффективная однореакторная методика синтеза мостиковых 1,3,5-триазинанов - неисследованных классов гетероциклических полидентатных соединений. С помощью псевдопятикомпонентной реакции между первичными диаминами (этилендиамин, 1,3-пропилендиамин, 1,4-бутилендиамин), сульфаниламидами или ароматическими аминами и тремя эквивалентами параформальдегида был получен широкий ряд 1,3,5-триазабицикло[3.2.1]октанов, 1,3,5-триазабицикло[3.3.1]нонанов и 1,6,8-триазабицикло[4.3.1]деканов. Наиболее оптимальными условиями конденсации являются кипячение в хлороформе в присутствии 10% мольн.  $Mg(ClO_4)_2$ .

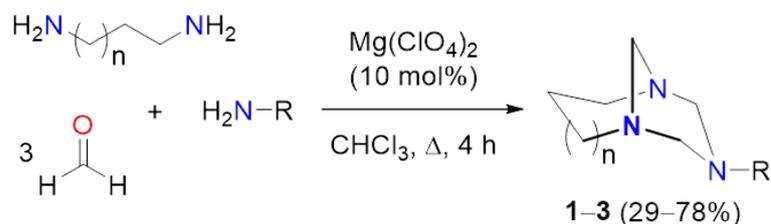


Схема 1. Общая схема синтеза бициклический азасоединений

Таблица 1. Полученные триазинаны.

Соед.	R	Выход, %		
		1 n = 0	2 n = 1	3 n = 2
<b>a</b>	PhSO <sub>2</sub>	57	55	49
<b>b</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	78	66	72
<b>c</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	43	60	62
<b>d</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	53	44	43
<b>e</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	65	61	72
<b>f</b>	4-Cl,3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	31	34	35
<b>g</b>	Naphth-1-yl-SO <sub>2</sub>	55	50	48
<b>h</b>	Ph	45	-	-
<b>i</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	-	-
<b>j</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	-	-
<b>k</b>	2-aminopyridine	29	-	-
<b>l</b>	4-aminopyridine	41	-	38

Структура полученных соединений была подтверждена комплексом физико-химических методов анализа, включающих данные ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и РСА.

**Литература**

- Zhang J. et al. Research Progress of 1, 3, 5-Triazinanes in the Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles // Chinese Journal of Organic Chemistry. 2021. Vol. 41, № 11. P. 4154–4166.
- Singla P., Luxami V., Paul K. Triazine as a promising scaffold for its versatile biological behavior // European Journal of Medicinal Chemistry. Elsevier Masson SAS, 2015. Vol. 102. P. 39–57.



**Синтез производных пирроло- и дипирроло- бензодиазепинов****Подчуфарова В.А., Зиновьева А.Д., Борисова Т.Н.**

Студент, 3 курс специалитета

Российский университет дружбы народов. Москва, Россия

E-mail: [Valeria.podchufarova@yandex.ru](mailto:Valeria.podchufarova@yandex.ru)

Хорошо известно, что пирролобензодиазепины способны проявлять разнообразную биологическую активность. [1] Данный класс соединений обладает антибактериальным [2] и противоопухолевым действием [3], поэтому разработка современных способов получения таких структур привлекает интерес исследователей. Синтезируемые нами дипирролобензодиазепины ранее не были описаны в научной литературе.

Так, был разработан метод синтеза 4-ароил-6*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов **1a-c** методом one-pot из 1-(2-аминометилфенил)пиррола и замещенных арилглиоксаль моногидратов. Далее были изучены домино-реакции соединений **1a-c** с участием ряда  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов (акролеин, коричный и кротоновый альдегиды) и циклогексенона-2 с целью получения производных дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов **2-5**. Превращения проводились в трифторэтанол при 40 °С.

Кроме этого, была опробована многокомпонентная домино-реакция с участием 1-(2-аминометилфенил)пиррола, арилглиоксаль моногидрата и соответствующих алкенов в присутствии трифторуксусной кислоты в хлороформе при 50 °С, приводящая к синтезу дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов **2-5**.

Таким образом, разработан метод получения пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов и дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов из простых соединений. Строение всех полученных производных подтверждено комплексом спектральных данных, для **5a** приведены данные РСА.

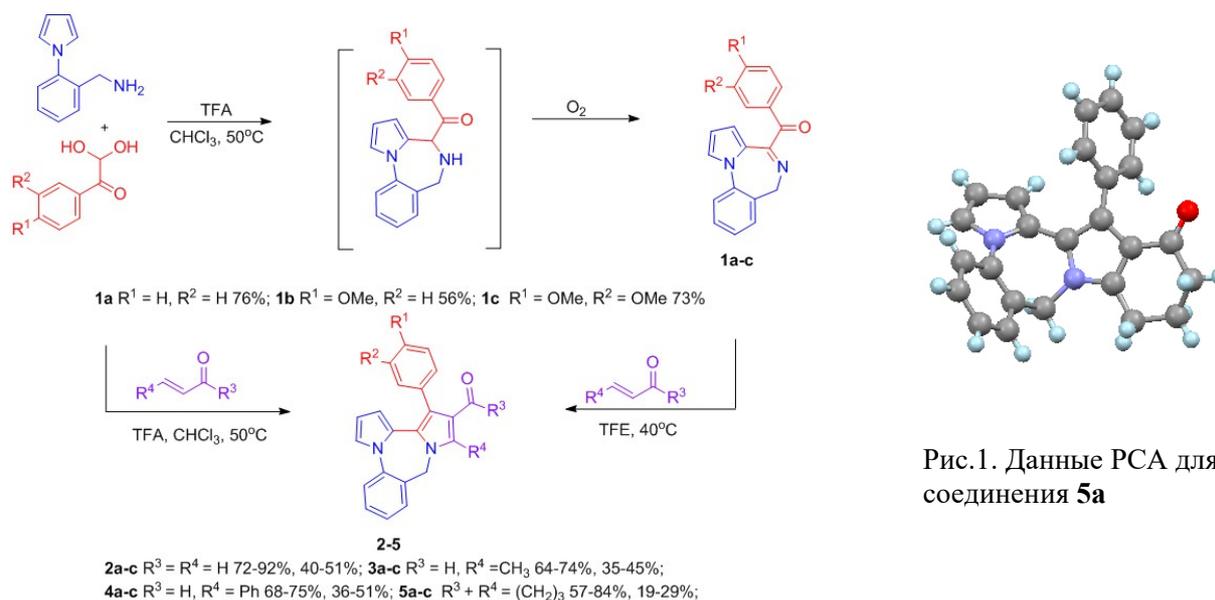


Рис.1. Данные РСА для соединения **5a**

**Литература**

- Huang T., Wang X., Guo W., Lin Sh. Tryptophan-Derived Microbial Alkaloids//Comprehensive Natural Products III. 2020. Vol. 2. P. 393-445.
- Arora N., Dhiman P., Kumar Sh., Singh G., Monga V. Recent advances in synthesis and medicinal chemistry of benzodiazepines//Bioorganic Chemistry. 2020. Vol. 97. P. 103668.
- Withers J.M., Padroni G., Pauff S.M., Clark A.W., Mackay S.P., Burley G.A. DNA Minor Groove Binders as Therapeutic Agents//Comprehensive Supramolecular Chemistry II. 2017. P. 149-178.

## Синтез наноструктурированных люминофоров с углеродным центром ветвления и сравнение их оптических свойств с кремнийорганическими аналогами

Поляков Р.А., Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А.,  
Пономаренко С.А.

Студент, 5 курс специалитета

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (ИСПМ РАН), Москва, Россия

E-mail: [r.polyakov@ispm.ru](mailto:r.polyakov@ispm.ru)

В настоящее время изучение ядерной физики основывается на использовании разнообразных устройств, например, пластиковых сцинтилляторов, которые играют ключевую роль в детектировании ионизирующего излучения. Одной из функциональных основ такого устройства является сместитель спектра, позволяющий получить из спектра в широком УФ диапазоне спектр в видимой области. Для достижения этой цели разумно использование наноструктурированных люминофоров (НЛ) - молекул, в структуре которых объединены два типа хромофоров таким образом, что сохраняется изолированность сопряжённых систем хромофоров (относительно друг друга) и реализуется Фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) [1]. Настоящая работа нацелена на сравнение оптических свойств НЛ с углеродным и кремниевым центрами ветвления (схема 1) [2]. Выбраны молекулы, включающие четыре одинаковых донорных фрагмента и один акцепторный: донорные *para*-терфенил (**3P**), 2,5-дифенилоксазол (**PPO**) и акцепторный 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол (**POPOP**).

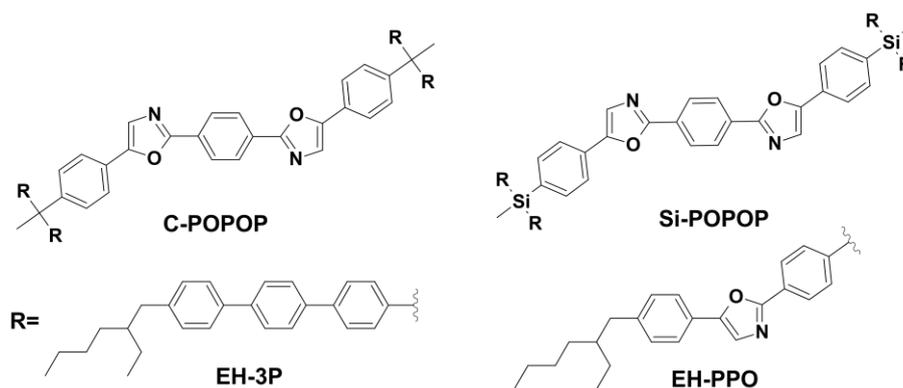


Схема 1. Строение рассматриваемых люминофоров.

В данной работе определена схема синтеза углеродных аналогов кремнийорганических НЛ. Основным прекурсором в предлагаемом нами подходе является новый трифункциональный углеродный центр ветвления, для получения которого апробировано два способа. Дальнейшая функционализация базируется на проведении реакций кросс-сочетания и на получении соответствующих прекурсоров. Структура полученных люминофоров подтверждена с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, чистота продуктов показана с помощью гельпроникающей хроматографии. Описаны оптические свойства разбавленных растворов двух новых люминофоров в ТГФ.

Эта работа выполнена благодаря поддержке Президентского гранта для ведущих научных школ НШ- 3843.2022.1.3.

### Литература

- Borshchev O. V., Surin N. M., Skorotetcky M. S., Ponomarenko S. A. Highly efficient wavelength shifters: design, properties, and applications // INEOS OPEN. 2019, Vol. 2. Issue 4. P. 112–123
- Ponomarenko S. A., Surin N. M., Skorotetcky M. S., Borshchev O. V., Pisarev S. A., Svidchenko E. A., Fedorov Y. V., Molins F., Brixner T. Ultrafast intramolecular energy transfer in a nanostructured organosilicon luminophore based on p-terphenyl and 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7. Issue 46. P. 14612-14624

## Синтез и оптические исследования люминофоров на основе 2,1,3-бензотиадиазола с высоким торсионным углом

Попова В.В.,<sup>1</sup> Скоротецкий М.С.,<sup>2</sup> Борщев О.В.,<sup>2</sup> Сурин Н.М.,<sup>2</sup> Свидченко Е.А.,<sup>2</sup>  
Пономаренко С.А.<sup>2</sup>

Студентка, 5 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской  
Академии Наук, Москва, Россия

E-mail: [eerymc613@yandex.ru](mailto:eerymc613@yandex.ru)

Донорно-акцепторные системы высоко востребованы в разных областях органической электроники благодаря своим уникальным свойствам. Варьируя электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты таких структур, возможно тонко настраивать оптические свойства соединений. В качестве акцепторного блока широко используется 2,1,3-бензотиадиазол. Его исключительные оптоэлектронные свойства позволяют синтезировать эффективные люминофоры с различными донорными блоками [1, 2].

Применение 1,4-диметилбензола в качестве донорных фрагментов с молекулой бензотиадиазола может привести к увеличению торсионного угла между этими звеньями. Изменение компланарности молекулы приводит к нарушению сопряжения и изменению оптических свойств.

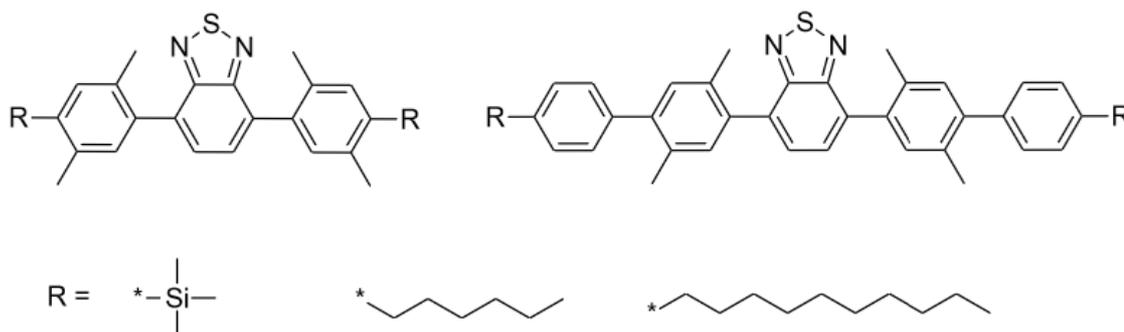


Рис. 1 Химическая структура полученных люминофоров

Основная цель работы – исследование взаимосвязи химической структуры и свойств таких систем. Для этого был синтезирован ряд новых симметричных люминесцентных молекул, состоящих из электроноакцепторного центра бензотиадиазола, 1,4-диметилбензола и бензольных фрагментов, с помощью Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки. Для изучения кристаллической упаковки также были синтезированы молекулы с различными терминальными заместителями, такими как триметилсилан, а также производные с гексильной и децильной цепями (рис. 1).

Исследование выполнено за счёт гранта РФФ № 22-13-00255.

### Литература

1. Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Pisarev S.A., Ponomarev S.A. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electron-withdrawing core on their absorption-luminescent properties // *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 155. P. 284–291
2. Postnikov V.A., Lyanikova M.S., Kulishov A.A., Sorokina N.I., Voloshin A.E., Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Ponomarev S.A. Growth anisotropy and crystal structure of linear conjugated oligomers // *Physics of the Solid State*. 2019. Vol. 61, No. 12. P. 2322–2355.

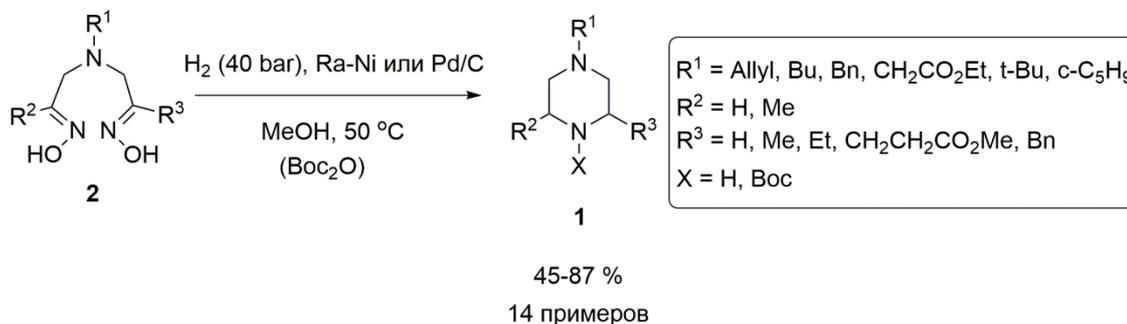
**Новый подход к синтезу несимметрично-замещенных N-алкилпиперазинов****Поспелов Е.В.<sup>1,2</sup> Сухоруков А.Ю.<sup>2,3</sup>**

Студент, 6 курс специалитета

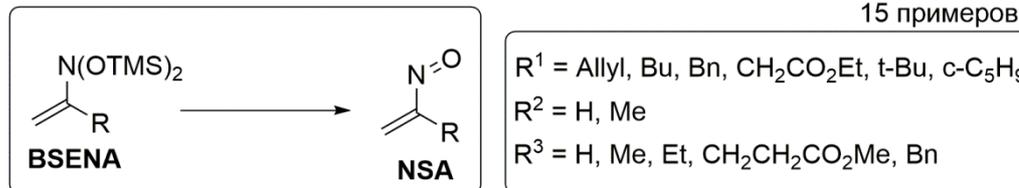
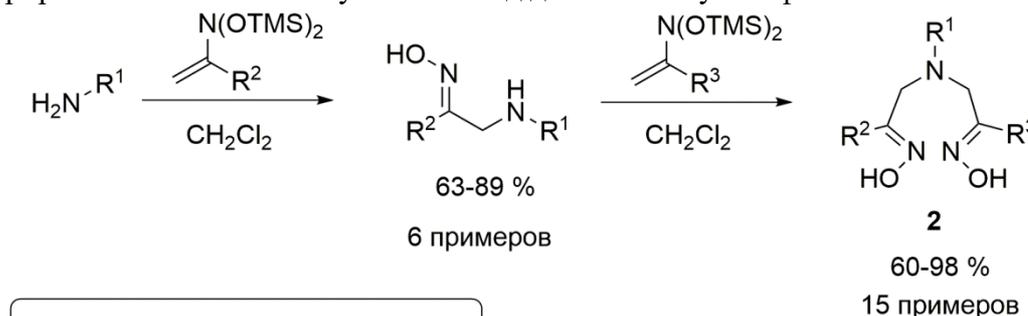
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва,  
Ленинский проспект, 47<sup>3</sup>РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9E-mail: [evpos00@mail.ru](mailto:evpos00@mail.ru)

Замещенные азотистые гетероциклы, такие как пиперидины или пиперазины, являются ценными полупродуктами в синтезе различных природных соединений. Однако их синтез, особенно несимметрично-замещенных, не всегда является простой задачей.

Нами предложен новый подход к синтезу N-алкилпиперазинов **1**, которые могут рассматриваться как предшественники в синтезе различных лекарственных препаратов. Ключевой стадией синтеза является реакция каталитического гидрирования несимметричных 1,5-диоксимов **2**.

Схема 1. Синтез целевых пиперазинов **1**

Необходимые диоксимы **2** были синтезированы путем последовательного присоединения по Михаэлю двух молекул нитрозоалкенов NSA к различным аминам. В качестве удобного источника нестабильных NSA нами были использованы их устойчивые нитрозоацетали N,N-бис(силокси)енамины BSENA, которые позволяют генерировать NSA в мягких условиях под действием нуклеофилов.

Схема 2. Синтез необходимых 1,5-диоксимов **2**

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).





## Винилирование терпеновых спиртов карбидом кальция для синтеза новых мономеров

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

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: st096921@student.spbu.ru*

Терпены – широкий класс природных соединений разнообразного строения, который на протяжении длительного времени остается предметом исследований. Большинство работ по химии природных соединений посвящены изучению биологической активности нативных соединений или их производных [1]. Однако многие природные соединения можно рассматривать в качестве перспективных субстратов для материаловедения, например, для синтеза полимеров. Так, ненасыщенные терпены мирцен, фарнезен образуют полимеры [2, 3]. Но таких «готовых» природных мономеров крайне немного и их число ограничено. Полусинтетические мономеры можно получить путем введения в структуры терпеноидов ненасыщенной и способной к полимеризации группы, например, винильной.

Целью настоящей работы является получение виниловых эфиров природных спиртов. В качестве источника ацетиленовой функции был использован карбид кальция, который успешно зарекомендовал себя как удобный и безопасный заменитель газообразного ацетилена в реакциях с алифатическими и ароматическими спиртами, аминами, тиолами [4].

Реакция насыщенных терпеновых спиртов, например, бетулина протекает гладко с получением моно- и дивинилового эфира. Ненасыщенные терпенолы, такие как гераниол, нопол, фитол ведут себя неоднозначно. Помимо виниловых эфиров в реакции образуются диены – продукты отщепления ОН-группы. Мы предполагаем, что образование алкенов как побочных продуктов связано с конкурирующей реакцией элиминирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-73-00060.*

### Литература

1. Salakhutdinov N.F., Volcho K.P., Yarovaya O.I. Monoterpenes as a renewable source of biologically active compounds // Pure Appl Chem. 2017. Vol. 89. P. 1105-1117.
2. Mosquera M.E.G., Jiménez G., Taberero V., Vinuesa-Vaca J., García-Estrada C., Kosalková K., et al. Terpenes and Terpenoids: Building Blocks to Produce Biopolymers // Sustain Chem. 2021. Vol. 2. P. 467-492.
3. Wahlen C., Frey H. Anionic Polymerization of Terpene Monomers: New Options for Bio-Based Thermoplastic Elastomers // Macromolecules. 2021. Vol. 54. P. 7323-7336.
4. Voronin V.V., Ledovskaya M.S., Bogachenkov A.S., Rodygin K.S., Ananikov V.P. Acetylene in Organic Synthesis: Recent Progress and New Uses. // Molecules. 2018. Vol. 23. 2442.





Получение производных 1,2,4-оксадиазин-5-онов в реакциях амидоксимонов с диметилмалеатом и диметилфумаратом

Преснухина С.И.<sup>1</sup>, Тарасенко М.В.<sup>2</sup>, Шетнев А.А.<sup>2</sup>, Байков С.В.<sup>1</sup>, Боярский В.П.<sup>1</sup>

Аспирант 2 года обучения

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского  
Центр трансфера фармацевтических технологий им. М.В. Дорогова, Ярославль, Россия  
E-mail: st099064@student.spbu.ru

Амидоксими известны как *N,O*-динуклеофилы, которые используются для синтеза разнообразных гетероциклических систем, 1,2,4-оксадиазолы, имидазолы, пиримидины, бензоксазолы и бензимидазолы [1].

В данной работе представлен простой и удобный метод синтеза 3-арил- и 3-гетарил-1,2,4-оксадиазин-5-онов за счёт взаимодействия арил- или гетариламидоксимонов с диметил малеатом и диметил фумаратом в системах NaOH/DMCO и *t*-BuONa/DMCO при комнатной температуре (Схема 1).

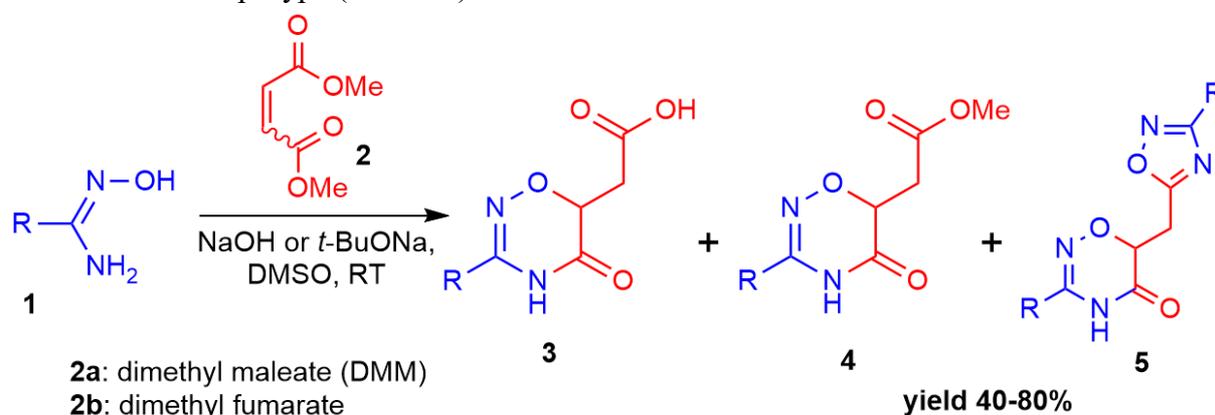


Схема 1. Общая схема синтеза 1,2,4-оксадиазин-5-онов **3**, **4** и **5**.

В зависимости от используемого основания и соотношения реагентов были получены замещенные (1,2,4-оксадиазин-6-ил)уксусные кислоты **3**, соответствующие метиловые эфиры **4** или гибридные 3-(ариловые)-6-((3-(арил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метил)-4*H*-1,2,4-оксадиазин-5(6*H*)-оны **5**. Полученные соединения охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии высокого разрешения, а структура нескольких продуктов установлена методом рентгеноструктурного анализа [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-13-20085 «Разработка новых фармакологических агентов для терапии нейродегенеративных заболеваний».

### Литература

1. Sergey Baykov, S. Baykov, Artem Semenov, A. Semenov, Marina Tarasenko, M. Tarasenko, Vadim P. Boyarskiy, V. P. Boyarskiy. Application of amidoximes for the heterocycles synthesis. *Tetrahedron letters* **2020**, *61*, 152403.
2. Presnukhina, S.I.; Tarasenko, M.V.; Geyl, K.K.; Baykova, S.O.; Baykov, S.V.; Shetnev, A.A.; Boyarskiy, V.P. Unusual Formation of 1,2,4-Oxadiazine Core in Reaction of Amidoximes with Maleic or Fumaric Esters. *Molecules* **2022**, *27*, 7508.



**Взаимодействие замещённых 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов с 1,4-дитиан-2,5-диолом****Прокопчук А.А.<sup>1</sup>, Майорова О.А.<sup>2</sup>**

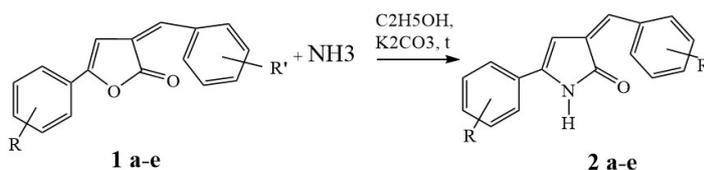
Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, РоссияE-mail: [anya.prokopchuk.99@mail.ru](mailto:anya.prokopchuk.99@mail.ru)

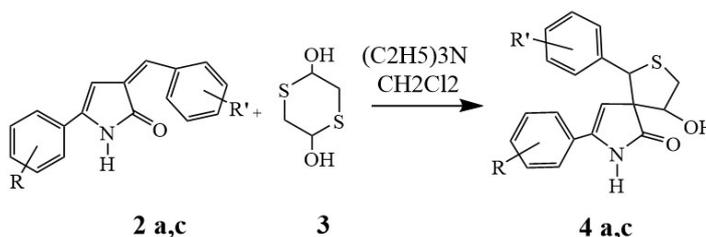
Большое внимание в последнее время привлекает синтез гетеросоединений, имеющих один спироузел, который соединяет различные гетероциклы структурных единиц биологически активных природных соединений. Поэтому разработка высокоэффективных методов синтеза тиаспирозоединений пользуется большим спросом. Для осуществления синтеза подобного типа веществ 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-оны являются превосходными каркасами, а препаративно удобным источником получения *in situ* серосодержащего фрагмента в мягких условиях является такой реагент как 1,4-дитиан-2,5-диол [1].

Нами были разработаны условия и изучено взаимодействие 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов (**2 а-е**) с 1,4-дитиан-2,5-диолом (**3**).

Реакцию получения исходных соединений 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов (**2 а-е**) проводили при взаимодействии 3-арилметилден-3Н-фуран-2-онов (**1 а-е**) с 25 % - ным водно-спиртовым раствором аммиака при постоянном кипячении реакционной смеси.

a) R=H, R'= 4-Cl; b) R=H, R'= 3-NO<sub>2</sub>; c) R= 4-Cl, R'= 3-NO<sub>2</sub>; d) R=4-Cl, R'= 4-Cl; e) R=4-Cl, R'= 2,4-Cl**Схема 1. Синтез 5-Ph-3-арилиден-3Н-пиррол-2-онов**

Взаимодействие 5-Ph-3-арилиден-3Н-пиррол-2-онов (**2 а,с**) с 1,4-дитиан-2,5-диолом (**3**) проводилось при соотношении реагентов 2:1 соответственно, в качестве катализатора использовался триэтиламин. Реакция проводилась при комнатной температуре.

a) R=H, R'= 4-Cl; c) R=4-Cl, R'= 3-NO<sub>2</sub>**Схема 2. Синтез 1-(Ar-R')-4-гидрокси-8-(Ar-R)-2-тиа-7-азаспиро[4.4]нон-8-ен-6-онов**

Состав и структура впервые полученных продуктов охарактеризованы с применением элементного анализа и современных физико-химических методов (ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) спектроскопии.

Благодарность гранту РФФИ 19-33-60038.

**Литература**

1. Zamberlan F., Fantinati A., Trapella C. 1, 4-Dithiane-2, 5-diol: An Attractive Platform for the Synthesis of Sulfur-Containing Functionalized Heterocycles //European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Т. 2018. – №. 25. – С. 3248-3264.

## Синтез и модификация гидрированных хинолинов и оценка их цитотоксической активности

Пронина А.А.<sup>1</sup>, Вальчук К.С.<sup>1</sup>, Бунев А.С.<sup>2</sup>, Зубков Ф.И.<sup>1</sup>

Студент, 3 курс бакалавриат

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Тольяттинский государственный университет, центр медицинской химии, Тольятти, Россия

e-mail: npronina2002@mail.ru

Гидрированные хинолины являются ценными объектами для испытаний на разнообразные виды биологической активности, некоторые из них уже используются в качестве лекарственных средств. Данная работа посвящена синтезу различных 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов и оценке их биологической активности [1,2] (Схема 1).

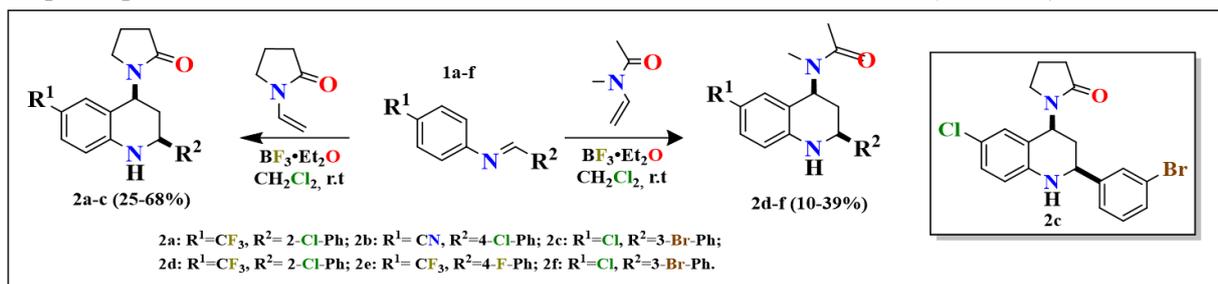


Схема 1. Синтез 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов по реакции Поварова

Синтезированные вещества были протестированы на цитотоксичность в отношении отдельных клеточных линий рака (SK-MEL-28 – клеточная линия меланомы человека, NCI-H460 – клеточная линия рака легких, DU-145 – клеточная линия рака предстательной железы, HS-5 – клеточная линия рака крови). На графике 1 приведены результаты биохимических исследований.

Следует отметить соединение 2с, проявившее наибольшую цитотоксическую активность в отношении клеточной линии HS-5 на уровне 34 % при исследуемой концентрации 30 мкмоль/л.

График 1. Результаты биохимических исследований замещенных тетрагидрохинолинов



В научной работе подчеркнута избирательная цитотоксическая активность некоторых соединений в зависимости от их строения по отношению к определенным линиям рака, что вызывает интерес химиков, биохимиков для дальнейшего исследования взаимосвязи структуры и активности веществ.

### Литература

[1] Zubkov F. I. et al. New synthetic approach to epoxyisoindolo [2, 1-a] quinolines based on cycloaddition reactions of 2-furyl-substituted tetrahydroquinolines with maleic anhydride and acryloyl chloride //Russian Chemical Bulletin. – 2007. – Т. 56. – С. 1063-1079.

[2] Varma P. P. et al. Mild and simple access to diverse 4-amino-substituted 2-phenyl-1, 2, 3, 4-tetrahydroquinolines and 2-phenylquinolines based on a multicomponent imino diels-alder reaction //Synthetic Communications®. – 2010. – Т. 40. – №. 15. – С. 2220-2231.

## Макроциклические поли(амидоаминные) дендримеры на платформе тиакаликс[4]арена: синтез и взаимодействие с катехоламинами

Пысин Д.А.<sup>1</sup>, Шибаев И.Э.<sup>1</sup>, Мостовая О.А.<sup>1</sup>, Падня П.Л.<sup>1</sup>, Стойков И.И.<sup>1,2</sup>

Студент 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>ФГБНУ Федеральный центр токсикологической,

радиационной и биологической безопасности, г. Казань, Россия

E-mail: pysin\_dima@mail.ru

Поли(амидоаминные) (ПАМАМ) дендримеры – класс макромолекулярных структур, вызывающих интерес исследователей при создании новых материалов, сенсорных устройств, разработке катализаторов и систем доставки лекарственных препаратов и т.д. Среди перечисленных областей следует выделить значительный потенциал данных соединений в сфере биохимических исследований, ограничиваемый, в основном, токсичностью ПАМАМ дендримеров. При этом также известно, что эффективность связывания субстратов растет с увеличением поколения генерации дендримера.

Использование макроциклических платформ в качестве ядра для ПАМАМ дендримеров может стать перспективным подходом для нивелирования недостатков и комбинирования свойств подобных гибридных структур, при этом ПАМАМ дендримеры низших генераций, содержащие ядро на основе тиакаликс[4]арена, по размерам будут сопоставимы с аналогичными дендримерами с этилендиаминовым ядром более высоких генераций. Такая замена ядра позволит отказаться от использования токсичных высших генераций классических ПАМАМ дендримеров и эффективно связывать биополимеры и другие молекулы-гости, используя меньшее количество стадий синтеза.

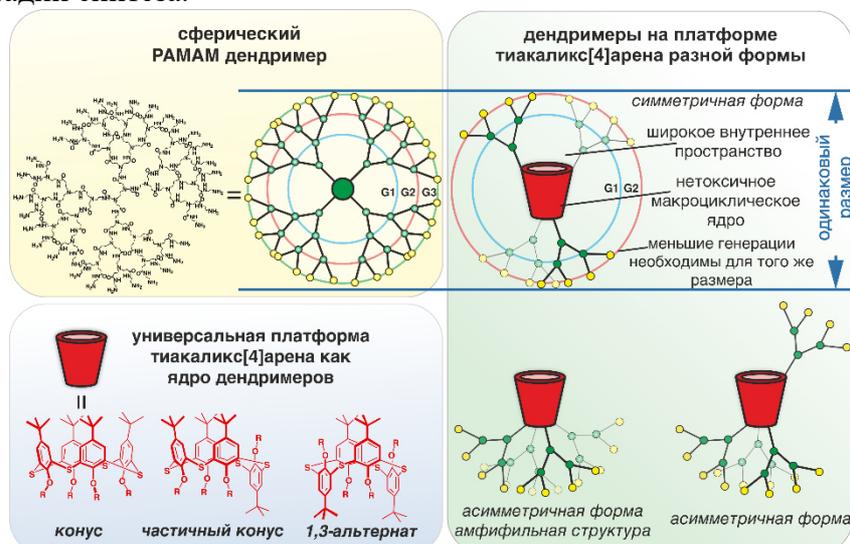


Рис. 1. Дизайн дендримеров на платформе тиакаликс[4]арена

В данной работе разработан удобный метод синтеза поли(амидоаминных) дендримеров первой и второй генерации на платформе тиакаликс[4]арена, а также изучено связывание синтезированными дендримерами катехоламинов, являющихся маркерами ряда заболеваний центральной нервной системы. С высокими выходами получены целевые соединения, содержащие макроциклическое ядро в трёх конформациях (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*). Структура и состав полученных соединений были подтверждены ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК спектроскопией, масс-спектрометрией и элементным анализом. Комплексом спектральных методов было установлено, что полученные ПАМАМ дендримеры на платформе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена способны эффективно связывать исследованный ряд катехоламинов (дофамин, адреналин и норадреналин).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №21-73-20067.

## Синтез и антипролиферативная активность комплексов Sn (IV) с лозартаном

Райкова О.А., Антоненко Т.А., Грачева Ю.А.

Студент, 1 курс специалитета

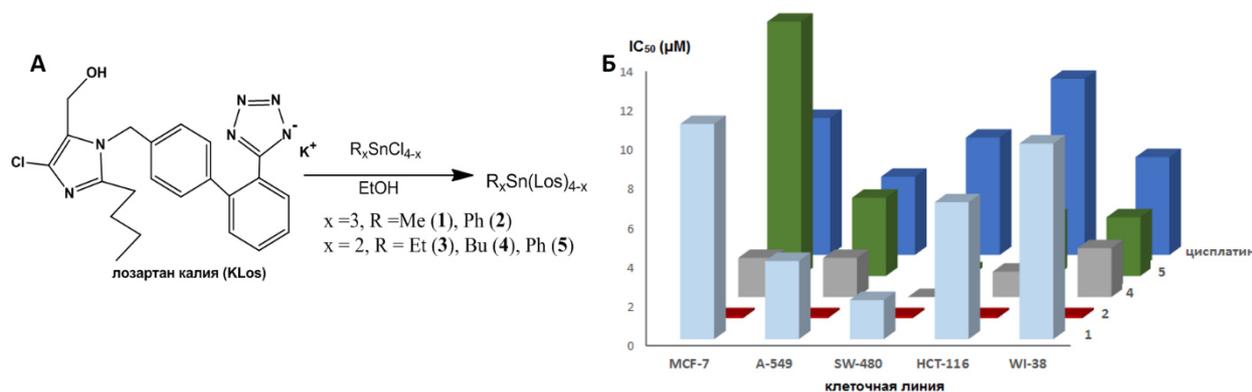
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [olesya.raykova03@mail.ru](mailto:olesya.raykova03@mail.ru)

Злокачественные образования относятся к социально-значимым патологиям. Оловоорганические соединения являются перспективными кандидатами для создания лекарственных препаратов [1]. Известно, что они обладают широким спектром биологической активности, включая противоопухолевую. Основные механизмы антипролиферативной активности основаны на способности атома Sn связываться с сульфгидрильными группами белков, а также промотировать окислительный стресс клетки. Лозартан является антигипертензивным средством, повышает толерантность к физической нагрузке у пациентов с сердечной недостаточностью и предупреждает задержку натрия и воды в организме, а его комплекс с медью способен подавлять клеточную пролиферацию [2].

Целью данной работы являлся синтез и изучение антипролиферативной активности комплексов олова с лозартаном 1-5 (Рис. 1А).



Полученные комплексы 1-5 охарактеризованы методами ИК-спектроскопии,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$  спектрометрии и элементного анализа. Антипролиферативная активность комплексов 1-5 изучена с помощью МТТ-теста на клеточных линиях рака молочной железы MCF-7, рака легкого A-549 рака толстой кишки SW-480 и HCT-116, и диплоидной клеточной линии фибробластов человека WI-38 в сравнении с цисплатином.

Обнаружена высокая активность соединений 1, 2, 4, 5 (Рис. 1Б). Также наблюдается выраженная селективность цитотоксического действия соединений 1, 4 и 5 в отношении линии SW-480 по сравнению с нормальными клетками WI-38, что делает перспективным дальнейшее изучение полученных соединений в качестве новых препаратов для лечения рака.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ аспирантам и молодым ученым № СП-1641.2021.4.

### Литература

1. Т.А. Antonenko et.al. Biological Activity of Novel Organotin Compounds with a Schiff Base Containing an Antioxidant Fragment // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol. 24. P. 2024.
2. Etcheverry S.B., et.al. Losartan and its interaction with copper(II): Biological effects // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2007. Vol. 15. P. 6418–6424.

## Метод HIRE в формировании циклов среднего размера из производных имидазолиногетероазецинов

Расторгуева М.С., Сапегин А.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [masharas16@gmail.com](mailto:masharas16@gmail.com)

Циклы среднего размера (ЦСР) широко распространены в структурах природных биологически активных соединений и синтетических лекарственных веществ. Для таких циклов характерно сочетание относительной жесткости структуры и большого количества реализуемых конформаций, что приводит к высокой аффинности ЦСР к биологическим мишеням [1]. Однако сложность формирования подобных соединений делает их труднодоступными.

В нашей научной группе был разработан метод получения ЦСР на основе гидролитического раскрытия имидазолинового фрагмента в конденсированной гетероциклической системе – HIRE [2]. В данной работе мы исследовали применимость этой методологии для систем, включающих гетероазециновое кольцо **1**. Основными стадиями метода являются: 1) кватернизация исходных субстратов (**1**→**2**); 2) гидратация полупродуктов **2** под действием водных растворов основания, приводящая к образованию интермедиатов **3**, которые могут превращаться либо в ЦСР **4**, либо в побочные продукты выброса аминоэтильной боковой цепи **5**.

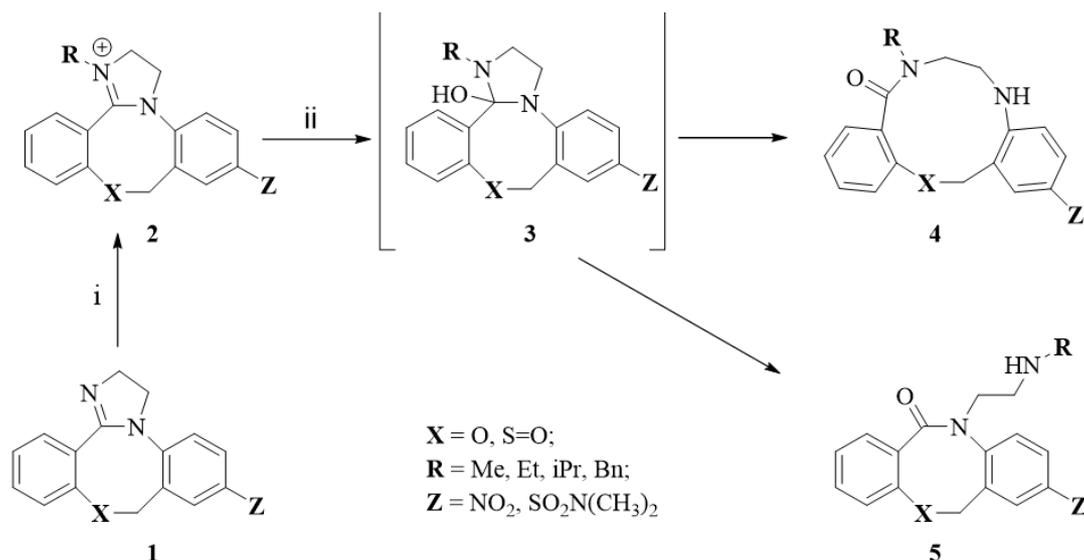


Схема 1. Метод HIRE для конденсированной гетероциклической системы с гетероазециновым фрагментом. i)  $RNaI$ , толуол, 120-130°C, MW; ii) основание,  $H_2O$ ,  $MeOH$

В ходе выполнения исследования нами было показано, что на направление раскрытия кватернизованного имидазолинового фрагмента в системах **2** в первую очередь влияет структура радикала **R**, а также электронные свойства группы **Z** в арильном фрагменте при *N*-атоме имидазолинового кольца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00439.

### Литература:

1. Butini, S. et al., *J. Med. Chem.*, **2010**, 53(12), 4803–4807.
2. Gritsevich S., Sapegin A., Krasavin M. *Tetrahedron Lett.*, **2022**, 94, 153718.



## Функционализация тройных связей в условиях нитрозирования: синтез полизамещённых 1,2- и 1,3-оксазолов

Решина О.Ю., Староверова А.В., Герлиц А.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

Оксазолы являются представителями класса N,O-содержащих пятичленных гетероциклов. В настоящее время исследование данного класса соединений представляет большой интерес, так как структурные фрагменты 1,2- и 1,3-оксазолов были обнаружены в природных соединениях, а сами они используются для синтеза фармацевтических препаратов и обладают широким спектром биологической активности [1,2].

Известен способ синтеза 1,3-оксазолов из алкинов и нитрилов, в котором в качестве окислителей/катализаторов используются дорогостоящие соединения палладия, золота, серебра. Нами найдены условия для трёхкомпонентной гетероциклизации арилалкинов в среде нитрилов в присутствии нитрозирующих агентов, приводящие к полизамещённым 1,3-оксазолам.

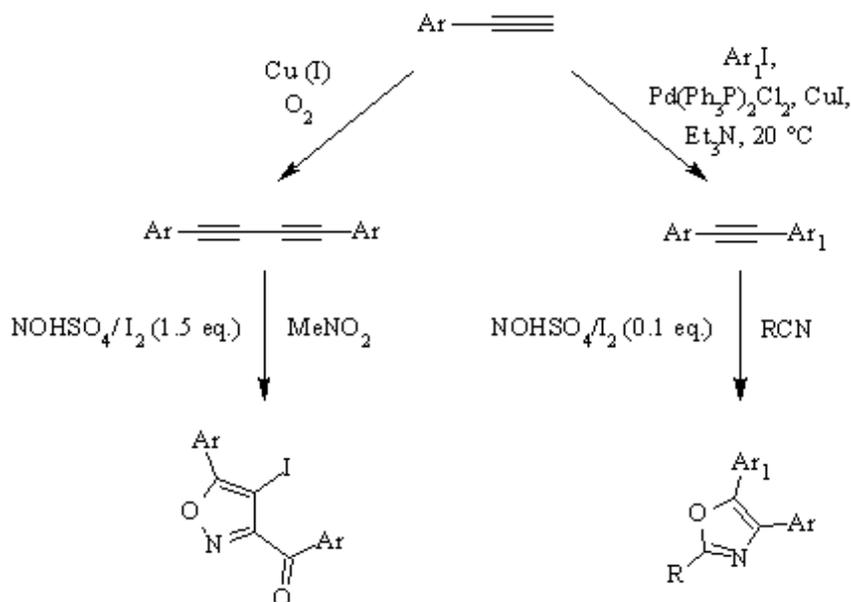


Схема 1. Синтез 1,2- и 1,3-оксазолов

При нитрозировании 1,3-диенов в среде ненуклеофильного растворителя реализуется каскадный процесс, в ходе которого в одном реакторе осуществляется сразу несколько превращений: нитрозирование/окисление/внутримолекулярная иод-катализируемая электрофильная циклизация, в результате чего образуется полизамещённый функционализированный 1,2-оксазол. Реакции протекают в мягких условиях даже для дезактивированных тройных связей.

### Литература

1. Kakkar S., Narasimhan B.A comprehensive review on biological activities of oxazole derivatives // BMC Chemistry. 2019. Vol. 13. P. 1-24.
2. Zhu J., Mo J., Lin H., Chen Y., Sun H. The recent progress of isoxazole in medicinal chemistry // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2018. Vol. 26. P. 3065-3075.



## Синтез и свойства координационных комплексов на основе восстановленной формы флавантрона с различными металлоорганическими лигандами

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

Аспирант, 3 год обучения

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской

химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: [Nikita.romanov796@mail.ru](mailto:Nikita.romanov796@mail.ru)

Органические красители (такие как индиго, тиюиндиго и т.д.) могут использоваться не только в качестве промышленных красителей, но и в качестве компонентов для создания новых электронных материалов, материалов для аккумуляторных батарей, фото- и полупроводников. Молекулы данных веществ способны к окислительно-восстановительным переходам, за счет чего возможно введение неспаренных электронов в их структуру. Полученные в результате анион-радикалы потенциально способны проявлять высокую проводимость (при соответствующей упаковке в кристалле) или реализовывать магнитное упорядочение спинов. Красители, имеющие гетероатомы в своей структуре, такие как кислород карбонильной или гидроксильной групп, способны координировать переходные металлы. Переход молекул органических красителей в анион-радикальную, дианионную или депротонированную форму может способствовать существенной модификации их оптических и магнитных свойств, а также возможных путей координации к ним переходных металлов. Однако, число органических красителей, изученных при восстановлении и в координационных комплексах с переходными металлами, все еще весьма ограничено. Преимущественно, они ограничиваются красителями типа индиго или химически модифицированными молекулами на их основе (так называемые «N-индигопроизводные»).

В ходе данной работы был впервые синтезирован и получен в виде монокристаллов ряд координационных комплексов на основе восстановленной формы флавантрона, красителя антрахинонового типа. Полученные соединения были исследованы и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, а также SQUID магнитометрии.

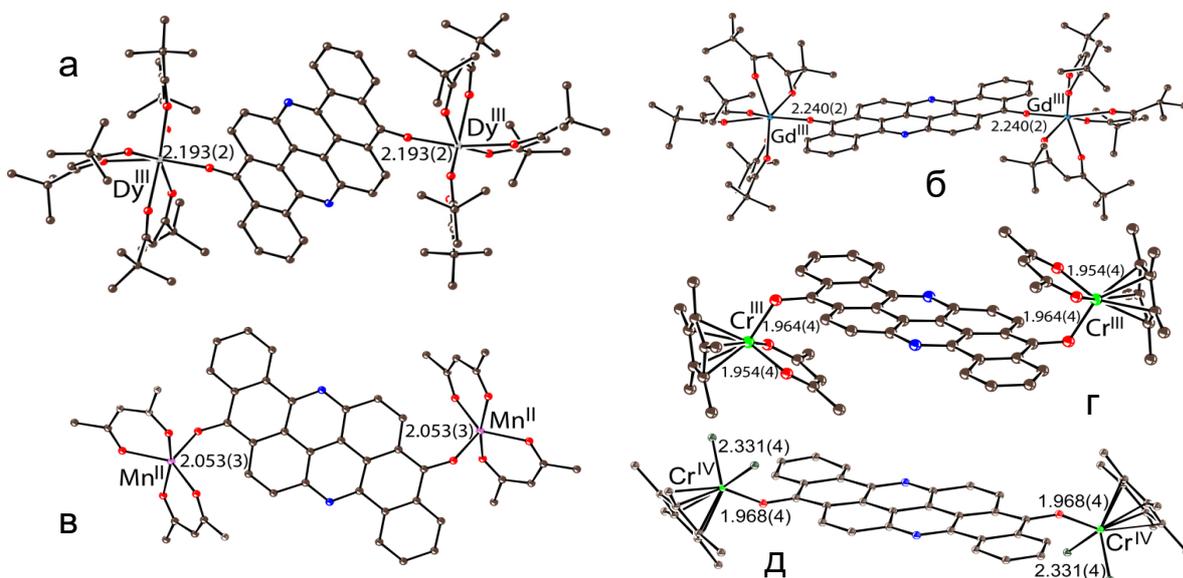


Рис. 1. Молекулярные структуры координационных дианионных комплексов флавантрона: (а)  $\{\text{Флавантрон} \cdot [\text{Dy}^{\text{III}}(\text{TMHD})_3]_2\}^{2-}$ ; (б)  $\{\text{Флавантрон} \cdot [\text{Gd}^{\text{III}}(\text{TMHD})_3]_2\}^{2-}$ ; (в)  $\{\text{Флавантрон} \cdot [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{асас})_2]_2\}^{2-}$ ; (г)  $\{(\text{Флавантрон}^{2-}) \cdot [\text{Cr}^{\text{III}}(\text{асас})_2]_2\}$ ; (д)  $\{(\text{Флавантрон}^{2-}) \cdot [\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2]_2\}$ .

Получение и исследование комплексов на основе флавантрона было выполнено при поддержке проекта РНФ N 21-13-00221.

## Синтез пролекарственного препарата на основе колхицина и гистидина

**Романов К.А.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени  
Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

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

Конъюгат колхицина и L-гистидина может проявлять противоопухолевую активность с более высоким терапевтическим индексом по сравнению с колхицином.

Синтез целевого продукта включает стадию получения колхифолина по известной методике [1]:

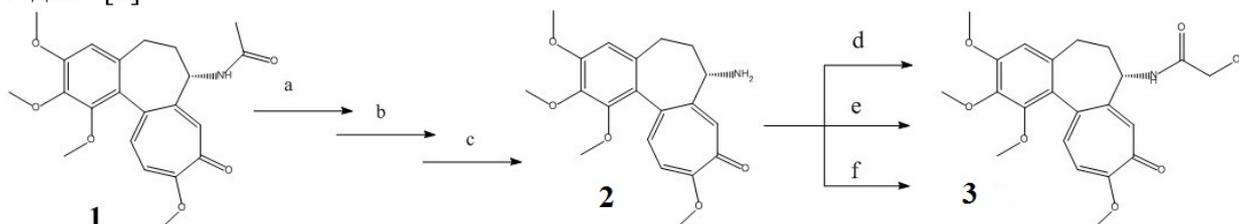


Схема 1.

a.  $\text{Boc}_2\text{O}$ , TEA, DMAP, MeCN – 62%

b. MeONa, MeOH – 73%

c. TFA, DCM – 99%

d.  $\text{HO-CH}_2\text{-C(O)OH}$ , DIC or DCC, TEA, NHS, DCM – 25%

e.  $\text{CF}_3\text{C(O)O-CH}_2\text{-C(O)-Cl}$ , Py, DCM – 15%

f.  $\text{HO-CH}_2\text{-C(O)OH}$ , 2,4,6-трихлорбензоилхлорид, TEA, DMAP, DCM – 42%

Были использованы другие механизмы амидирования, включая модификацию гликолевой кислоты до трифторацетилгликолилхлорида (Схема 1, e) [2]; а также нуклеофильное замещение в гликолевой кислоте с использованием 2,4,6-трихлорбензоилхлорида (Схема 1, f). Последняя показала наилучший результат. Все полученные по реакциям a-f вещества выделены в чистом виде методом колоночной хроматографии, чистота доказана ЯМР-спектроскопией.

Этерификацию колхифолина **3** коммерчески доступным  $N_\alpha$ -трет-бутоксикарбонил-L-гистидином (Boc-His-OH) проводили по схеме:

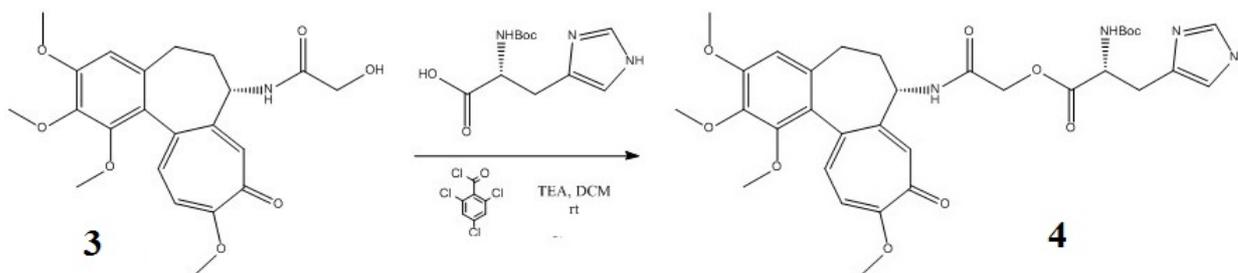


Схема 2.

Выход конъюгата **4**, полученного по данной методике, составил 44%.

### Литература

- Bart J. Crielaard, Steffen van der Wal, Huong Thu Le, Alois T.L. Bode, Twan Lammers, Wim E. Hennink, Raymond M. Schiffelers, Marsel H.A.M. Fens, Gert Storm/ European Journal of Pharmaceutical Sciences **45**, 2012, 429-435.
- Maria A. Iorio, Marisa Molinari et Arnold Brossi. Can. J. Chem. **59**, 1981, 283.



## Хелатные комплексы N-ацилгидразонов в качестве акцепторов радикалов в условиях фоторедокс-катализа

Рубанов З.М.,<sup>1,2</sup> Левин В.В.<sup>2</sup>, Дильман А.Д.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

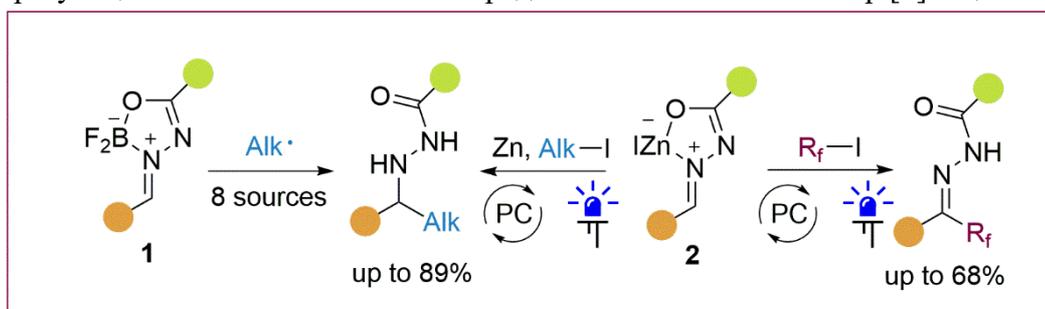
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: [zakharrubanov@gmail.com](mailto:zakharrubanov@gmail.com)

С развитием фоторедокс-катализа появилось множество методов генерирования радикалов из различных классов соединений и функциональных групп. Это дало мощный стимул для разработки новых синтетически важных свободнорадикальных процессов. Существенным для развития потенциала этих реакций является поиск новых классов соединений которые способны эффективно присоединять радикалы и приводить в итоге к полезным продуктам.

Гидразоны и гидразиды весьма востребованы в качестве строительных блоков в химии гетероциклических структур. Кроме того, гидразонный или гидразидный фрагмент часто входят в состав соединений, обладающих биологической активностью. Эти особенности делают гидразоны привлекательными субстратами для модификации. Для ускорения радикального присоединения, гидразоны могут быть активированы кислотами Льюиса, которые образуют с ними хелатные соединения. В качестве хелатообразующих элементов нами было предложено использовать бор [1] и цинк.



Способность дифторборильных хелатных комплексов N-ацилгидразонов **1** присоединять алкильные радикалы продемонстрирована на восьми источниках радикалов, в их числе N-гидроксифталиимидные эфиры карбоновых кислот, эфиры Ганча, иодиды, тиолы и дигидрохиназолины. Выходы гидразидов достигают 89%. Данный результат позволяет утверждать, что эти соединения в целом являются универсальными перехватчиками алкильных радикалов, получаемых из различных предшественников при помощи фоторедокс-катализа. Это делает их удобными субстратами для тестирования новых методов генерирования радикалов.

Цинковые хелатные комплексы N-ацилгидразонов **2** могут быть использованы в качестве перехватчиков не только нуклеофильных алкильных радикалов, но и электрофильных фторалкильных. На их основе мы разработали удобные методики восстановительного алкилирования (выход продукта до 88%) и редокс нейтрального перфторалкилирования (выход продукта до 68%). Сами цинковые хелаты легко генерируются *in situ* путем депротонирования N-ацилгидразонов алкилцинкйодидами. Алкильные радикалы генерируются также из алкилцинкйодидов, а перфторалкильные – из перфторалкилйодидов. В случае алкилирования, реакция носит цепной характер (квантовый выход 1.6) и легко масштабируется.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-20121).

### Литература

1. Igor A. Dmitriev, Vitalij V. Levin, and Alexander D. Dilman. Boron Chelates Derived from N-Acylhydrazones as Radical Acceptors: Photocatalyzed Coupling of Hydrazones with Carboxylic Acids // *Organic Letters*. 2021. Vol. 23 (22). P. 8973-8977.



## Новые *P,S*-бидентатные 1,3,2-диазафосфолидиновые лиганды в Pd-катализируемых асимметрических реакциях

Рудь Е.С., Гаврилов В.К.

Студент, 1 курс магистратуры

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина,

Институт естественных наук, Рязань, Россия

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

*P,S*-бидентатные диамидофосфитные лиганды представляют редкую группу индукторов хиральности. При этом использование лигандов с разными донорными атомами обеспечивает дополнительную структурную и электронную асимметрию, что может благоприятно сказаться на энантиоселективность асимметрических каталитических реакций. В литературе известны примеры применения *P,S*-бидентатных лигандов, которые демонстрируют их высокую результативность в широком спектре асимметрических превращений.

Прямым фосфорилированием различных 1,4-тиоэфирспиртов получена небольшая библиотека неизвестных ранее *P,S*-бидентатных диамидофосфитных лигандов (Схема 1).

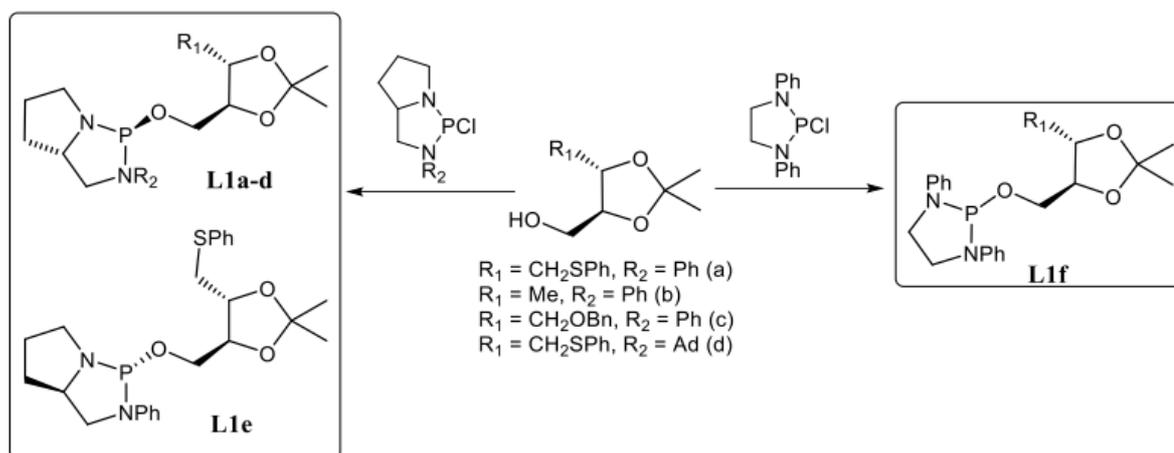


Схема 1. Синтез лигандов L1a-f

Они протестированы в Pd-катализируемых реакциях аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с участием диметилмалоната и пирролидина, а также в Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом и этил-2-ацетиамидо-3-оксобутаноатом (Рис. 1).

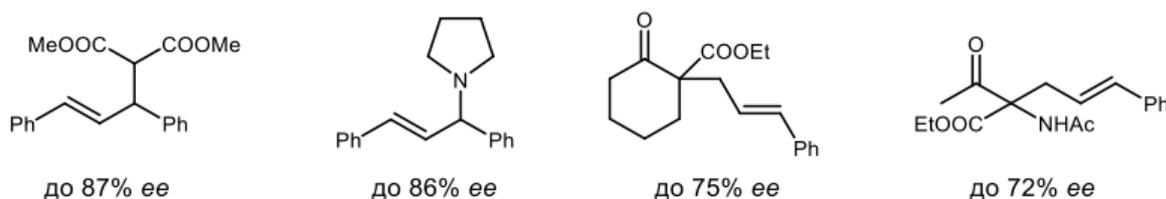


Рис. 1. Продукты Pd-катализируемого аллильного замещения

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

## Прямая *one-pot* трансформация диариламинов в галогенированные бензидины в условиях «парного» электросинтеза

Румянцева А.С., Дулов Д.А., Магдесиева Т.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [anna.rumiantseva@chemistry.msu.ru](mailto:anna.rumiantseva@chemistry.msu.ru)

В рамках настоящей работы методология парного электросинтеза (когда оба электродных процесса являются структурообразующими по отношению к целевому соединению) впервые предложена для прямой *one-pot* конверсии диариламинов в галогенированные N,N'-диарилбензидины – соединения, весьма востребованные в различных прикладных областях. Идея состоит в сочетании анодной C-C-димеризации замещённых диариламинов с катодной генерацией галогенирующего агента из доступных и малотоксичных CHal<sub>4</sub> (Hal = Cl, Br). Предложенный подход является атом- и энергоэкономным и соответствует требованиям «зеленой» химии.

Для серии замещённых аминов разработан удобный препаративный метод получения N,N'-диарилбензидинов, селективно хлорированных по положениям 5,5' бифенильного фрагмента, с выходом 45-78 %. Применение парного электросинтеза к N,N'-диарилбензидинам даёт те же продукты с выходом 63-91 % (Схема 1).

Интересно, что бромирование диарилбензидинов в системе CBr<sub>4</sub>/MeCN протекает селективно по N-арильному, а не по бифенильному фрагменту, как при хлорировании.

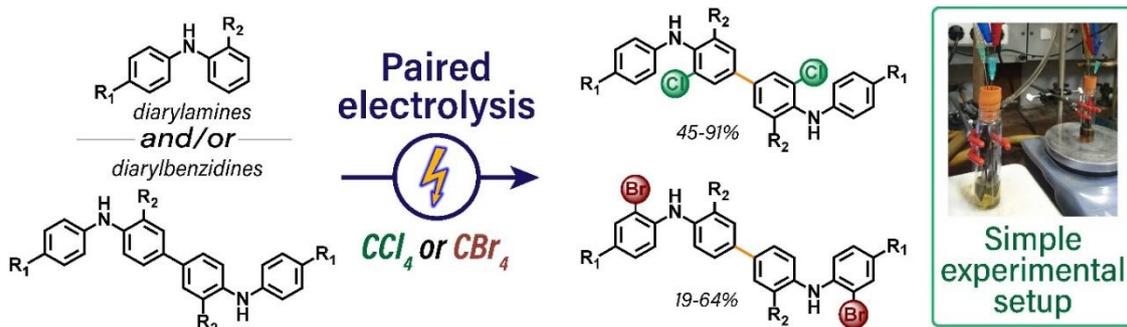


Схема 1.

Детальное вольтамперметрическое исследование механизма позволило дать обоснование описанной хемоселективности. Показано, что хлорирование протекает как нуклеофильное присоединение хлорид-ионов к окисленной форме бензидина (Схема 2), а при бромировании реализуется механизм S<sub>E</sub>Ar. Механизм и региоселективность хлорирования также подтверждены квантовохимическими расчётами.

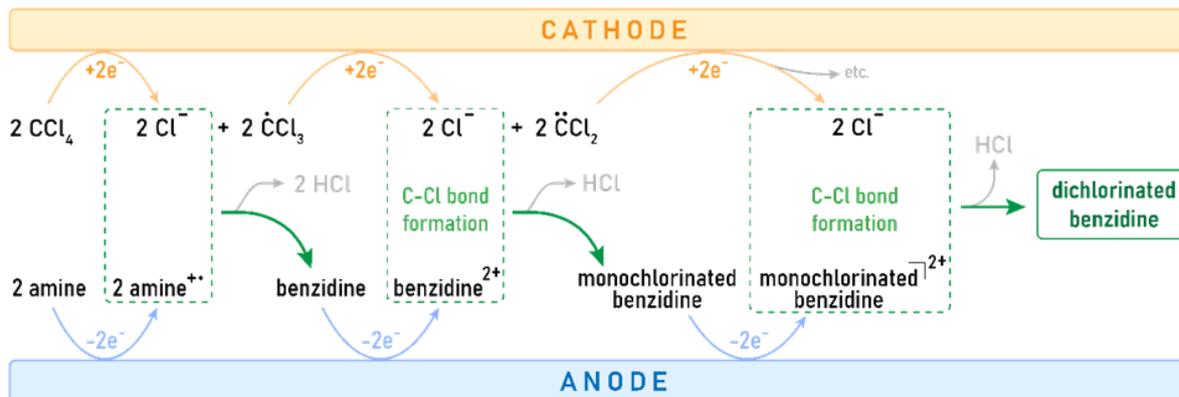


Схема 2. Механизм образования хлорированных N,N'-диарилбензидинов из диариламинов в условиях парного электролиза

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №22-13-00093)

## Синтез, структура и спектрально-флуоресцентные свойства орто-дифтор замещённых Mg(II) и Zn(II) октафенилтетраазапорфиринов

Русанов А.И.,<sup>1,2</sup> Чижова Н.В.,<sup>2</sup> Мамардашвили Н. Ж.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико технологический университет, факультет Неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

E-mail: [rusanov.a.i@mail.ru](mailto:rusanov.a.i@mail.ru)

Порфиразины или тетраазапорфирины обладают интересными и уникальными фотофизическими, фотохимическими и электрохимическими свойствами. В последнее время порфирины и их аза-аналоги широко используются в фотодинамической терапии и фотодинамической диагностике. Фторзамещенные порфиразиновые комплексы обладают повышенной n-проводимостью и могут быть использованы для создания новых материалов, обладающих нелинейно-оптическими и каталитическими свойствами. Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Самым простым, исторически сложившимся, методом получения металлопорфиринов является темплатный синтез.

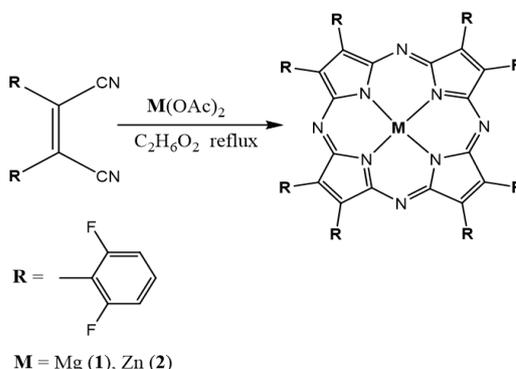


Схема 1. Синтез и строение исследуемых соединений

В настоящей работе показано, что взаимодействие орто-дифторзамещенного дифенилмалеиндинитрила с ацетатом магния и цинка (при мольном соотношении 1:1) в кипящем этиленгликоле приводит к образованию Mg(II)-окта-(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина (1) и Zn(II)-окта-(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина (2), соответственно. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, <sup>1</sup>H ЯМР, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Для синтезированных соединений также получены флуоресцентные характеристики. Показано, что квантовый выход флуоресценции комплекса магния 1 выше по сравнению с комплексом цинка 2. Проведено сравнение полученных квантовых выходов с литературными данными с целью выявления тенденции изменения этой величины при фторировании фенильных колец в комплексах октафенилтетраазапорфиринов. Проведена геометрическая оптимизация исследуемых комплексов Mg(II) и Zn(II) методом теории функционала плотности (DFT) с применением гибридного трехпараметрического обменно-корреляционного функционала Ли-Янга-Парра Бекке (B3LYP) и базисного набора 6-31G++. Для оптимизированных структур построены граничные молекулярные орбитали, рассчитаны их энергии, а так же методом TD-DFT предсказаны спектры поглощения соединений 1 и 2, которые сравниваются не только с экспериментально полученными, но так же и с значениями предсказанными при помощи методов машинного обучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-579).

## Мягкая активация карбоксильной группы в формировании каркаса 3-гидроксиизоиндолинона

Саакян А.С., Финько А.В., Белоглазкина Е.К.

Студент, 6 курс специалитета

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

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

3-Гидроксиизоиндолиноновый фрагмент входит в состав фармакологически активных природных соединений [1], а также используется для дизайна молекул таргетной терапии [2]. В связи с этим существует необходимость создания наиболее эффективного и универсального подхода к сборке данного гетероцикла.

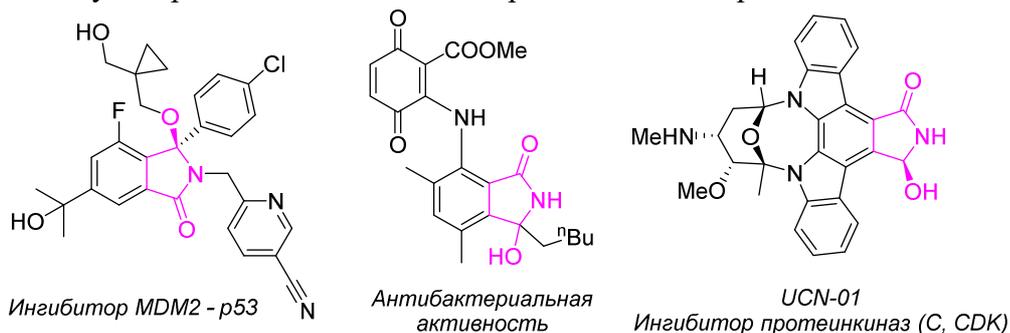
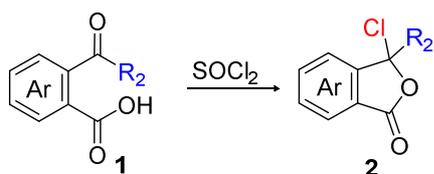


Рис. 1. Биологически активные молекулы на основе 3-гидроксиизоиндолинона

Один из самых популярных методов получения необходимого каркаса является двухстадийный синтез из *ortho*-кетокислоты **1** через генерирование хлорсодержащей активированной формы **2**, который не является селективным в отношении широкой группы субстратов [3]. К тому же использование хлорсодержащих активирующих реагентов в данном случае сопряжено с некоторыми недостатками, как-то: необходимость проведения обеих стадий в инертной среде в связи со слабой стабильностью промежуточного 3-хлорфталида на воздухе, а также длительное суммарное время протекания реакции (около 24 ч) и др.

Литературный подход:



- селективно при  $R_1$  = алкил,
- при  $R_2$  - смесь изомеров
- инертная атмосфера
- 2 стадии, 24 ч

Данная работа:



- + селективно при  $R_1$  = алкил, арил
- + стабильность интермедиата
- + 1 стадия, 3 ч

Схема 1. Сравнение литературного подхода и описанного в настоящей работе

В данной работе изучен новый подход к синтезу 3-гидроксиизоиндолинонов **3**. Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов, структуры и геометрия некоторых подтверждены методом РСА.

### Литература

1. Kavala V., Wang C-Y., Wang C-C., Patil P. B., Fang C., Kuo C-W., Yao C-F. // *Org. Biomol. Chem.* **2020**. Vol. 18. P. 988-998.
2. Chessari G., Hardcastle I.R. et al. // *J. Med. Chem.* **2021**. Vol. 64. N. 7. P. 4071-4088.
3. Nishio T., Yamamoto H. // *J. Heterocycl. Chem.* **1995**. Vol. 32. P. 883-891.

## Нанесенные титаноценовые катализаторы в (со)полимеризации этилена

Садртдинова Г.И.<sup>1,2</sup>

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: [sadrtdinova2001@bk.ru](mailto:sadrtdinova2001@bk.ru)

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) представляет собой сополимер этилена с небольшими количествами  $\alpha$ -олефинов (бутен-1, гексен-1, октен-1). Промышленное производство ЛПЭНП основано на использовании гетерогенных катализаторов Циглера-Натта или нанесённых одnocентровых металлоценов при постоянной концентрации  $\alpha$ -олефина [1]. Последнее зачастую не соблюдается в лабораторной практике, что может исказить результаты предварительных испытаний каталитических систем. Перспективным направлением является разработка тандемных технологий производства ЛПЭНП, основанных на использовании только этилена в качестве сырья. Для генерации  $\alpha$ -олефинов *in situ* возможно применение катализаторов олигомеризации этилена – Cr-PNP и его аналогов (Рис. 1А).

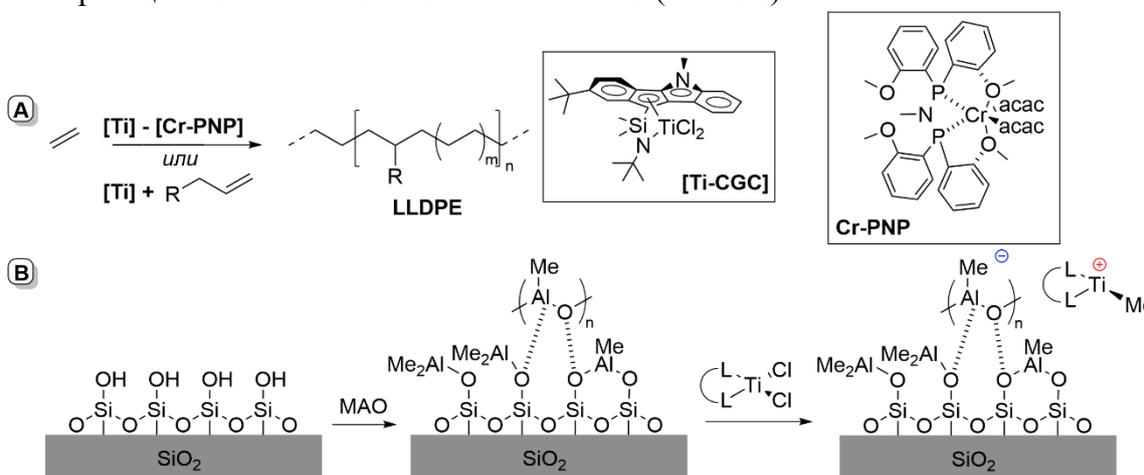


Рис. 1. Тандемная реакция получения LLDPE (А), схема приготовления нанесенного катализатора (В)

Целью нашего исследования являлась разработка двухкомпонентной каталитической системы на основе комплексов титана и хрома для имитации газофазного процесса получения ЛПЭНП в лабораторных условиях.

В ходе работы изучено взаимодействие силикагеля с метилалюмоксаном для приготовления основы суппортированных катализаторов. Разработаны суппортированные катализаторы полимеризации этилена на основе Ti-CGC. Для них показана возможность получения ЛПЭНП путем генерации  $\alpha$ -олефинов в присутствии нанесенного комплекса Cr-PNP. Внедрение  $\alpha$ -олефинов подтверждено методами ПТР, ДСК и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

### Литература

1. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sadrtdinova G.I., Komarov P.D., Minyaev M.E., Ilyin S.O., Kiselev A.V., Samurganova T.I., Ivchenko P.V. Synthesis, molecular structure and catalytic performance of heterocycle-fused cyclopentadienyl-amido CGC of Ti (IV) in ethylene (co)polymerization: The formation and precision rheometry of long-chain branched polyethylenes. // Eur. Polym. J. 2022. Vol. 176. 111397.

**Синтез, молекулярная структура и исследование каталитической активности комплексов с напряжённой геометрией Ti (IV) в (со)полимеризации этилена**  
**Самурганова Т.И.**

Студентка, 4 курс бакалавриата

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

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

Последние разработки в области металлоценовых катализаторов, в частности титановых комплексов с напряженной геометрией (CGC, пример **Ti1**, рис. 1(B)), позволили вводить длинноцепочечные разветвления (LCB) в структуру линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE, сополимер этилена с  $\alpha$ -олефинами) в ходе сополимеризации. Подобные сополимеры рассматриваются лидерами индустрии (EXXPOL, Borealis) в качестве инновационных материалов в строительной, пищевой и медицинской областях, а также в качестве добавок для улучшения физических свойств полимерных материалов. Нашей задачей была разработка эффективных и оригинальных прекатализаторов полимеризации этилена для синтеза полиэтиленов, содержащих LCB.

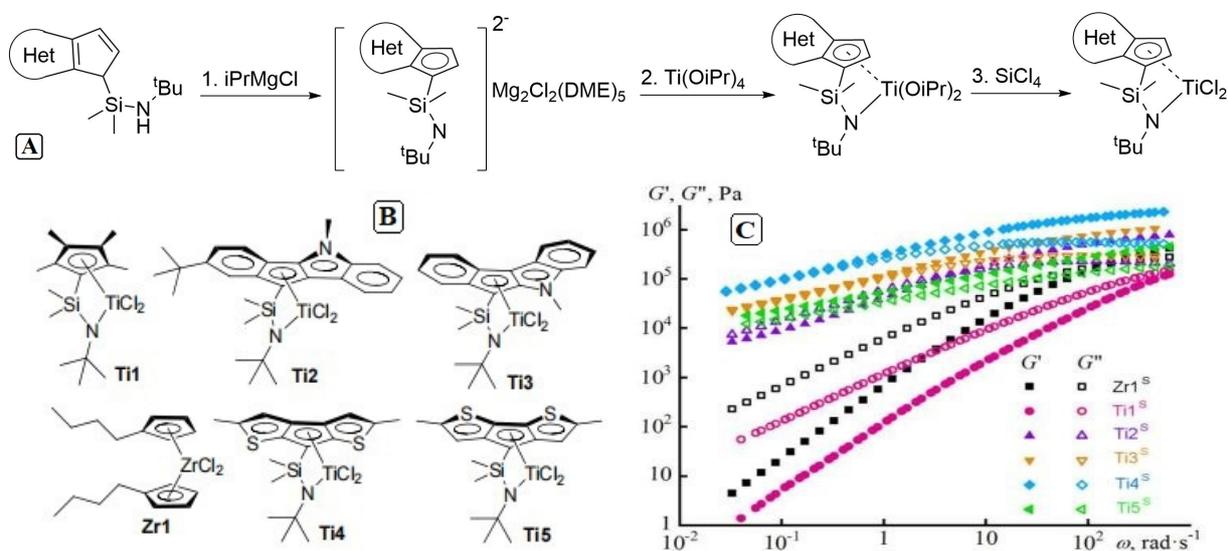


Рис. 1. Метод синтеза CGC комплексов (A); Исследуемые металлоцены в работе (B); Частотные зависимости модулей ( $G'$ ) и ( $G''$ ) (C)

В ходе исследований был разработан эффективный метод получения CGC комплексов титана, заключающийся в получении димагниевого соли CGC лигандов, с последующим их переметаллированием с  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  и обработкой  $\text{SiCl}_4$  (рис.1(A)). Новые CGC комплексы Ti (**Ti2-Ti5**) были синтезированы и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и РСА. Каталитические тесты показали, что активность возрастает в следующем порядке: **Ti1** < **Ti3** < **Ti4** < **Ti5** < **Ti2** < **Zr1**. Реологические характеристики полиэтиленов, полученных на **Ti2-Ti5**, указывают на длинноцепочечные разветвления, в то время как полиэтилены, полученные с использованием **Ti1** и **Zr1**, имеют линейную структуру (рис. 1(C)).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-30010.

### Литература

1. Ilya E. Nifant'ev, Alexander A. Vinogradov, Alexey A. Vinogradov, Guzelia I. Sadrtidnova, Pavel D. Komarov, Mikhail E. Minyaev, Sergey O. Ilyin, Artem V. Kiselev, **Tatyana I. Samurganova**, Pavel V. Ivchenko, European Polymer Journal, Volume 176, 2022, 111397, ISSN 0014-3057.

## Подходы для направленной супрамолекулярной димеризации 1,2,4-селенодиазолиевых катионов за счет четырехцентровой Se $\cdots$ N халькогенной связи

*Сапронов А.А., Цховребов А.Г.*

*Студент, 3 курс бакалавриат*

*Российский университет дружбы народов,*

*факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*

*E-mail: sapronov\_aa@pfur.ru*

Синтез новых функциональных органических каркасных материалов, обладающих способностью программируемой самосборки, представляет собой динамически развивающееся направление современной химии. Одним из подходов к получению таких материалов является использование невалентных взаимодействий для соединения так называемых линкеров между собой. Материалы на основе водородной связи являются наиболее исследованными; но практически не изученной в данном контексте остается халькогенная связь, преимуществом которой является ее пространственная направленность и относительно простая варьированность силы взаимодействия.

Ранее в нашей лаборатории были описаны новые 1,2,4-селендизазолиевые соли, образующиеся за счет циклизации между 2-пиридилселенилхлоридами и нитрилами [1]. Эти соли обладают интересной структурной особенностью: склонностью образовывать супрамолекулярные димеры за счет четырехцентровой Se $\cdots$ N халькогенной связи. Однако такая димеризация происходила не для всех синтезированных нами селенодиазолиевых солей ввиду того, что контакты Se $\cdots$ N относительно слабы, в некоторых случаях другие слабые взаимодействия вносили больший вклад в упаковку соединения. Все вышесказанное побудило нас к поиску стратегий для направленной супрамолекулярной димеризации селенодиазолиевых солей.

В данном докладе будет показано, что введение бензильных заместителей в селенодиазолиевое кольцо благоприятствует образованию димеров в твердой фазе за счет образования дополнительных антипараллельных Se $\cdots$ арен взаимодействий (Схема 1).

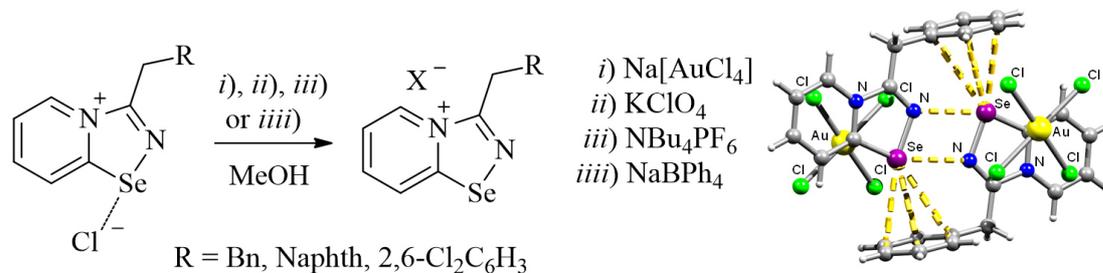


Схема 1. Синтез и структуры бензилзамещенных селенодиазолиевых солей

Кроме того, будут обсуждены и другие 1,2,4-селенодиазолиевые соли, содержащие относительно редкие контакты Se $\cdots$ арен. Все новые соединения полностью охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов. Результаты исследования опубликованы в двух статьях [2, 3].

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 22-73-10007).*

### Литература

1. Khrustalev V. N. et al. Novel cationic 1, 2, 4-selenadiazoles: Synthesis via addition of 2-pyridylselenenyl halides to unactivated nitriles, structures and four-center Se $\cdots$ N contacts //Dalton Transactions. – 2021. – Т. 50. – №. 31. – С. 10689-10691.
2. Sapronov A. A. et al. Se $\cdots$   $\pi$  Chalcogen Bonding in 1, 2, 4-Selenodiazolium Tetraphenylborate Complexes //Symmetry. – 2023. – Т. 15. – №. 1. – С. 212.
3. Sapronov A. A. et al. Robust Supramolecular Dimers Derived from Benzylic-Substituted 1, 2, 4-Selenodiazolium Salts Featuring Selenium $\cdots$   $\pi$  Chalcogen Bonding //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23. – №. 23. – С. 14973.



## Применение МОКП на основе меди для получения алкинилфосфонатов из терминальных алкинов

Свищев В.Н., Ганина О.Г., Бондаренко Г.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Алкинилфосфонаты используются в качестве прекурсоров в синтезе биологически активных молекул [1]. Также на их основе могут быть получены многие другие фосфорсодержащие соединения с помощью реакций гидратации, сопряжённого присоединения, циклоприсоединения и т.д.

Целью данной работы является синтез алкинилфосфонатов с использованием эффективных рециклизуемых катализаторов. Для этого в реакции впервые применили металлорганические координационные полимеры (МОКП, MOF) на основе меди.

После оптимизации условий синтеза удалось достичь количественного выхода продукта при относительно мягких условиях – нагревании до 70 °С в течение 20 часов в атмосфере воздуха и в присутствии 3 мол.% катализатора (Схема 1).

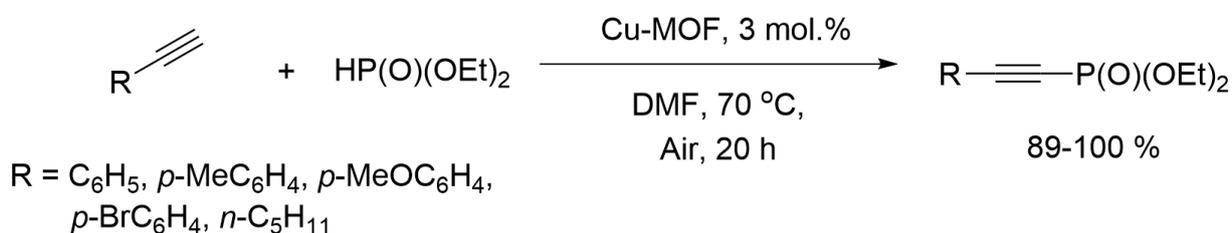


Схема 1. Сочетание диэтилфосфита с ацетилендами при катализе медным МОКП

Каталитическая система успешно рециклизуется: для модельной реакции фенилацетилена с диэтилфосфитом в оптимизированных условиях за 5 циклов выход продукта снизился лишь на 5 % (Диаграмма 1).

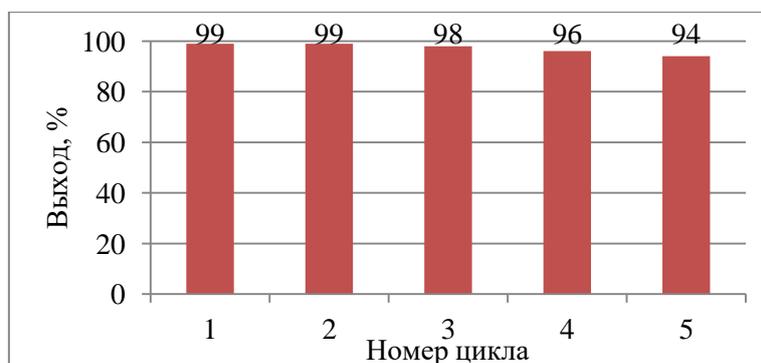


Диаграмма 1. Рециклизация МОКП при реакции фенилацетилена с диэтилфосфитом

Таким образом, впервые разработан подход с применением МОКП для получения значимых прекурсоров синтеза фосфорорганических соединений. Предложенная система показывает хорошие результаты в сравнении с другими каталитическими системами для реакции фосфорилирования терминальных алкинов.

### Литература

1. Berkhout T.A., Simon H.M., Patel D.D., Bentzen C., Niesor E., Jackson B., Suckling K.E. The Novel Cholesterol-lowering Drug SR-12813 Inhibits Cholesterol Synthesis via an Increased Degradation of 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme A Reductase // J. Biol. Chem. 1996. Vol. 271. No. 24. P. 14376-14382.



**Синтез азоцино[5,4-*b*]индолов из 1,2,3,4-тетрагидро- $\beta$ -карболинов.****Селютина А.Е., Левицкая Д.Д., Куликова Л.Н.**

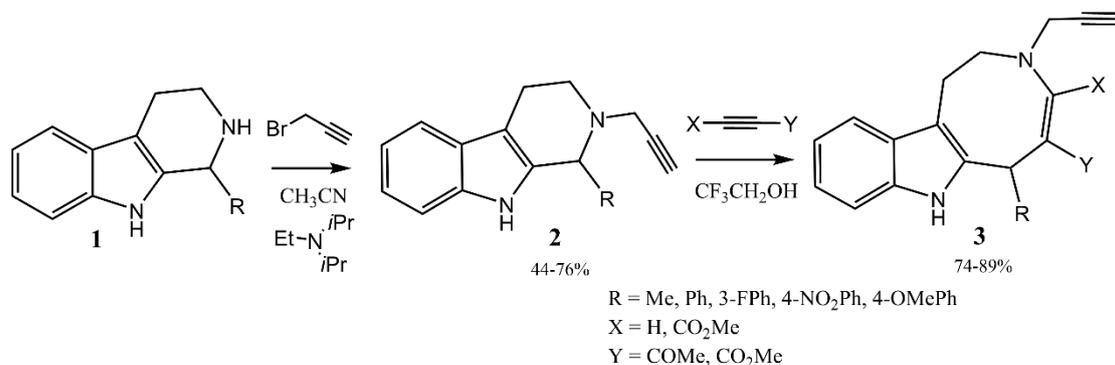
Студентка, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: [nastya.selyutina23@gmail.com](mailto:nastya.selyutina23@gmail.com)

Большой интерес к  $\beta$ -карболиновым структурам в последние годы вызван тем, что данная с гетероциклическая система относится к группе индольных алкалоидов, которые широко представлены в растительном и животном мире, что свидетельствует об их биологической значимости. Производные  $\beta$ -карболинов обладают различными видами биологической активности, такой как противовирусная, цитотоксическая, противомаларийная, противогрибковая, антитромботическая и анальгетическая [1]. Получение новых производных  $\beta$ -карболинов остается актуальной задачей и в наше время.

Исходные 1,2,3,4-тетрагидро- $\beta$ -карболины **1** были получены из триптамина и соответствующих альдегидов по реакции Пикте-Шпенглера. Дальнейшее алкилирование  $\beta$ -карболинов **1** пропаргилбромидом в присутствии основания Хюнига приводит к образованию *N*-алкилированных производных **2**, при взаимодействии которых с активированными алкинами образуются азоциноиндолы **3** с хорошими выходами.

Схема 1. Синтез азоцино[5,4-*b*]индолов.

Следует отметить, что природные алкалоиды okaramine, grandilodine и ludurine [2] содержат в своей структуре азоцино[5,4-*b*]индольный фрагмент, также ранее была показана способность азоциноиндолов ингибировать ацетилхолинэстеразу [3], что делает перспективным наше дальнейшее исследование.

**Литература**

1. Wang J. et al. A review of synthetic bioactive tetrahydro- $\beta$ -carboline: A medicinal chemistry perspective //European Journal of Medicinal Chemistry.– 2021.–Т. 225.–С. 113815.
2. Carradori S., Silvestri R. New frontiers in selective human MAO-B inhibitors: Miniperspective //Journal of medicinal chemistry. – 2015. – Т. 58. – №. 17. – С. 6717-6732.
3. Voskressensky L. G. et al. Tandem Cleavage of Hydrogenated  $\beta$ -and  $\gamma$ -Carbolines– New Practical Synthesis of Tetrahydroazocino [4, 5-*b*] indoles and Tetrahydroazocino [5, 4-*b*] indoles Showing Acetylcholinesterase Inhibitory Activity // European Journal of Organic Chemistry. – 2004. – Т. 2004. – №. 14. – С. 3128-3135.

## Синтез флуоресцентных красителей ряда нафталимида с алкеновыми группами для биомедицинского применения

Семёнкин А.С., Алексеева Ю.Д., Бакиева Н.А., Поливанова А.Г., Ощепков М.С.

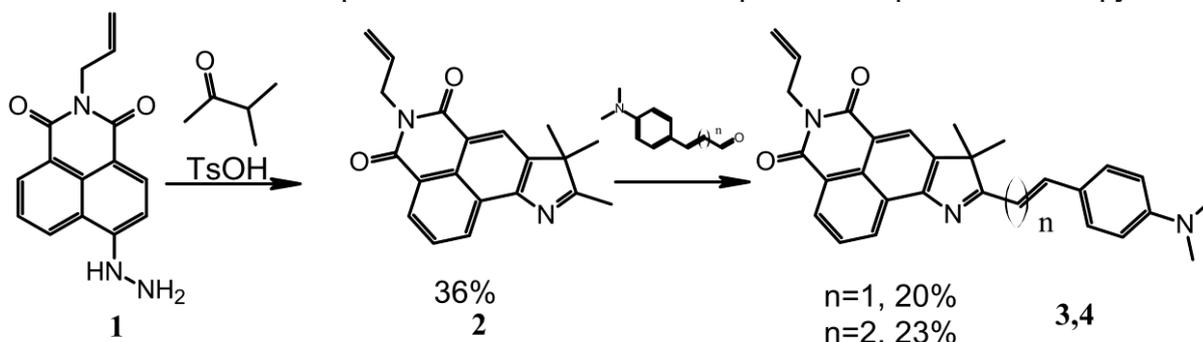
Аспирант, 3 год обучения

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: [semyonkin.aleksey@gmail.com](mailto:semyonkin.aleksey@gmail.com)

Флуоресцентные методы исследований широко применяются при разработке коллоидных систем доставки лекарственных веществ. Использование флуоресцентных микроскопов различных типов, флуоресцентно-корреляционных спектрометров, цитометров и других приборов, опирающихся на флуоресцентные свойства исследуемых объектов, позволяют получать качественную и количественную информацию об их биологической судьбе. Применимость красителей определяется рядом их свойств, в частности, яркостью, устойчивостью к выгоранию, стоксовым сдвигом, а также особыми свойствами, например, стимул-чувствительностью. Одно из важнейших требований при флуоресцентных исследованиях носителей лекарственных веществ – стойкость мечения, поскольку высвобождение красителя во внешнюю среду может значительно исказить результаты исследований. Поэтому предпочтительным методом введения флуоресцентных меток в носители ЛВ является ковалентное связывание с материалом данных носителей. К примеру, при эмульсионной полимеризации цианоакрилатов и стиролов для того, чтобы красители были включены в полимерную цепь, они должны обладать соответствующими функциональными группами – алкеновыми/алкиновыми, либо другими, которые иницируют/терминируют цепи полимеризации и остаются в полимерной цепи в виде концевых фрагментов.

Производные 1,8-нафталимида обладают рядом преимуществ, которые определяют их применение в различных областях науки и техники, а именно, значительные стоксовы сдвиги, яркость и устойчивость к выгоранию, а также возможность варьирования оптических свойств в широком диапазоне и введения различных реакционных групп.



В данной работе был проведён синтез красителей, флуоресцирующих в оранжевой и красной области спектра, содержащих реакционноспособные алкеновые связи для встраивания в полимерные цепи. Для получения целевых соединений из 6-гидразинил-производного 2-аллил-нафталимида (**1**) по типу синтеза индолов по Фишеру было получено соединение **2**, которое затем было конденсировано с *n*-диметиламинобензальдегидом или *n*-диметиламинокоричным альдегидом. В последнем случае для очистки соединения потребовалась очистка при помощи колоночной хроматографии. Полученные соединения были характеризованы методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрией с ионизацией электрораспылением.

В результате работы были получены нафталиמידные красители, имеющие алкеновые функциональные группы, которые могут быть использованы в реакциях полимеризации для получения коллоидных носителей лекарственных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

**Новый способ карбамоилирования L-аминокислот****Сеник В.С., Ховренко Е.В., Баула В.Ю.**

Студент, 4 год обучения

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ИШНПТ,

НОЦ Н.М. Кижнера, Томск, Россия

E-mail: [vss72@tpu.ru](mailto:vss72@tpu.ru)

Карбамоиламинокислоты или уреидокислоты, состоящие из фрагмента мочевины и карбокси-группы, нашли широкое применение как в синтезе биологически активных соединений, так и в качестве лекарственных веществ [1].

Уреидокислоты обычно получают кипячением (до 48 ч., 60 – 94%) аминокислоты и цианата натрия в воде или длительным взаимодействием (140 °С, 60 – 80%) аминокислот с мочевиной в водном растворе щелочи [2, 3].

Мы обнаружили, что смеси мочевины, КОН и аминокислоты образуют DES-подобные жидкие эвтектики при 55-60 °С, в зависимости от соотношения компонентов. Данные смеси претерпевают очень быструю реакцию (5-15 мин.) с образованием карбамоиламинокислот и с полной конверсией исходных аминокислот (ТСХ).

Мы также впервые получили DES-подобные эвтектики КОН с аминокислотами и показали, что при добавлении к этим смесям мочевины проходят реакции карбамоилирования (рис. 1).

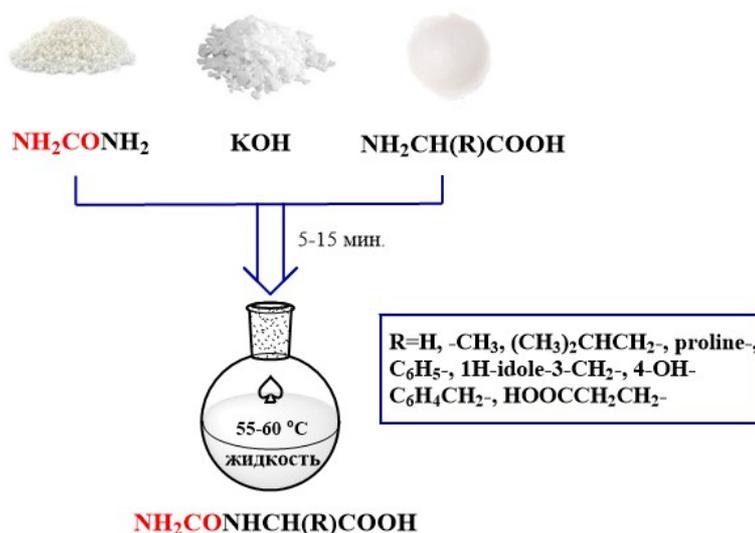


Рис. 1. Схема получения карбамоиламинокислот

Таким образом, найденный способ получения уреидокислот с использованием новой DES подобной системы, показывает намного более высокие скорости в сравнении с ранее известными методами. Причиной таких результатов может быть большая концентрация компонентов реакции.

**Литература**

1. Deng, C., Wu, J. Functional polypeptide and hybrid materials: Precision synthesis via  $\alpha$ -amino acid N-carboxyanhydride polymerization and emerging biomedical applications // Prog. Polym. Sci. 2014. Vol. 39. P. 330 – 364.
2. Кравченко А.Н., Чикунов И.Е. Химия уреидокарбоновых и уреилендикарбоновых кислот // Успехи химии. 2006. № 3. С. 217-233.
3. Verardo, G. Rapid and Efficient Microwave-Assisted Synthesis of N-Carbamoyl-L-amino // Synth. Commun. 2007. Vol.37. P. 1833 – 1844.



## Палладий- и медь-катализируемое аминирование в синтезе линейных и макроциклических энантиоселективных флуоресцентных детекторов на основе 1,1'-би(2-нафтола) (БИНОЛа)

Сергеев А.Д., Якушев А.А., Малышева А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: aldmser@mail.ru

Одной из актуальных задач современной органической химии является разработка детекторов оптически активных органических соединений, таких как аминокислоты, сахара. 1,1'-Би(2-нафтол) (БИНОЛ) обладает осевой хиральностью и собственной флуоресценцией, в связи с чем может успешно использоваться в качестве платформы для синтеза энантиоселективных детекторов, не требуя при этом введения дополнительных флуорофоров [1,2]. Первоначально нами были синтезированы моно- и бис(галогенбензилные) производные БИНОЛА взаимодействием с соответствующими галогенбензилбромидами в ацетонитриле.

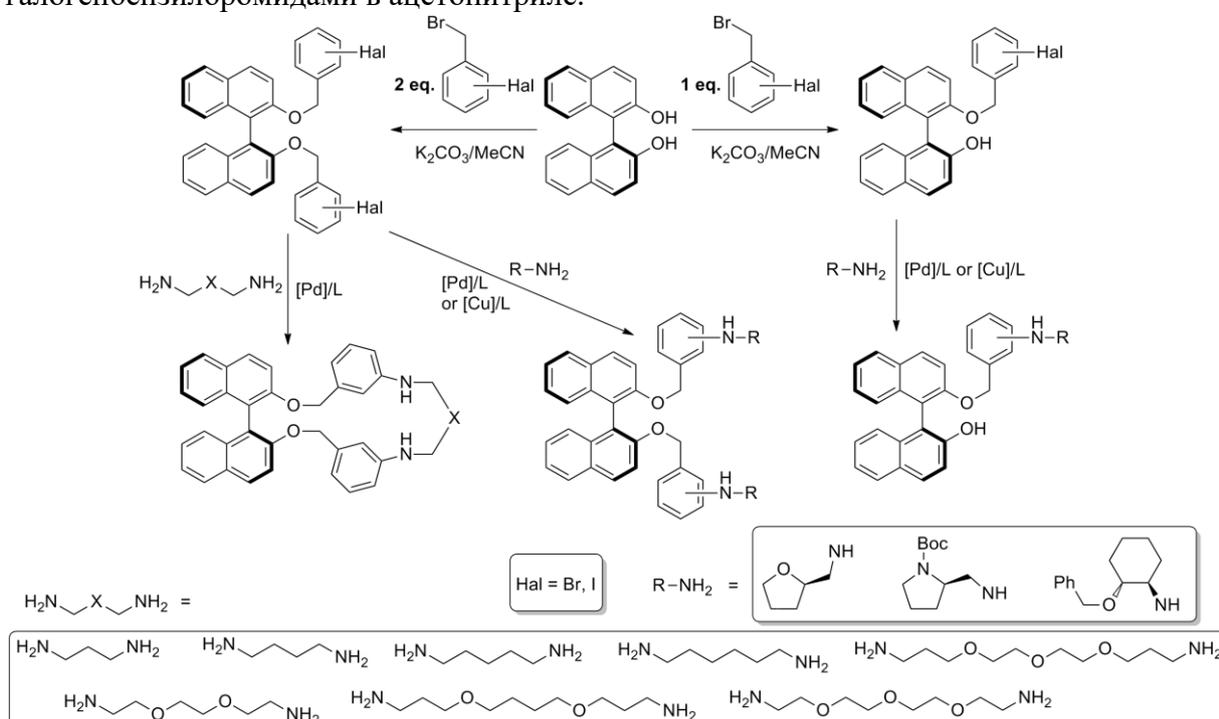


Схема 1. Синтез целевых соединений с использованием Pd(0)- и Cu(I)-катализируемого аминирования.

На основании данных производных с помощью методов Pd- и Cu-катализируемого аминирования с использованием ряда диаминов, оксадиаминов и хиральных моноаминов были получены три типа соединений, потенциальных хиральных детекторов: макроциклические, линейные дизамещенные и монозамещенные. Для всех типов соединений были зарегистрированы спектры УФ и флуоресценции в присутствии растворов индивидуальных энантиомеров аминокислот, производных природных аминокислот. Помимо этого был исследован отклик полученных соединений на катионы различных металлов в виде растворов соответствующих перхлоратов и нитратов в ацетонитриле.

### Литература

1. Pu L. Enantioselective Fluorescent Sensors: A Tale of BINOL // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. P. 150-163.
2. Mao Y., Abed M.A., Lee N.B., Wu X., Du G., Pu L. Determining the concentration and enantiomeric composition of histidine using one fluorescent probe // Chem. Commun. 2021. Vol. 57. P. 587-590.

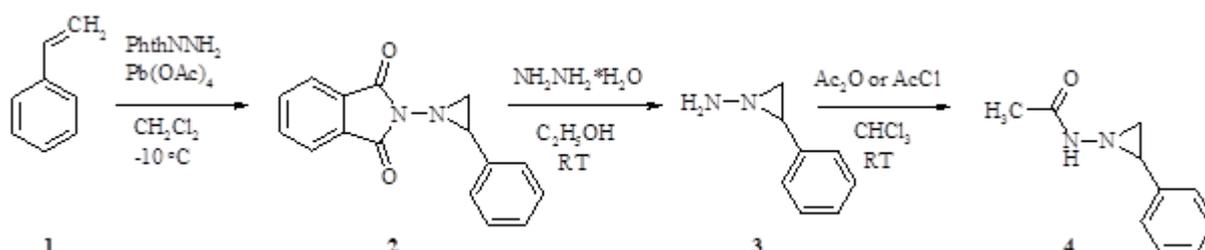


**Синтез *N*-(2-фенилазиридин-1-ил)ацетамида****Сиднева В.В., Реут К.В., Кофанов Е.Р.**

Аспирант

Ярославский государственный технический университет  
Институт химии и химической технологии, Ярославль, РоссияE-mail: [sidneva-vera@mail.ru](mailto:sidneva-vera@mail.ru)

Производные азиридина проявляют широкий спектр биологической активности. В частности, *N*-аминоазиридины, сочетающие в своей структуре фрагменты азиридина и гидразина, могут применяться для лечения онкологических заболеваний, туберкулеза, а также в качестве антисептических средств. Наиболее распространённым способом получения *N*-аминоазиридинов является реакция гидразинолиза *N*-фталимидоазиридинов [1]. Данная работа посвящена синтезу *N*-аминоазиридина на основе стирола с целью дальнейшей модификации по аминогруппе и получения *N*-ацетилпроизводного. Соединения подобной структуры обладают ноотропными и противосудорожными свойствами.

Схема 1. Синтез *N*-(2-фенилазиридин-1-ил)ацетамида

В качестве исходного соединения для синтеза *N*-аминоазиридина **3** использовался *N*-фталимидоазиридин – 2-(2-фенилазиридин-1-ил)-1*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-дион **2**, полученный по реакции окислительного фталимидоазиридинирования стирола. Реакцию получения соединения **2** осуществляли при температуре -10 °С. *N*-фталимидоазиридин вводили в реакцию с гидразингидратом; в качестве растворителя использовали этиловый спирт, реакцию проводили при температуре 20-25 °С. Полученный *N*-аминоазиридин неустойчив при комнатной температуре.

Реакцию получения *N*-(2-фенилазиридин-1-ил)ацетамида осуществляли при использовании в качестве ацилирующего агента уксусного ангидрида или ацетилхлорида в присутствии триэтиламина. Реакцию проводили при комнатной температуре, в качестве растворителя использовали трихлорметан.

Структура полученных соединений подтверждена с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Прогнозирование биологической активности с помощью программы PASS Online показало, что полученный *N*-(2-фенилазиридин-1-ил)ацетамид с высокой долей вероятности обладает ноотропным действием.

**Литература**

1. Бландов А.Н. Химия *N*-аминоазиридинов. Часть 1. Методы синтеза // Журнал НИУ ИТМО, серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2014. № 1 (19).

## Молекулярная структура 8-бензилиден-2-цианоимино-4-фенилоктагидрохиназолина в кристалле

Скляр А.Е., Пузанов Д.А.

Аспирант, 1 год обучения

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: [annasklyar2502@gmail.com](mailto:annasklyar2502@gmail.com)

Ранее двухкомпонентной конденсацией 2,6-диарил(гетарил) метилиденциклогексанонов с N-цианогванидином в условиях основного катализа, нами были получены 4,8-С-замещенные 2-цианоиминооктагидрохиназолины. [1]. Нами проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла одного из представителей ряда - 8-бензилиден-2-цианоимино-4-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохиназолина.

Соединение кристаллизуется с  $Z = 4$  в пространственной группе  $P2_12_12_1$  орторомбической сингонии и имеет  $E,E$ -конфигурацию.

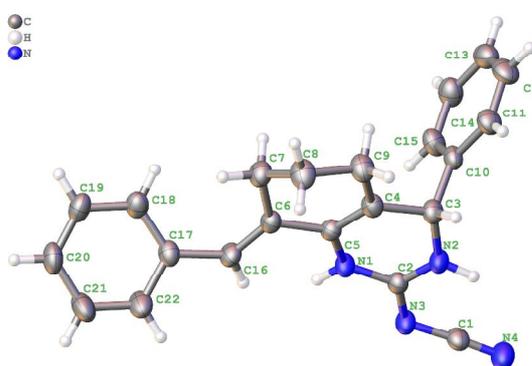


Рис. 1. Молекулярная структура 2-цианоиминооктагидрохиназолина с нумерацией атомов. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены для вероятности 50 %.

Молекула построена из сочленённых циклогексенового и тетрагидропиримидинового колец, каждое из которых имеет неплоское строение. Циклогексеновое кольцо находится в конформации полукресла, тетрагидропиримидиновое – в конформации «С-конверта» с атомом С3, несущим фенильный заместитель, и выходящим из усреднённой плоскости пентаатомного фрагмента N2-C2-N1-C5-C4 на расстояние 0.33368(6) Å.

Фенильный заместитель при  $sp^3$ -гибридном атоме С3 выходит из усреднённой плоскости октагидрохиназолинового фрагмента и располагается практически ортогонально (значение диэдрального угла C4-C3-C10-C11 составляет 105.7(2) °).

Цианоиминовый фрагмент располагается компланарно тетрагидропиримидиновому кольцу, при этом нитрильная группа образует со связью C2-N3 угол 115.8(2) °; гексагидрохиназолинилиденный заместитель при связи C2=N3 находится в  $E$ -конфигурации, что, препятствует образованию ВВС типа  $NH \cdots N \equiv C$ .

Кристаллическая упаковка представляет собой чередующуюся слоистую структуру, а взаимное расположение молекул способствует образованию МВС между атомами водорода Н1 хиринового кольца и атомами азота N4 нитрильной группы.

Таким образом, нами приведен первый пример молекулярной и кристаллической структуры соединения ряда 4,8-С-замещенных 2-цианоимино-октагидрохиназолинов.

### Литература

1. Скляр А.Е., Пузанов Д.А. Синтез и строение 2-цианоиминогидрохиназолинов на основе N-цианогванидина и карбонильных соединений // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо». 2022. С.593.

**Пероксидирование С-Н связи в неразделенной электрохимической ячейке****Скокова К.В., Битюков О.В., Виль В.А., Терентьев А.О.***Аспирант, 2 год обучения**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН**119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47**E-mail: [kskokova@ioc.ac.ru](mailto:kskokova@ioc.ac.ru)*

Окислительное сочетание является перспективным подходом для создания новых химических связей, отличающееся от классических реакций сочетания высокой атомной эффективностью. Преимущество данного подхода заключается в прямой функционализации молекул и исключает проведение дополнительных стадий синтеза для введения направляющих групп. Однако значительным недостатком окислительного сочетания является образование нежелательных продуктов вследствие низкой селективности и необходимости использовать химические окислители. Разработка нового подхода без использования материальных окислителей представляет собой фундаментальную задачу [1].

Органические пероксиды нашли широкое применение в полимерной химической промышленности. Традиционное предположение о том, что органические пероксиды нестабильны и непригодны для широкого применения в других областях последние десятилетия все чаще ставится под сомнение, благодаря открытию новых классов данных соединений и подходов к их синтезу. Изменение представления о стабильности дало новый импульс развитию химии пероксидов и расширило область их применения в качестве действующих веществ лекарственных составов [2]. Например, ряд противопаразитарных препаратов содержит органические пероксиды в качестве главного действующего вещества. Поэтому поиск и синтез стабильных биологически активных пероксидов из доступных субстратов остается актуальной задачей.

На данный момент информация об электрохимическом синтезе органических пероксидов в неразделенной ячейке представлена лишь в нескольких публикациях [3]. В условиях неразделенной электрохимической ячейки в гальваностатическом режиме высокая селективность труднодостижима даже при получении стабильных продуктов. А синтез в данных условиях органических пероксидов и вовсе является нетривиальной задачей.

В данной работе впервые осуществлено электрохимическое пероксидирование органических субстратов в неразделенной электрохимической ячейке.



Схема 1. Пероксидирование С-Н связи в неразделенной электрохимической ячейке

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10016*

**Литература**

1. Möhle S. et al. Modern Electrochemical Aspects for the Synthesis of Value-Added Organic Products // *Angew. Chemie Int. Ed.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 57, № 21. P. 6018–6041.
2. Vil' V.A., Terent'ev A.O., Mulina O.M. Bioactive Natural and Synthetic Peroxides for the Treatment of Helminth and Protozoan Pathogens: Synthesis and Properties // *Curr. Top. Med. Chem.* Bentham Science Publishers Ltd., 2019. Vol. 19, № 14. P. 1201–1225.
3. Dietz R. et al. Nucleophilic reactions of electrogenerated superoxide ion // *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* The Royal Society of Chemistry, 1970. № 0. P. 816–820.



**Оксиэтилирование н-бутиламина****Скорлупкина П.Д., Демидова Ю.В.***Студент, 4 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра технологии нефтехимических и углекислотных производств  
e-mail: pskorlupkina@gmail.com*

Алкилэтанол амины и их производные находят широкое применение в качестве компонентов ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии в нефтегазовой отрасли. Алкилэтанол амины традиционно получают оксиэтилированием алкиламинов (как низших – метил- и этиламинов, так и высших – жирных аминов).

Одними из перспективных алкилэтанол аминов могут быть производные н-бутиламина, так как с одной стороны длина алкильной цепи позволяет использовать их в качестве гидрофобной компоненты, а с другой – возможно выделение индивидуальных веществ: бутилмоноэтанол амина (БМЭА) и бутилдиэтанол амина (БДЭА).

Процесс получения бутилэтанол аминов из бутиламина описывается последовательными реакциями оксиалкилирования:

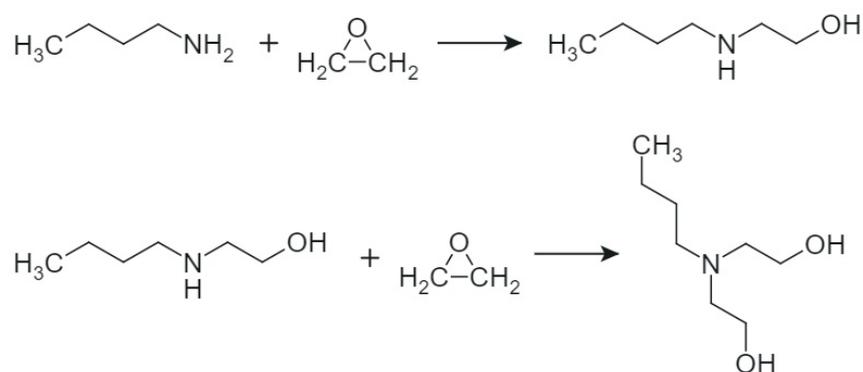


Схема 1. Синтез бутилмоноэтанол амина (БМЭА) и бутилдиэтанол амина (БДЭА)

Присоединение оксида этилена к алкиламинам проходит в две стадии: из первичного амина последовательно образуется вторичный и третичный.

В настоящей работе определено влияние на выход бутилэтанол аминов различных технологических параметров процесса оксиэтилирования бутиламина таких как: температура, соотношение реагентов, давление.



**Взаимодействие диметилхлорэтинфосфоната с производными 2-гидразинилпиримидин-4-онов****Скрылькова А.С., Егоров Д.М., Догадина А.В.**

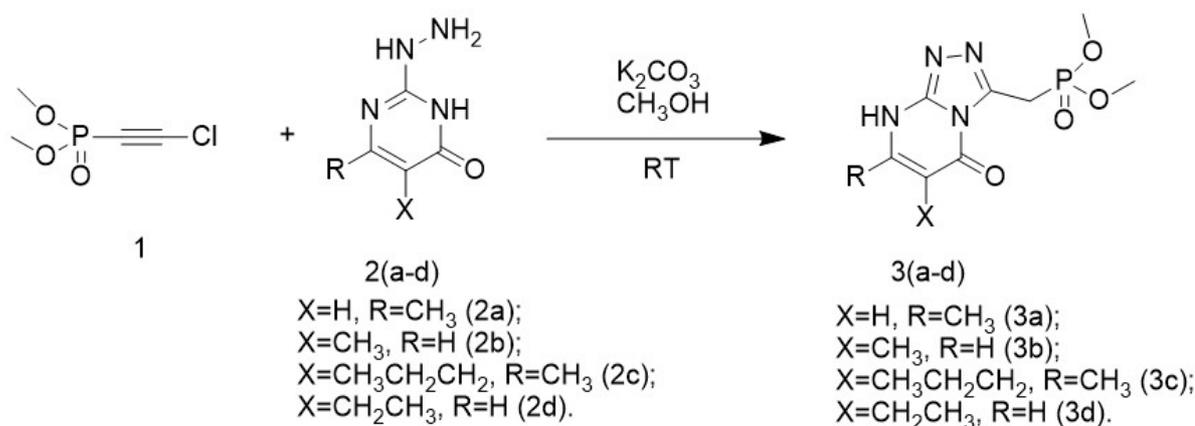
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [askrylkova@gmail.com](mailto:askrylkova@gmail.com)

Производные 1,2,4-триазолов применяются в различных сферах жизни человека. Достаточно широко используются в сельском хозяйстве, известен гербицид сплошного действия «амитрол», фунгицид «пропиконазол». В медицине производные 1,2,4-триазола используются для лечения вирусных инфекций, например «рибаверин», который применяется для лечения заболеваний, вызываемых вирусами гриппа А и В. Благодаря широкому спектру биологической активности и доступностью производных 1,2,4-триазолов их получение и дальнейшая модификация является актуальной задачей для исследователей. Введение фосфонатного фрагмента в молекулу может расширить спектр биологической активности, а также увеличить растворимость полученных соединений. Поэтому синтез новых фосфорилированных 1,2,4-триазолов является актуальной задачей в органической химии.

Нами были получены новые [1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиримидин-5(8*H*)-оны (3а-d) взаимодействием диметилхлорэтинфосфоната (1) с производными 2-гидразинилпиримидин-4-онов (2а-d) в абсолютном метаноле в присутствии карбоната калия. Реакция протекает при комнатной температуре за 15–20 минут и приводит к новым конденсированным 1,2,4-триазолам, выход варьируется в диапазоне 90–92 %. Контроль реакции осуществлялся методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>31</sup>P с внешним стандартом.

Схема 1. Синтез производных [1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиримидин-5(8*H*)-оновСтроение полученных соединений было установлено методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P.

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



**N-арилсульфонилгидразоны 2,2,2-трифторацетальдегида в качестве аналогов трифтордiazоэтана в реакции с терминальными ацетиленами****Смирнов А.В., Титанюк И.Д.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [smiav9@yandex.ru](mailto:smiav9@yandex.ru)

Сегодня важнейшей задачей органической химии является получение веществ с заданными свойствами и активностью. Фторсодержащие молекулы нашли широчайшее применение в современной фармакологии. На данный момент почти четверть современных лекарственных препаратов содержит атомы фтора в своей структуре. Фторсодержащие группы в молекуле обладают высокой электронной плотностью, имеют большой стерический объем и увеличивают липофильность, что способствует всасываемости активного вещества через клеточные мембраны клетки, следовательно увеличению биодоступности препарата.

Однако, в природе практически не встречается фторсодержащих органических соединений ввиду высокой электроотрицательности атома фтора, который в основном содержится в степени окисления (-1) в минерале флюорите (CaF<sub>2</sub>). Таким образом, получение фторсодержащих органических молекул является важной синтетической задачей.

Распространенным способом получения фторированных соединений является использование фторсодержащих diaзосоединений. В частности трифторметилдiazометан (2,2,2-трифтордiazоэтан) позволяет селективно вводить в субстрат 2,2,2-трифторэтильную группу в присутствии Cu-содержащих катализаторов. При этом использование данного реагента сопряжено с рядом трудностей. 2,2,2-трифтордiazоэтан является токсичным, взрывоопасным веществом и газообразным при комнатной температуре (T<sub>кип</sub> = 12 °C). Поэтому актуален поиск альтернативных реагентов трифторэтилирования. N-тозилгидразон 2,2,2-трифторацетальдегида под действием оснований превращается в 2,2,2-трифтордiazоэтан, являясь фактически его прекурсором. При этом он является доступным и стабильным исходным веществом и может с большой вероятностью участвовать в реакциях, характерных для 2,2,2-трифтордiazоэтана.

Целью данной работы является разработка метода взаимодействия N-тозилгидразона 2,2,2-трифторацетальдегида с алифатическими и ароматическими терминальными алкинами для введения трифторэтильной группы. Также планируется использовать ряд других фторсодержащих тозилгидразонов для модификации алкинов группами -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, и CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (схема 1).

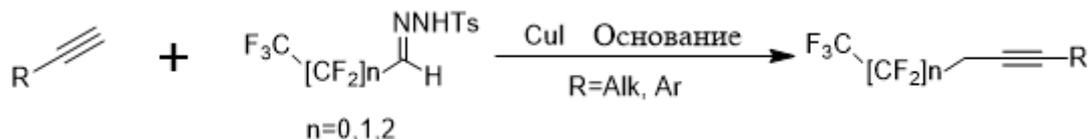


Схема 1. Взаимодействие фторсодержащих тозилгидразонов с терминальными алкинами



## Особенности протекания внутримолекулярного *N*-арилирования в продуктах реакции Гребке-Блекборна-Бьянаме на основе 2-аминопиримидина

Смирнова Д.С., Сапегин А.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [smirnova-darya-s@yandex.ru](mailto:smirnova-darya-s@yandex.ru)

Азотсодержащие полициклические системы представляют интерес для современного научного сообщества ввиду их широкого спектра биологической активности [1]. В основе одного из удобных подходов к получению подобных систем лежит многокомпонентная реакция Гребке-Блекборна-Бьянаме (в дальнейшем – ГББР), которая уже давно исследуется нашей научной группой [2]. В данной работе стояла задача изучить возможность постмодификации продуктов ГББР, полученных исходя из 2-аминопиримидинов.

Для получения соединений был применен двухэтапный подход, изображенный на Схеме 1. В качестве прекурсоров многокомпонентного синтеза выступили 2-аминопиримидин **1** и *орто*-иодбензальдегид **2**, а также различные изоцианиды **3**. Реакция протекала в безводном метиловом спирте при кислотном катализе. В результате был получен ряд имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-аминов **4** с выходами 30–40 %.

Затем соединения **4** подверглись каталитической циклизации по протоколу Ульмана-Голдберга в присутствии иодида меди (I) и 1,10-фенантролина в безводном ДМФА. Нами было установлено, что ожидаемые продукты циклизации **5** преимущественно образовывались при относительно низкой температуре (50 °C) с выходами 60–70 %. При проведении реакции при высокой температуре (120 °C) нами было обнаружено, что наряду с процессом *N*-арилирования также протекает перегруппировка ANRORC, приводящая к формированию изомерных циклов **6** с выходами 70–80 %.

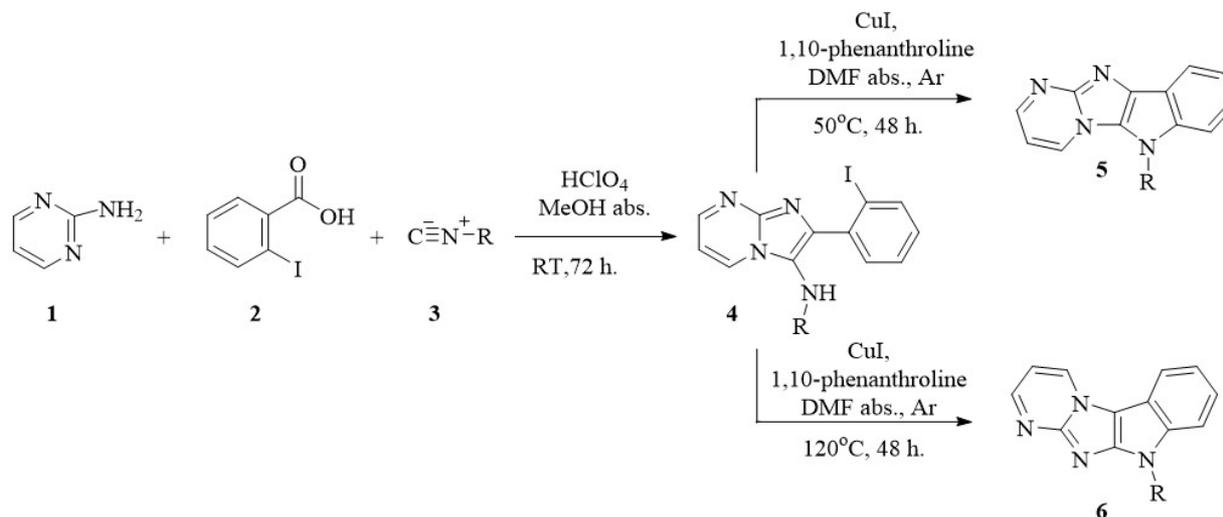


Схема 1. Синтез по ГББР и последующая каталитическая циклизация

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-56002

### Литература

1. Tyagi V., Khan S., Bajpai V., Gauniyal H. M., Kumar B., Chauhan, P. M. S. *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77(3). P. 1414–1421
2. Parchinsky V. Z., Shuvalova O., Ushakova O., Kravchenko D. V., Krasavin M. *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47(6). P. 947–951.

**Металлофталоцианины как основа высокоспиновых трёхядерных комплексов**  
**Собов П.А.,<sup>1,2</sup> Романенко Н.Р.<sup>1</sup>, Михайленко М.В.<sup>1</sup>, Фараонов М.А.<sup>1</sup>, Конарев Д.В.<sup>1</sup>***Студент, 6 курс специалитета**<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия  
<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, Россия  
E-mail: [pavelsobov479@gmail.com](mailto:pavelsobov479@gmail.com)*

Фталоцианины (Pc) - гетероциклические соединения, структурно родственные порфиринам. До сих пор около подавляющий объем производимых фталоцианинов используется в качестве красителей и пигментов, однако сегодня активно развивается применение соединений этого класса в большом ряде наукоемких областей. Структура Pc поддается изменению различными способами, например, заменой центрального атома металла в макроцикле или координацией различных аксиальных лигандов на этот атом. Это открывает возможности для дизайна комплексов на основе фталоцианинов металлов с перспективными оптическими и магнитными свойствами.

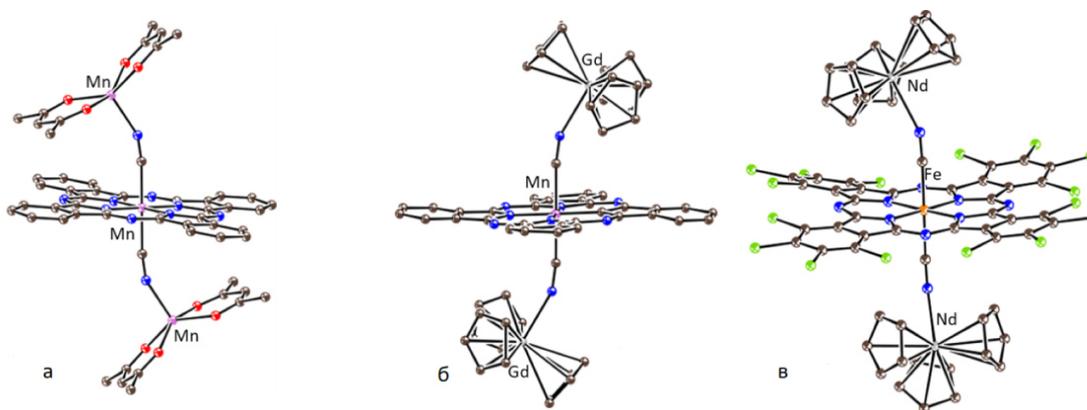


Рис.1. Молекулярная структура: (а) дианиона  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \cdot (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-}$ ; (б) дианиона  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \cdot (\text{Cp}_3\text{Gd}^{\text{III}})_2\}^{2-}$ ; (в) дианиона  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{PcCl}_{16}) \cdot (\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-}$ .

В ходе данной работы [1] нами были получены цианированные формы фталоцианинов марганца(II) и железа(II), а также гексадекахлорфталоцианина железа(II). На основе полученных цианированных макроциклов, за счет координации ацетилацетоната марганца(II), трис(циклопентадиенила) гадолиния(III) и неодима(III), был синтезирован ряд трёхядерных комплексов. Все соединения были исследованы методами электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ЭПР, а также SQUID магнитометрии.

Комплекс  $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \cdot (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  переходит в высокоспиновое ( $S = 9/2$ ) состояние при низкой температуре благодаря наличию в системе трех атомов марганца в разном спиновом состоянии ( $S = 5/2$  и  $S = 1/2$ ) и антиферромагнитному взаимодействию между ними, что приводит к параллельному упорядочению спинов высокоспинового  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S = 5/2$ ) в координационной структуре.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФ N 21-13-00221 и N 21-73-10207*

### Литература

1. Trinuclear coordination assemblies of low-spin dicyano manganese(II) ( $S = 1/2$ ) and iron(II) ( $S = 0$ ) phthalocyanines with manganese(II) acetylacetonate, tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III) and neodymium(III) // Dalton Trans., 2022, Vol. 51, P 9770-9779.

## Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения тетраалкилацетилендифосфонатов с 2-(3,4-дигидро-2H-пиррол-1-иум-1-ил)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-инден-2-идом

Соколов А.А., Пронина Ю.А.

Студент, 2 курс магистратуры

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

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

E-mail: [sklv.alexey@gmail.com](mailto:sklv.alexey@gmail.com)

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения используются для синтеза различных пятичленных гетероциклов. Реакции данного типа — важный метод синтеза, с помощью которого удастся получать многие биологически активные соединения, их применяют 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 [1]. Полученные с помощью реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения вещества могут использоваться в качестве комплексообразователей для переходных металлов в металл-катализируемых реакциях органического синтеза.

В данной работе представлен синтез новых фосфорорганических соединений, полученных с помощью реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения 2-(3,4-дигидро-2H-пиррол-1-иум-1-ил)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-инден-2-ида к тетраалкилацетилендифосфонатам.

Исходный диполь (2-(3,4-дигидро-2H-пиррол-1-иум-1-ил)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-инден-2-ид) был получен взаимодействием нингидрина с L-пролином (схема 1).

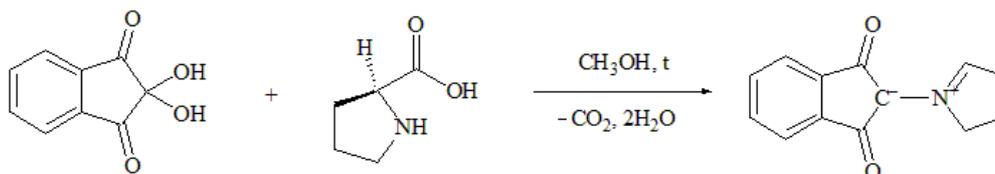


Схема 1. Реакция получения диполя.

Присоединение диполя к тетраалкилацетилендифосфонатам протекало в мягких условиях и приводило к целевым продуктам с высокой хемо- и региоселективностью (схема 2).

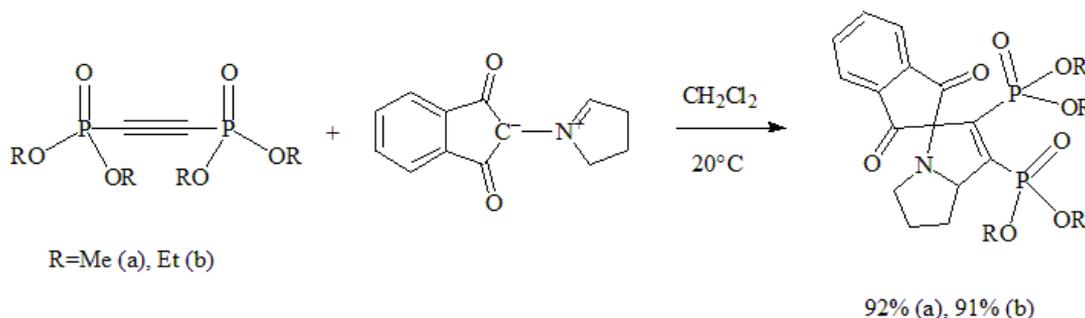


Схема 2. Реакция тетраалкилацетилендифосфоната с полученным диполем.

Полученные конденсированные структуры — масла. Строение соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Выражаем благодарность научному руководителю Егорову Д.М. за научную поддержку исследований.

### Литература

1. Scinto S. L. et al. Bioorthogonal chemistry // Nature Reviews Methods Primers. – 2021. – Т. 1. – №. 1. – С. 30.

## Синтез новых производных перилен- и нафталиндиимидов – перспективных электрон-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей

Соколова А.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской

химии РАН, Черноголовка, Россия

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

Солнечные батареи на основе комплексных галогенидов свинца являются одной из наиболее перспективных и активно развивающихся фотоэлектрических технологий. Их эффективность уже близка к КПД батарей на основе кристаллического кремния, тогда как стоимость устройств на основе перовскитных материалов может быть существенно ниже, а технология изготовления проще. Одной из главных проблем, препятствующих практическому внедрению перовскитных солнечных батарей, является их быстрая деградация. Активное изучение механизмов деградации показало, что она зачастую происходит на границе между перовскитным материалом и другими слоями (дырочно-транспортным и электрон-транспортным (ЭТС)). Эта проблема может быть в значительной степени решена путем разработки новых материалов для транспортных слоев улучшенными характеристиками. Применение органических соединений в качестве материалов ЭТС имеет ряд преимуществ по сравнению с неорганическими аналогами: хорошая растворимость в органических растворителях, позволяющая наносить тонкие плёнки из растворов; возможность настраивать оптоэлектронные свойства с помощью молекулярного дизайна; в некоторых случаях – подавление процессов деградации на границах слоев [1].

В рамках данной работы были синтезированы новые материалы ЭТС на основе перилен- и нафталиндиимидов. В частности, с помощью реакции Стилле было получено несколько новых диад типа PDI-X-PDI (схема 1). Кроме того, по реакции диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с алифатическими аминами и аминокислотами были синтезированы симметричные и несимметричные нафталиндиимиды (схема 1). Синтезированные соединения были исследованы в качестве материалов электрон-транспортного слоя перовскитных солнечных батарей, полученные результаты будут обсуждаться в рамках доклада.

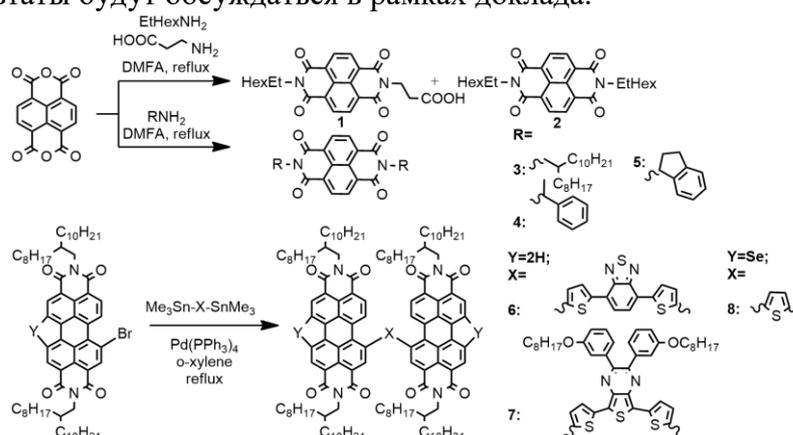


Схема 1. Синтез производных перилен- и нафталиндиимидов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10138). Автор выражает благодарность своему научному руководителю Краевой О.А., а также Куклину С.А., Перегудову А.С. и Хакиной Е.А.

### Литература

1. Jameel M. A., Yang T. C., Wilson G. J., Evans R. A., Gupta A., Langford S. J. Naphthalene diimide-based electron transport materials for perovskite solar cells // J. Mater. Chem. A. 2021. Vol. 9. P. 27170-27192.

## Новые превращения окта(метоксикарбонил)циклогептадиена

Соколова А.Д., Белый А.Ю.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [alenasklva@gmail.com](mailto:alenasklva@gmail.com)

Недавно разработанная в нашей лаборатории методика синтеза электронодефицитных циклогептатриенов путем медь катализируемого окисления применена к окта(метоксикарбонил)циклогептадиену (**DE8**), что позволило существенно обогатить химию данного соединения, давно известного и легко доступного [1], которая ранее ограничивалась единственной реакцией. Показано, что природа катализатора оказывает существенное влияние на направление протекания данной реакции. Так, в случае использования бромида Cu(I) наблюдается образование окта(метоксикарбонил)циклогептатриена (**E8**), тогда как катализ сульфатом Cu(II) приводит к образованию гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (**E7**).

Был изучен механизм данной реакции. Убедительно показано экспериментальными методами и квантовохимическими расчетами, что декарбоксилирование в последнем происходит до окисления и сопровождается образованием гепта(метоксикарбонил)циклогептадиена, который затем окисляется в **E7**.

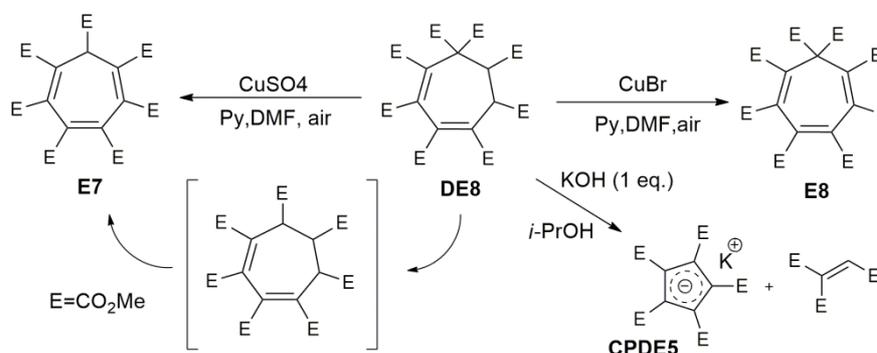


Схема 1. Реакционная способность окта(метоксикарбонил)циклогептадиена

Кроме того, нами существенно модифицирована методика получения пента(метоксикарбонил)циклопентадиена (**CPDE5**) из **DE8**. **CPDE5** находит применение в фотовольтаике и органокатализе. Предложенный нами метод позволяет проводить реакцию в неводных средах, что упрощает получение пента(метоксикарбонил)циклопентадиенолятов не только калия, но и других щелочных металлов.

Показано, что **E8** легко вступает в реакцию с аминами, являясь удобным предшественником пропенилпиридинонов. Пиридиноновый фрагмент часто встречается в природных соединениях и биологически активных соединениях, что подчеркивает важность данного процесса.



Схема 2. Синтез пропенилпиридинонов.

## Литература

1. Trainov K.P., Sokolova A.D. *et al.* Generation and cascade reactions of *N*-[1.2-bis(methoxycarbonyl)vinyl]pyridinium species // *Mendeleev. Commun.* 2022. Vol. 32. P. 262-264.



### Аминали как эффективные реагенты для активации фторированных алкилхлоридов

Сорокин А.О.,<sup>1,2</sup> Костромитин В.С.,<sup>1,2</sup> Левин В.В.,<sup>2</sup> Дильман А.Д.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [sorar04@gmail.com](mailto:sorar04@gmail.com)

Активация связи углерод-галоген является широко используемым методом генерации органических радикалов. Активное развитие фотокаталитических методов активации связи углерод-галоген позволяет отказаться от использования токсичных оловоорганических реагентов, использовавшихся ранее. Алкилиодиды и алкилбромиды наиболее реакционноспособны и легче всего поддаются активации, в то время как алкилхлориды – наименее реакционноспособные и требуют особых методов активации. Одним из новейших методов активации является ХАТ-процесс (X-Atom Transfer) с участием  $\alpha$ -аминоалкильных радикалов, получаемых окислением третичных аминов возбуждённым фотокатализатором. Эти радикалы, способны активировать только алкилиодиды и наиболее активные алкилбромиды. Нами было выяснено, что радикалы полученные из аминалей способны активировать даже фторалкилалкилхлориды.

В данной работе показан метод генерирования фторалкильных радикалов из фторированных алкилхлоридов с помощью циклического аминаля – 1,3,5-триметил-1,3,5-триазиана. Преимущества данного реагента состоят в лёгкости его получения из параформа и метиламина и повышенной восстановительной способности по сравнению с аминами и нециклическими аминалями, обусловленной стереоэлектронными эффектами в получаемом из него радикале.

В результате были найдены оптимальные условия для восстановительного присоединения фторированных алкилхлоридов к алкенам (Рис.1). Реакция протекает в мягких условиях за короткое время с низкой загрузкой фотокатализатора с алкенами разной степени замещения и содержащими разнообразные функциональные группы. Был исследован механизм реакции, так же было показано, что процесс легко масштабируется.

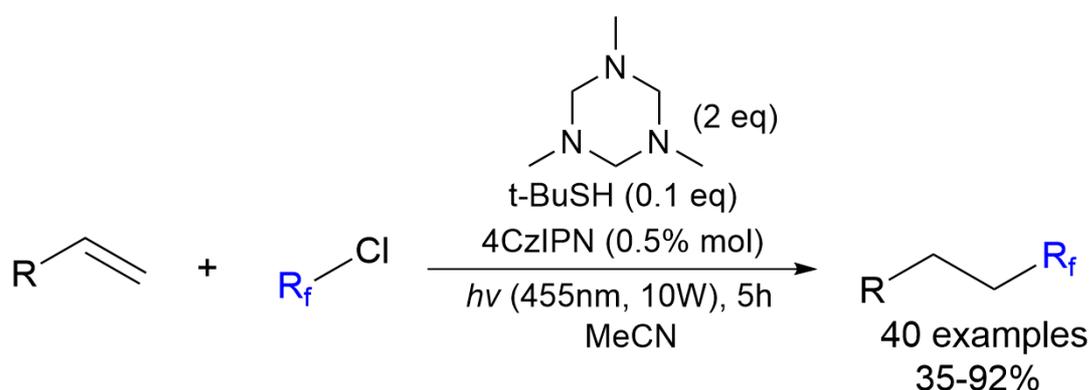


Рис. 1. Общая схема реакции



**Актуальные проблемы спектроскопии ЯМР  $^{15}\text{N}$** **Станишевский В.В.**

Соискатель

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Настоящая работа посвящена анализу актуальных проблем использования спектроскопии ЯМР  $^{15}\text{N}$  для исследования структуры и свойств азотсодержащих соединений. Низкое природное содержание ядра  $^{15}\text{N}$  создает серьезные проблемы для использования спектроскопии ЯМР  $^{15}\text{N}$  на природном содержании азота, поэтому главная проблема состоит в поиске новых путей синтеза обогащенных по азоту соединений.

Разработаны оригинальные схемы синтеза серии  $^{15}\text{N}$ -обогащенных соединений исходя из  $^{15}\text{N}$ -обогащенных солей аммония и проведен полный анализ их спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ . Данная методика была успешно применена для получения [ $^{15}\text{N}$ ]бензамида и дважды обогащенного [ $^2\text{H}_5$ ,  $^{15}\text{N}$ ]бензамида. Отработан двухстадийный синтез [ $^{15}\text{N}$ ]анилина из [ $^{15}\text{N}$ ]бензамида, позволяющий получить продукт с высокой химической и изотопной чистотой. Расшифрованы спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  изотопологов бензамида, определены КССВ с участием ядра  $^{15}\text{N}$  и определены изотопные химические сдвиги. Исходя из [ $^{15}\text{N}$ ]анилина разработана оптимальная схема синтеза [ $^{15}\text{N}$ ]индола [1]. Расшифровка всей совокупности одномерных и двумерных спектров позволила сделать однозначное отнесение сигналов и определить точные значения КССВ  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ .

Анализ литературных данных и полученные нами экспериментальные результаты показали, что химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  и КССВ  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$  являются высокоинформативными спектральными параметрами. Нами впервые показано, что изотопные химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  при замене ядра  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  могут дать важную информацию о структуре молекул.

Проведена серия квантово-химических расчетов химических сдвигов  $^{15}\text{N}$  и КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$  для представительной серии конформационно-жестких азотсодержащих соединений. Разработан подход определения знаков КССВ с использованием статистической обработки полученных корреляционных зависимостей.

На примере бензамида показано, что использование обогащенных по азоту соединений может дать свободную от систематических ошибок и качественно новую информацию о динамике этих соединений в растворе.

Изучена серия [ $^{15}\text{N}$ ]обогащенных производных бензилиденанилина и бензилаанилина, с заместителями в *орто*-положении от удаленного от азота кольца. Данные объекты могут быть использованы в качестве рН-индуцированных молекулярных переключателей. По нашим оценкам энергия молекулярного переключения [ $^{15}\text{N}$ ]ортофторбензилиденанилина составляет  $\sim 7$  ккал/моль, что является одним из самых больших значений для молекулярных переключателей данного типа.

Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают, что спектроскопия ЯМР  $^{15}\text{N}$  является мощным инструментом для установления структуры и свойств азотсодержащих соединений.

**Литература**

1. Stanishevskiy V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. Synthesis and NMR spectra of [ $^{15}\text{N}$ ]indole // Chem. Heterocycl. Compd. 2023 принята к печати.
2. Stanishevskiy V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. Analysis of 2D maps based on similarity in DFT-calculated vs experimental  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$  spin couplings for a representative sample of conformationally rigid and structurally fixed nitrogen-containing organic compounds // Appl. Magn. Reson. 2022. Vol. 53. P. 1693-1713.



## Хлорированные аналоги субфталоцианина: синтез и спектральные характеристики

Старкова М.О., Ковкова У.П., Стужин П.А.

Студент, бакалавриат

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

В органической фотовольтаике (OPVC) одной из главных задач является создание эффективно работающего устройства, преобразующего солнечную энергию в электрическую. Для его создания необходимо подобрать оптимальную донорно-акцепторную пару. Новые стабильные акцепторы нефуллеренового типа могут помочь расширить этот выбор. Среди подобных соединений представляют интерес хлорированные субфталоцианины, обладающие высоким сродством к электрону и, как следствие, являющиеся полупроводниками n-типа [1]. Также для усиления акцепторных свойств можно использовать азазамещение в бензольных кольцах [2]. В нашей работе применялись оба подхода. При соконденсации 5,6-дихлорпиразин-2,3-дикарбонитрила и тетрахлорфталонитрила в присутствии хлорида бора в *p*-ксиоле впервые получена серия субпорфиразинов, содержащих тетрахлорбензольные и дихлопиразиновые фрагменты.

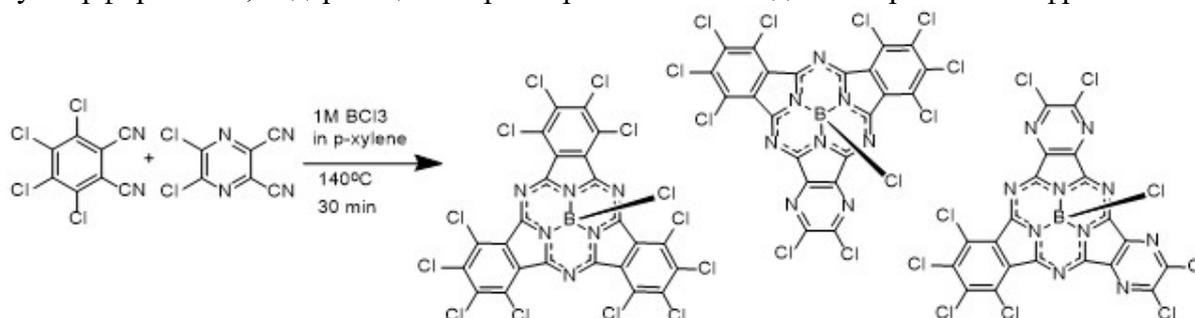


Схема 1

В докладе будут подробно обсуждены детали синтеза целевых макроциклов, их спектральная характеристика (масс-спектры и электронные спектры поглощения), а также результаты исследования спектрально-люминесцентных и кислотно-основных свойств.

### Литература

- [1] Sullivan P. Halogenated Boron Subphthalocyanines as Light Harvesting Electron Acceptors in Organic Photovoltaics / Sullivan P., Duraud A., Hancox Ian, Beaumont N., Mirri G., Tucker J.H.R., Hatton R.A., Shipman M., Jones T.S. // *Advanced Energy Materials* – 2011. – Т. 1 – № 3 – С.352–355.
- [2] Skvortsov I.A. Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination / Skvortsov I.A., Kovkova U.P., Zhabanov Y.A., Khodov I.A., Somov N. V., Pakhomov G.L., Stuzhin P.A. // *Dyes and Pigments* – 2021. – Т. 185 – № PB – С.108944.

## Разработка методов синтеза новых NO-донорных фармакологически ориентированных производных фуруксана

Стеблецова И.А.,<sup>1,2</sup> Ларин А.А.,<sup>2</sup> Ферштат Л.Л.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [irinastabl@icloud.com](mailto:irinastabl@icloud.com)

Экзогенные доноры оксида азота (II) (NO) обладают антипролиферативным действием и способны селективно ингибировать развитие некоторых клеточных линий рака человека. **Целью** представленной работы является разработка метода конструирования фармакологически ориентированных производных фуруксана, известного NO-донора, содержащие дополнительные фармакофорные гетероциклические фрагменты (1,2,3-триазол, 1,2,4-оксадиазол) и оценка их NO-донорной способности.

В работе предложен эффективный одnoreакторный подход по получению 3,4-бис- и 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-цианофуруксанов из бис- и моноамидоксимов **1** и **2**, соответственно. В результате получена серия из 18 новых соединений **3a-i** и **4a-i**.

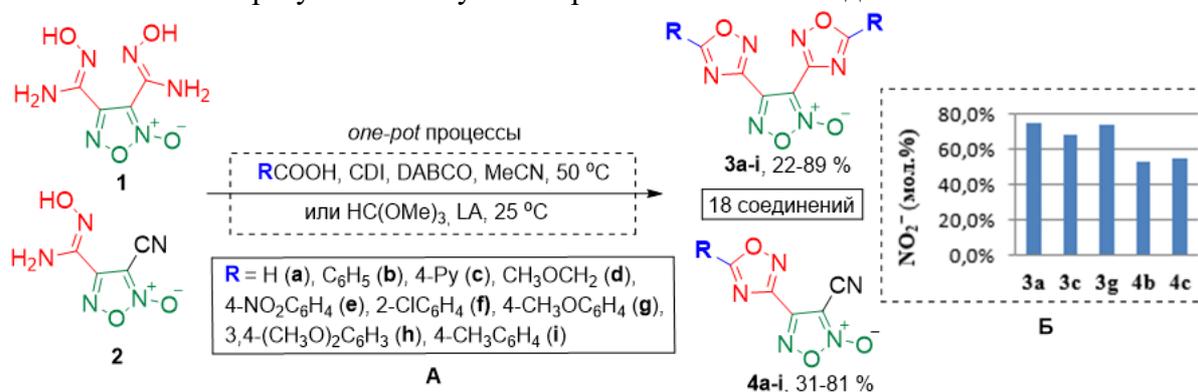


Схема 1. А Получение 3,4-бис- и 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-цианофуруксанов

Б Данные исследования NO-донорной активности соединений **3a-i** и **4a-i**

Для всех синтезированных производных (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуруксанов **3a-i**, **4a-i** была исследована NO-донорная способность. В результате выявлены соединения-лидеры с высоким процентом высвобождения NO: **3c**, **3g**, **4b**, **4c** – значения измерений для которых сопоставимы с показателем высвобожденного нитрит-аниона (продукта окисления NO) для известного NO-донора — бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуруксана **3a**.

Кроме того, в данной работе предложены методы синтеза 4-(5-нитро-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)- и 4-(4-нитро-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)фуруксанов **8a-h**, **11a-h**, основанные на реакции [3+2]-циклоприсоединения 4-азидофуруксанов **7a-h** к диполярофилам (гемдинитроэтилену **6** и *N,N*-диметил-2-нитроенамину **10**).

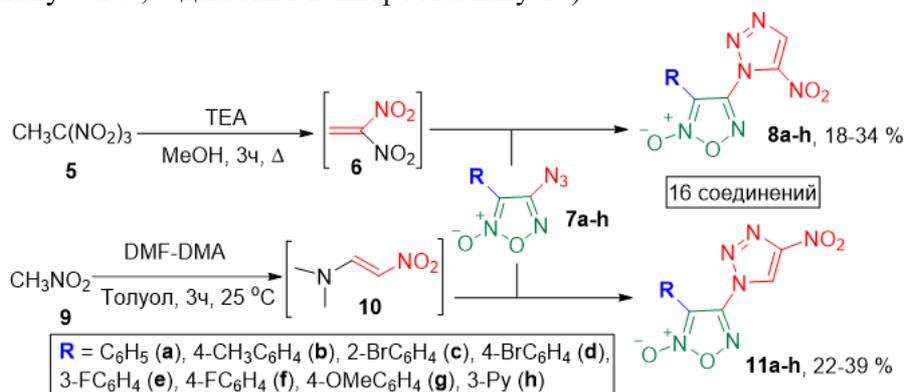


Схема 2. Синтетические подходы к получению 4-(5-нитро-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)- и 4-(4-нитро-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)фуруксанов

**Синтез новых производных на основе 5-амино-3-цианометил-1H-пиразола****Степанова С.Ф., Семенова А.М.**

Студент, 3 курс бакалавриата

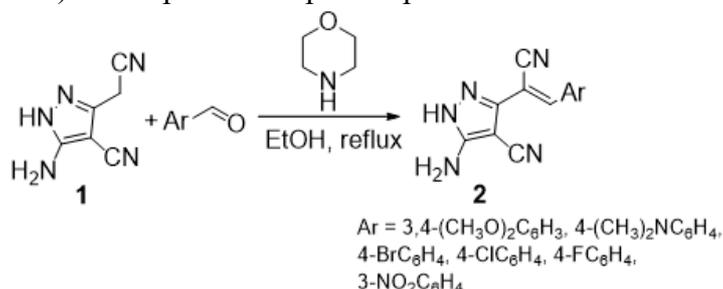
Кубанский государственный университет,

факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

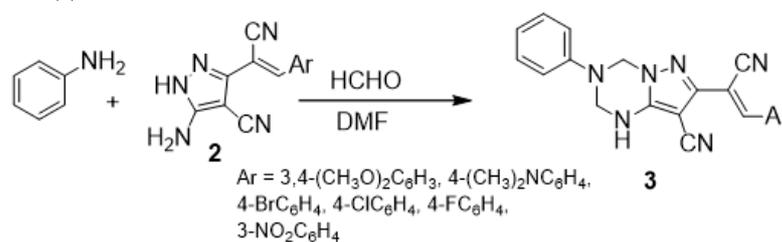
E-mail: [s.f-step@mail.ru](mailto:s.f-step@mail.ru)

Производные 5-амино-3-цианометил-1H-пиразол-4-карбонитрила **1** обладают широким спектром биологической активности и способны оказывать противовоспалительное, противогрибковое, антибактериальное, а также фунгицидное действие, в связи с чем находят широкое применение в агрохимической и фармацевтической промышленности [1, 2]. Целью нашей работы было получение новых производных пиразола **1** и изучение их биологической активности.

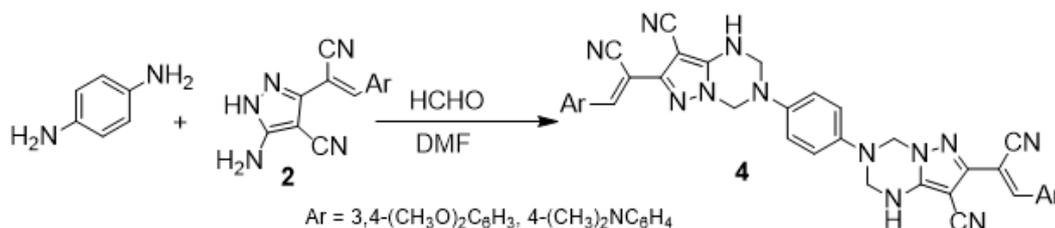
Аминопирозол **1** вступает в реакции конденсации по активной метиленовой группе с некоторыми ароматическими альдегидами по Кнёвенагелю с образованием 5-амино-3-(2-арил-1-циановинил)-1H-пиразол-4-карбонитрилов **2**.



Непредельные нитрилы **2** вводились в реакцию с анилином и формалином в ДМФА. В результате были получены ранее не описанные продукты аминотетирования по Манниху **3** с выходами 59–71%.



Нами было обнаружено, что введение в реакцию с нитрилами **2** п-фенилендиамина приводит к продукту конденсации по обеим аминогруппам **4**.



Строение полученных соединений **1–4** было подтверждено данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии. Соединение **1** было детально охарактеризовано данными рентгеноструктурного анализа.

**Литература**

1. Metwally N. H., Mohamed M. S., Ragab E. A. Synthesis of some novel N5-sulfonylated and N1-alkylated pyrazole derivatives and their antimicrobial activity in conjunction with molecular docking study // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2020. Vol. 57. № 4. P. 1698–1713.
2. Naik N. S. et al. Synthesis of Polyfunctionalized Fused Pyrazolo-Pyridines: Characterization, Anticancer Activity, Protein Binding and Molecular Docking Studies // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. № 1. P. 285-297.



## Окислительная трансформация 5-ацил-4-пиронов для синтеза 3-окси-4-пиронов и 3-оксифуранов

Степарук Е.В., Викторова В.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Инженер

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химический факультет, Екатеринбург, Россия

E-mail: [ev.chernyshova@urfu.ru](mailto:ev.chernyshova@urfu.ru)

3-Гидрокси-4-пироны представляют собой важный класс природных соединений и относятся к биопривилегированным структурам для медицинской химии благодаря разным видам полезной биологической активности. При этом в литературе пристальное внимание уделяют данным гетероциклам как важным многофункциональным субстратам для органического синтеза, но их ряд в основном ограничивается функционализацией мальтола и койевой кислоты.

В данной работе предложен новый метод получения замещенных 3-гидрокси-4-пиронов, а также 3-гидроксифуранов через окислительную перегруппировку пирионов (схема 1). Исходные 5-ацил-4-пироны **1** под действием пероксида водорода селективно подвергались эпоксицированию с образованием 2,3-эпокси-2,3-дигидропирионов **2** [1]. Оксираны **2** оказались реакционноспособными молекулами, способными вступать в трансформации с одновременным раскрытием пиранового и оксиранового циклов и деформилированием [2]. При этом структура образующегося продукта очень сильно зависела от условий проведения синтеза. В присутствии кислоты происходило деформилирование с образованием производных 3-гидрокси-4-пиронов **3**, а в основных условиях с использованием в качестве катализатора  $K_2CO_3$  были синтезированы 3-гидроксифураны **4** и **5**. Полученные гидроксильные фураны и пираны могут быть использованы в дальнейших трансформациях с нуклеофильными реагентами для конструирования полифункционализированных азагетероциклов, содержащих фармакофорный фрагмент дикетокислоты и представляющих интерес в качестве потенциальных ингибиторов металлоэнзимов.

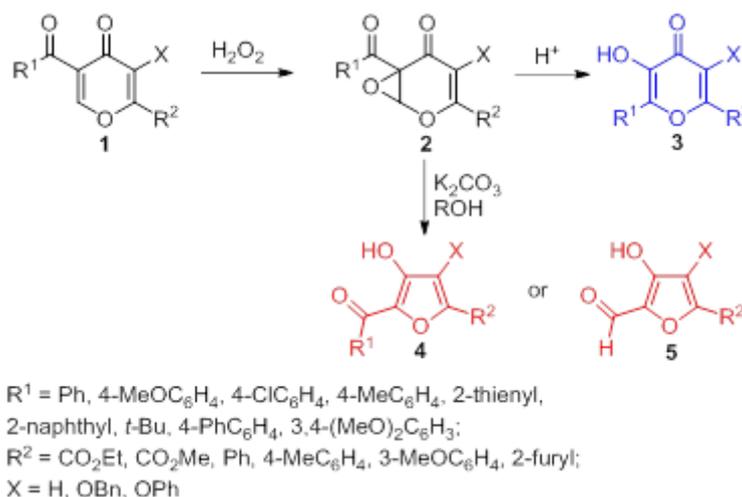


Схема 1. Синтез 3-гидрокси-4-пиронов **3** и 3-гидроксифуранов **4,5**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-73-10236.

### Литература

- Obydenov D. L. Preparative synthesis of ethyl 5-acyl-4-pyrone-2-carboxylates and 6-aryl-, 6-alkyl-, and 5-acylcomanic acids on their basis / D. L. Obydenov, A. O. Goncharov, V. Y. Sosnovskikh // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, Iss. 9. – P. 2233-2242.
- Direct synthesis of 5-acyl-3-oxy-4-pyrones based on acid-catalyzed acylation of enamionodiones with acylbenzotriazoles via soft enolization / D. L. Obydenov, V. V. Viktorova, E. V. Chernyshova [et al.] // Synthesis. – 2020. – Vol. 52, Iss. 15. – P. 2267-2276.

**Синтез производных пиллар[5]аренов, содержащих электрохимически активные хиноновые фрагменты****Стойков Д.И., Махмутова Л.И., Шурник Д.Н., Стойков И.И.***Студент, 4 курс специалитета**Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казань, Россия**E-mail: [da.stoykov@mail.ru](mailto:da.stoykov@mail.ru)*

Электрохимические биосенсоры вызывают интерес исследователей при определении малых органических молекул по сравнению с другими аналитическими устройствами, предназначенными для использования в медицине, мониторинге окружающей среды и контроле качества пищевых продуктов [1]. По сравнению с традиционными аналитическими приборами, такими как хроматограф или оптический спектроскоп, они позволяют проще, быстрее, дешевле, а также с высокой чувствительностью и селективностью определить самые распространенные аналиты, такие как пестициды, остатки лекарств, антиоксиданты и метаболиты [2]. Однако для создания нового поколения электрохимических сенсоров с высокой чувствительностью к узко распространённым аналитам требуется синтез новых электрохимически активных соединений способных селективно взаимодействовать с целевыми молекулами.

В данной работе мы сообщаем о получении различно замещенных пиллар[5]аренов содержащих в макроциклической структуре электрохимически активные 1,2,3-хиноновые и гидрохиноновые фрагменты. Структура полученных макроциклов была установлена комплексом физических методов. Наличие гидрохиноновых фрагментов в структуре макроциклов 4-6 приводит к формированию устойчивого электрохимического сигнала. Методами двумерной спектроскопии ЯМР NOESY<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H была определена пространственная структура исследуемых соединений и взаимное расположение хиноновых звеньев. Для дальнейшей функционализации была разработана методика введение карбоксилатных фрагментов в структуры соединений 4-6. Исследованы электрохимические характеристики полученных макроциклов.

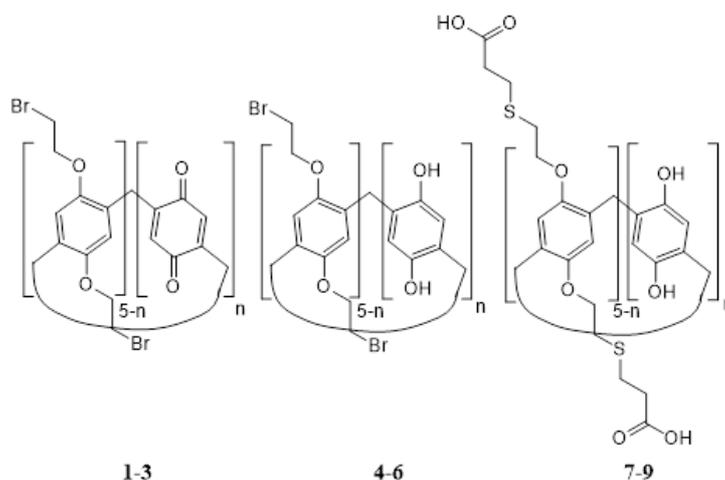


Рис. 1. Структуры полученных соединений (n=1-3)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00070.

**Литература**

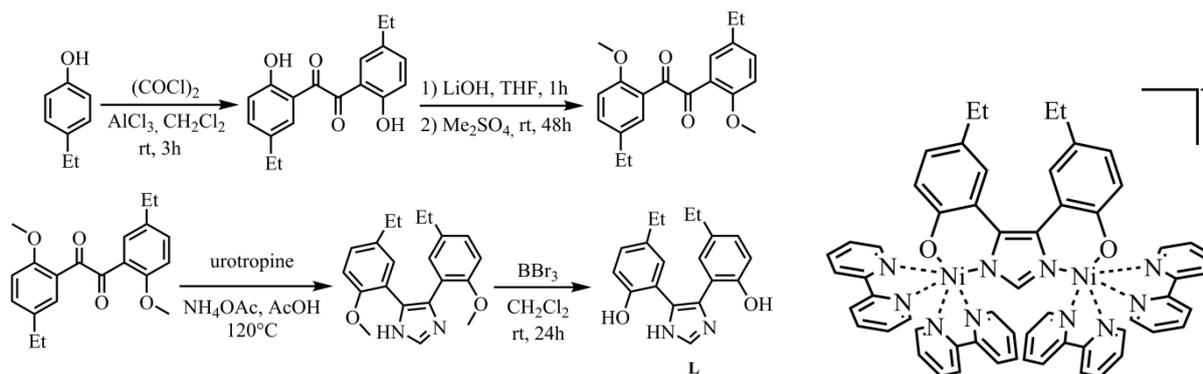
1. Labib, M. *Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules* / M. Labib, E.H. Sargent, S.O. Kelley // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – № 16. – P. 9001-9090.
2. Tajik, S. *Recent Developments in Polymer Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Detecting Environmental Pollutants* / S. Tajik, H. Beitollahi, F.G. Nejad, Z. Dourandish, M.A. Khalilzadeh, H.W. Jang, R.A. Venditti, R.S. Varma, M. Shokouhimehr // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2021. – V. 60. – № 3. – P. 1112-1136.

**Биядерные комплексы никеля на основе ди(гидроксифенил)имидазолатов****Струнин Д.Д.,<sup>1,2</sup> Никовский И.А.,<sup>2</sup> Спиридонов К.А.,<sup>1,2</sup> Алешин Д.Ю.<sup>2</sup>**

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук, Москва, РоссияE-mail: [strunin02@yandex.ru](mailto:strunin02@yandex.ru)

Разработка молекулярных систем, способных к внутримолекулярному переносу электрона, лежит в основе передовых концепций создания устройств сверхплотного хранения информации, молекулярных переключателей и других материалов [1]. Примером таких систем являются комплексы переходных металлов (в том числе полиядерные), содержащие не менее двух окислительно-восстановительных центров, которые связаны мостиком, благодаря чему становится возможным перенос электрона лиганда на металл, как это происходит в катехолатных комплексах [2,3]. В нашей работе был синтезирован ди(гидроксифенил)имидазол **L** содержащий набор доноров  $N_2O_2$ , мостиковый имидазол и фенольные фрагменты способные к окислительно-восстановительным превращениям (Схема 1). Полученный лиганд способен связывать два иона переходных металлов (например,  $Ni^{2+}$  схема 1), образуя биядерные комплексы. Для заполнения координационной сферы металла до октаэдра использовали такие лиганды как 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин.

Схема 1. Синтез лиганда **L** (слева) и структура биядерных комплексов (справа)

Полученные биядерные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. При изучении данных комплексов с помощью магнитометрии и циклической вольтамперометрии было обнаружено, что они обладают слабым антиферромагнитным взаимодействием между ионами металлов и подвергаются двухстадийному окислению с промежуточным образованием феноксильного радикала.

**Литература**

1. Senthil Kumar, K. Ruben, M. Emerging Trends in Spin Crossover (SCO) Based Functional Materials and Devices // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 346. P. 176–205.
2. Tezgerevska T.; Alley K.G.; Boskovic C. Valence Tautomerism in Metal Complexes: Stimulated and Reversible Intramolecular Electron Transfer between Metal Centers and Organic Ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 268. P. 23–40.
3. Rajput A.; Sharma, A.K. Barman, S.K.; Saha A.; Mukherjee R. Valence Tautomerism and Delocalization in Transition Metal Complexes of O-Amidophenolates and Other Redox-Active Ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 414. P. 213–240.

## Синтез и антихолинэстеразная активность новых производных 6-метилурацила

Сулейманов Э.Г.<sup>1,2</sup>, Шулаева М.М.<sup>2</sup>, Петров К.А.<sup>2</sup>, Семёнов В.Э.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
Казань, Россия

E-mail: [eduard20001101929@gmail.com](mailto:eduard20001101929@gmail.com)

Урациловый цикл в связи с его синтетической доступностью является перспективной платформой для получения на его основе веществ с разнообразной биологической активностью. Помимо направления, связанного с синтезом функционализированных по различным кольцевым атомам производных урацила, успешно разрабатывается подход, в котором производное урацила связывается посредством линкера с фармакофорными фрагментами, призванными обеспечить средство полученного таким образом конъюгата к определенной биомисени. Связывание урацила или его производного с фармакофором уменьшает его токсичность и дозу, увеличивает сродство к мишени, позволяет преодолеть лекарственную мультирезистентность.

Этот подход оказался плодотворным в поиске потенциальных ингибиторов холинэстераз. Ингибиторы холинэстераз используются в терапии заболеваний, связанных с нарушениями холинэргической передачи, в частности, миастении гравис и болезни Альцгеймера. Нами синтезированы конъюгаты 6-метилурацила с аминокбензильными фрагментами - 1,3-бис[ $\alpha$ ,  $\omega$ -(*meta*- и *para*-метоксикарбонилбензиламино-этил)алкил]-6-метилурацилы (**1a**) с варьируемым числом метиленовых групп в соединительных цепочках. Сложноэфирные группировки в составе соединений **1a** гидролизованы до натриевых солей соответствующих двухосновных кислот (**16**), в свою очередь солевые формы переводились в кислоты (**1в**). Соединения с карбоксильными заместителями **1б,в** обладают растворимостью в воде. Структура соединений (**1a-в**) подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

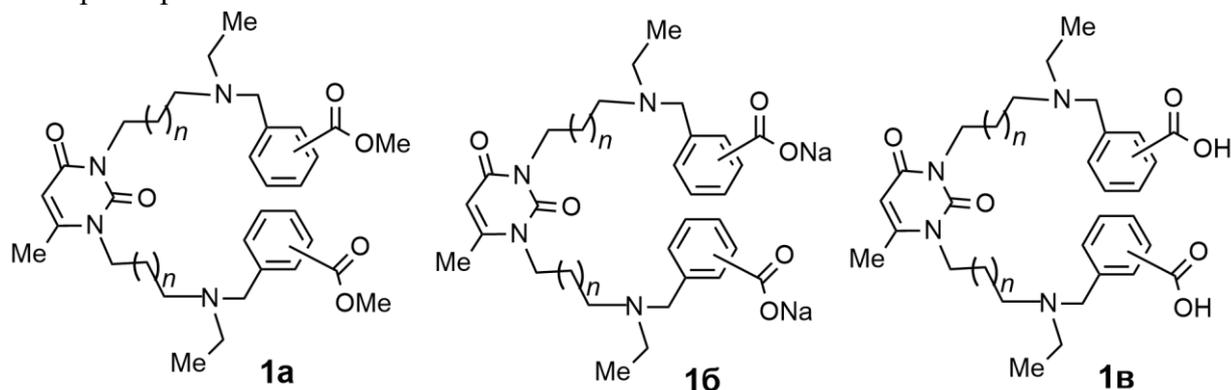


Рис. 1. Структурная формула целевых соединений

У синтезированных конъюгатов 6-метилурацила с аминокбензильными фрагментами определялись среднеэффективные концентрации IC<sub>50</sub> в отношении холинэстераз – ацетилхолинэстеразы (АХЭ) и бутирилхолинэстеразы (БуХЭ), а также индекс селективности SI. Соединения-лидеры ингибируют фермент в наномолярных концентрациях, и проявляют селективность к АХЭ с индексом селективности, достигающим 7 порядков. Исследования антиацетилхолинэстеразной активности полученных соединений показали, что они являются высокоэффективными и селективными ингибиторами АХЭ, они умеренно токсичны или малотоксичны, способны проходить через ГЭБ и эффективно ингибировать АХЭ мозга мышей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 19-15-00344П.)



**Пиллар[5]арен-альбуминовые наночастицы: влияние аминокислотного остатка в структуре карбоксибетаинового макроцикла на самоассоциацию с диагностическим красителем и стабилизацию мономерной формы белка**

**Султанаев В.Р., Якимова Л.С., Назарова А.А., Стойков И.И.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [vildan\\_sultanaev@mail.ru](mailto:vildan_sultanaev@mail.ru)*

В настоящее время остро стоит проблема эффективной доставки лекарственных препаратов и визуализирующих агентов к пораженным опухолями тканям с участием основных транспортных белков – альбуминов [1]. При этом к таким системам доставки выдвигается требование сохранения мономерной формы белка для поддержания терапевтической активности. С момента первого синтеза пиллар[5]арена в 2008 году, данный класс парациклофанов зарекомендовал себя в качестве перспективного направления для развития биомиметических контейнеров на их основе [2].

В данной работе были синтезированы деказамещенные производные пиллар[5]арена с аминокислотными карбоксибетаиновыми фрагментами (*L*-фенилаланина, глицина и *L*-аланина) и изучены наноразмерные трехкомпонентные системы макроцикл-диагностический краситель-альбумин. Исследована цитотоксичность синтезированных макроциклов по отношению к ряду клеточных линий.

Методом динамического рассеяния света было показано сохранение мономерной формы бычьего сывороточного альбумина в результате ассоциации и образование наноразмерных систем с гидродинамическим диаметром частиц порядка 8-9 нм. Комплексом спектральных методов (УФ-, флуоресцентная и КД спектроскопия) были определены качественные и количественные параметры коллоидных систем. Показано влияние макроциклической платформы деказамещенного пиллар[5]арена на эффективность связывания компонентов в тройной системе (макроцикл-диагностический краситель-альбумин), выражающееся в увеличении констант ассоциации тройных систем по сравнению с двухкомпонентными системами белок-краситель.

Привлеченными расчетами на основе данных, полученных спектроскопией кругового дихроизма, показано сохранение вторичной структуры белка и лишь незначительное уменьшение доли  $\alpha$ -спирали в смешанных системах по сравнению с исходным бычьим сывороточным альбумином.

Подобные ассоциаты на основе биомиметических карбоксибетаиновых производных пиллар[5]арена могут быть перспективными для разработки систем с целью стабилизации мономерной, терапевтически активной формы альбумина и предотвращения агрегации белка.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10094) <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.*

#### **Литература**

1. Spada A., Emami J., Tuszyński J.A., Lavasanifar A. The uniqueness of albumin as a carrier in nanodrug delivery // *Mol. Pharm.* 2021. Vol. 18. P. 1862-1894.
2. Nazarova A.A., Sultanaev V.R., Yakimova L.S., Stoikov I.I. Synthesis and Supramolecular Properties of Water-soluble Pillar[5]arenes Containing Amino Acid Residues // *Russian Journal of Organic Chemistry.* 2022. Vol. 58. P. 1115-1122.





## Синтез и исследование биологической активности *орто*-производного управляемого светом местного анестетика этеркаина

Сутемьева Ж.А.,<sup>1</sup> Ноев А.Н.<sup>1,2</sup>, Кантюкова К.К.<sup>1</sup>, Суворов Н.В.<sup>1</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>МНИОИ им. П.А. Герцена - филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, Москва, Россия

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

Системная токсичность, проявляющаяся при использовании местных анестетиков (МА), является важной проблемой современного здравоохранения. Существует несколько способов снижения побочных эффектов МА, среди которых можно выделить использование подходов фотофармакологии. Данный подход заключается в создании биологически активных молекул, содержащих светочувствительные фрагменты, которые под действием света изменяют свою структуру, изменяя терапевтический эффект всего соединения. Одним из соединений, для которого была доказана возможность управления местноанестетической активностью с помощью света, является 4-(2-(*N*-морфолино)-этокси)-азобензол (этеркаин) [1].

Целью данной работы было исследование взаимосвязи «структура-активность» в ряду региоизомеров этеркаина на примере *о*-этеркаина. Поскольку классическое азосочетание солей диазония с фенолом приводит преимущественно к получению пара-производных, было решено использовать реакцию Байера-Миллса. Первоначальные попытки получить 2-гидроксиазобензол взаимодействием нитрозобензола и анилина не привели к желаемому результату, поэтому порядок стадий был изменен, и синтез *о*-этеркаина был осуществлен через 2-(2-(*N*-морфолино)-этокси)-анилин. Для получения пригодного для биологических исследований соединения, полученный *о*-этеркаин обработали раствором HCl/Et<sub>2</sub>O.

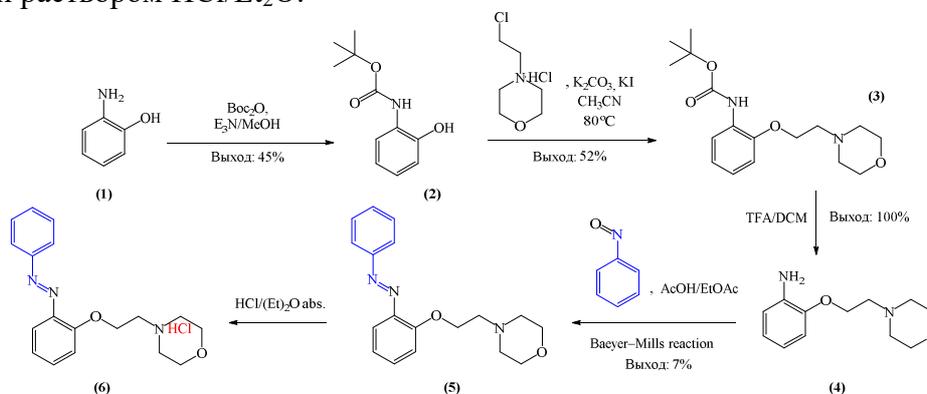


Схема 1. Синтез *о*-этеркаина

Структура гидрохлорида 2-(2-(*N*-морфолино)-этокси)-азобензола была подтверждена методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрией. Полученное соединение в *E*-форме обладает четким местноанестетическим эффектом на модели поверхностной анестезии на роговице глаза кролика. В дальнейшем планируется более подробное количественное определение местноанестетического эффекта *о*-этеркаина для сравнения его с *пара*-изомером, а также исследование биологической активности *о*-этеркаина в *Z*-форме. Кроме того, полученные результаты демонстрируют актуальность дальнейшего изучения взаимосвязи «структура-активность» в ряду производных этеркаина.

### Литература

1. Noev A. et al. A Novel Photoswitchable Azobenzene-Containing Local Anesthetic Ethercaine with Light-Controlled Biological Activity In Vivo // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23, № 10.





**Сравнение моно- и полифункциональных фрагментных базисов для  
характеристики сайта связывания лиганда с белком**  
**Сухоруков М.В., Моргунов И.А., Иванов Н.Н., Шульга Д.А., Палюлин В.А.**

*Аспирант, 1 год обучения*

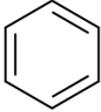
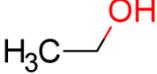
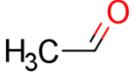
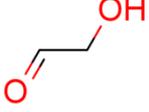
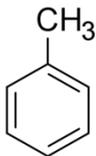
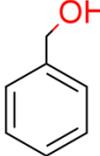
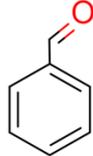
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [maksim.v.sukhorukov@gmail.com](mailto:maksim.v.sukhorukov@gmail.com)*

Моделирование фармакофора для поиска новых лекарств на основе структуры белка – актуальный метод виртуального скрининга. Для определения сайта связывания белок-лиганд и построения фармакофора используют наборы молекул – фрагментные базисы, – например, ряд простейших органических молекул [1] или структуры разрешённых к применению лекарственных препаратов [2].

Фрагментный базис – набор молекул и структурных фрагментов, соответствующий всем типам белок-лигандных взаимодействий, достаточных для определения сайта связывания и построения фармакофора. Фрагменты могут соответствовать как одному, так и нескольким типам взаимодействий, однако сравнение структур с одним и с несколькими преобладающими типами взаимодействий не описано в литературе.

В работе выполнено сравнение двух фрагментных базисов: монофункционального и полифункционального. Структуры, входящие в состав обоих базисов, перечислены в Таблице 1. В монофункциональный базис входят молекулы с преобладанием одного типа взаимодействий белок-лиганд. В полифункциональный базис – молекулы с несколькими типами взаимодействий. Структуры 5-10 получены комбинированием структур 1-4.

Таблица 1. Состав монофункционального и полифункционального фрагментных базисов

Монофункциональный базис						
Структура	$\text{CH}_4$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$			
Номер	1	2	3	4		
Полифункциональный базис						
Структура						
Номер	5	6	7	8	9	10

Сравнение энергий и позиций связывания структур двух фрагментных базисов проведено на протеазе ВИЧ-1 (PDB ID: 3PHV) и ретинол связывающем белке 4 (PDB ID: 1BRQ). Белки выбраны на основе различий в строении лигандов, связывающихся с их активными центрами: 2-((3'-третбутил-4'-гидроксифенил)азо)бензойной кислоты для 3PHV и ретинола для 1BRQ.

Молекулярный докинг проводили в программе AutoDock Vina, версия 1.2.3. Результаты работы могут быть использованы для составления фрагментных базисов, достаточных для определения сайта связывания и фармакофора в мало изученных белках – потенциальных мишенях для новых лекарств.

### Литература

- Ngan C.-H., Hall D.R., Zerbe B., Grove L.E., Kozakov D., Vajda S. FTSite: High Accuracy Detection of Ligand Binding Sites on Unbound Protein Structures // Bioinformatics. 2011. Vol. 28. P. 286-287.
- Heider J., Kilian J., Garifulina A., Hering S., Langer T., Seidel T. Apo2ph4: A Versatile Workflow for the Generation of Receptor-based Pharmacophore Models for Virtual Screening // J. Chem. Inf. Model. 2023. V. 63. P. 101-110.



## Производные 5-(5-нитрофуран-2-ил)-1,2,4-оксадиазола как антибактериальные средства

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

Студент, 1 курс магистратуры

МИРЭА — Российский технологический университет,

Биотехнологический факультет, Москва, Россия

E-mail: [031200@mail.ru](mailto:031200@mail.ru)

Важность антибактериальных препаратов в современной медицине была и остается высокой, поскольку благодаря им достигнуты: снижение смертности, увеличение продолжительности жизни, химиотерапия бактериальных инфекций, хирургия и т.д. В то же время существует глобальная проблема антибиотикорезистентности к коммерчески доступным препаратам, что отмечает Всемирный экономический форум о глобальных рисках, как одну из важнейших угроз здоровью человека. [1]

Способность бактерий к множественной лекарственной устойчивости (МЛУ) заставляет все активнее находить новые эффективные препараты с наилучшими показателями минимальной ингибирующей концентрации (МИС), поскольку высокие концентрации могут вызывать выраженную токсичность.

Нами была изучена возможность создания соединений на основании фрагмента 5-(5-нитрофуран-2-ил)-1,2,4-оксадиазола реакцией 5-нитрофурановой кислоты и различных амидоксимов (схема 1). Было показано, что, путем варьирования окружения этого фрагмента, можно добиться значительного повышения антибактериальной активности и снижения токсичности.

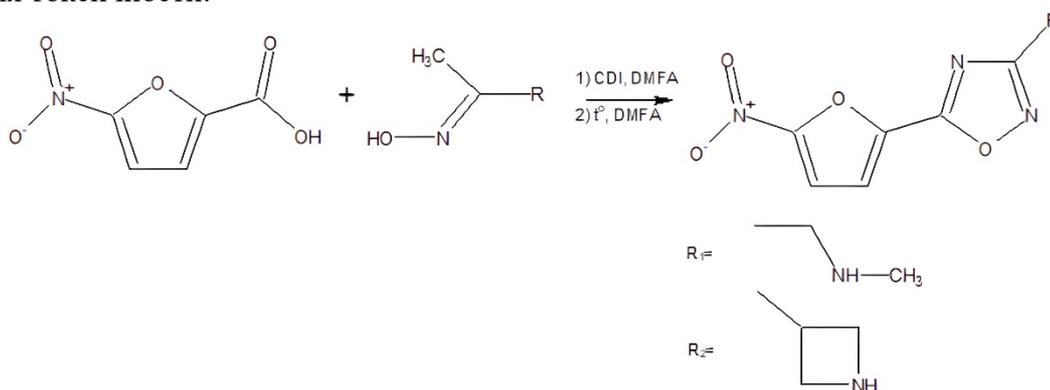


Схема 1. Общая схема реакции получения производных 5-(5-нитрофуран-2-ил)-1,2,4-оксадиазола

Было синтезировано 8 соединений, два из которых проявили антибактериальную активность по данным исследований 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	К. pneum., мкг/мл	A. baum., мкг/мл	P. aerug., мкг/мл	S. aureus., мкг/мл	E. coli., мкг/мл	E. faecium, мкг/мл
1a	1,75	0,8	7	0,8	3,5	7
1b	0,5	4	4	4	0,5	4

### Литература

1. Chaudhary A.S. et al. Design, syntheses and evaluation of 4-oxo-5-cyano thiouracils as SecA inhibitors // Bioorganic Med. Chem. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 23, № 1. P. 105–117.

**Синтез и характеристика фторсодержащих Pd/NHC комплексов****Тарабрин И.Р.,<sup>1,2</sup> Паньков Р.О.,<sup>2</sup> Прима Д.О.,<sup>2</sup> Анаников В.П.<sup>2</sup>**

Студент, 1 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РоссияE-mail: [tarabarik04@gmail.com](mailto:tarabarik04@gmail.com)

Pd/NHC комплексы (NHC – N-гетероциклический карбен) находят широкое применение как катализаторы различных органических реакций и до сих пор являются очень перспективными соединениями, в связи с чем учёные по всему миру активно занимаются поиском и исследованием новых модификаций NHC лигандов. Так, например показано, что введение атомов фтора в NHC каркас может приводить к увеличению каталитической активности M/NHC, однако эти соединения до сих пор мало исследованы и известно лишь небольшое количество примеров таких комплексов [1, 2].

Данная работа посвящена синтезу и характеристике новых фторсодержащих Pd/NHC комплексов, а также их потенциальному применению в катализе. В работе описаны эффективные синтетические методы получения ряда фторированных NHC лигандов и представлена их полная характеристика.

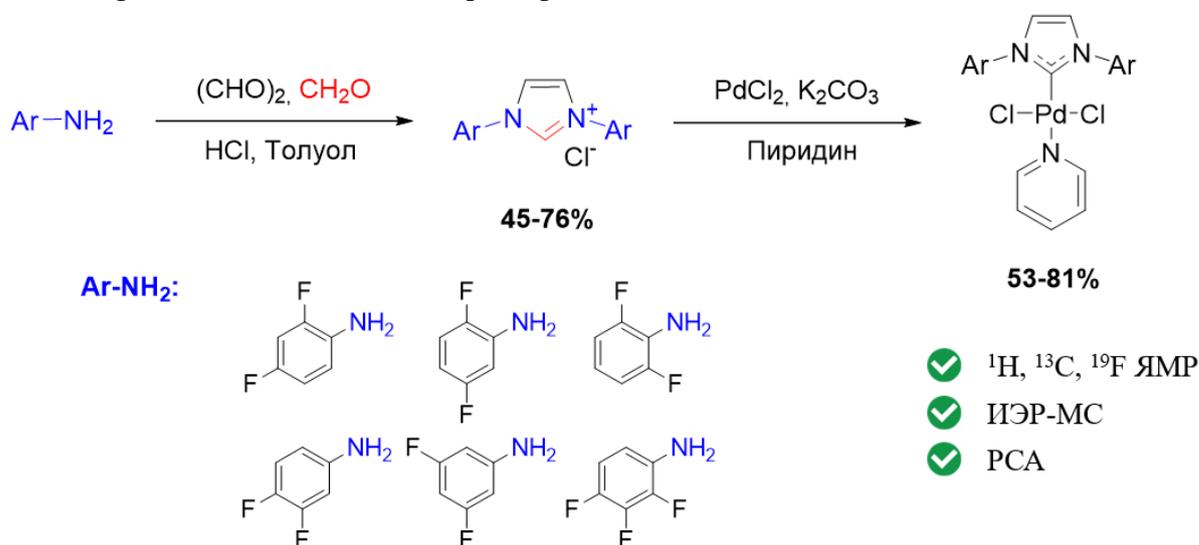


Схема 1. Синтез Pd/NHC комплексов

**Литература**

1. Jamil M. S. S., Alkaabi S., Brisdon A. K. Simple NMR predictors of catalytic hydrogenation activity for [Rh(cod)Cl(NHC)] complexes featuring fluorinated NHC ligands // Dalton Trans. 2019. Vol. 48(25). P. 9317-9327.
2. Prima D. O., Pankov R. O., Kostyukovich A. Y., Minyaev M. E., Burykina J. V., Ananikov V. P. Synthesis and characterization of Pd/NHC<sub>F</sub> complexes with fluorinated aryl groups // Dalton Trans. 2022. Vol. 51(25). P. 9843-9856.





## Синтез и исследование новых макроциклических комплексонов для радиофармпрепаратов

Тарасенко О. В.,<sup>1</sup> Шукина А.А.<sup>2</sup>, Зубенко А.Д.<sup>2</sup>

Студентка, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

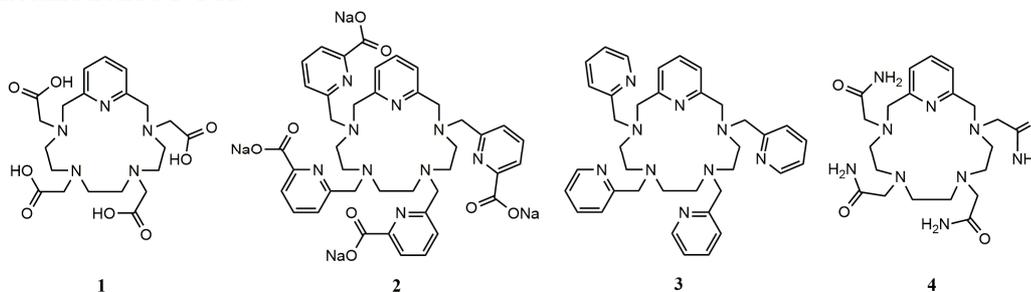
E-mail: [taraseoksana@yandex.ru](mailto:taraseoksana@yandex.ru)

Радиофармацевтические препараты, широко используемые в диагностике и лечении целого спектра онкологических заболеваний, представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые посредством линкера к векторной биомолекуле. Существующие лиганды для РФП не способны удовлетворить всем предъявляемым к ним требованиям, поэтому разработка новых комплексонов является актуальной задачей.

Целью данной работы является синтез новых хелатных производных пиридинсодержащих азакраун-соединений, способных быстро и эффективно связывать ионы различных металлов. Использование пиридинсодержащих азакраун-соединений способно обеспечить высокую термодинамическую стабильность полученных комплексов, а также их химическую инертность в физиологических условиях благодаря наличию жесткого фрагмента в структуре комплексона [1].

В результате работы было получено 4 целевых макроциклических лиганда с карбоксильными, пиколиновыми, пиридинными и амидными хелатирующими группами. Их структура была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Далее проводилось изучение комплексообразующих свойств полученных хелаторов с катионами медицинского назначения. Комплексообразующие свойства лиганда **1** исследовались с катионами  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучалась эффективность меченых хелаторов **1** и **4** катионами  $Ga^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ . Методами масс-спектрометрии и спектрофотометрического титрования исследована способность лиганда **3** связывать катионы  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

Было показано, что полученные лиганды образуют комплексные соединения с изучаемыми металлами при комнатной температуре. Соединение **1** образует комплексы с жесткой структурой с  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ , а также связывает  $Ga^{3+}$  и  $Lu^{3+}$  прочнее, чем **4**, что делает актуальным его дальнейшее изучение в качестве лиганда для радиофармпрепаратов. Полученные константы устойчивости для **3** с  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  недостаточно высокие, чтобы говорить о перспективности применения этого лиганда в качестве компонента РФП.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-73-10035-П.

### Литература

1. Le Fur M., Beyler M., Molnar E. The role of the capping bond effect on cyclen  $natY3+/90Y3+$  chelates // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – P. 9534-9537.



## Новые методы C–H/C–S функционализации пиридинового цикла

Тиханова О.А., Бугаенко Д.И.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [bugaenko@org.chem.msu.ru](mailto:bugaenko@org.chem.msu.ru)

Производные азинов с серусодержащими функциональными группами являются важными структурными фрагментами в ряде биологически активных соединений. Среди них известны препараты, оказывающие сосудорасширяющее действие, проявляющие антибактериальную, противогрибковую и противораковую активности.

Традиционные подходы к синтезу такого рода соединений основаны на использовании галопроизводных азинов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения или реакциях, катализируемых переходными металлами. Оба подхода характеризуются рядом недостатков, основным из которых является требование жестких реакционных условий, что накладывает ограничения на разнообразие получаемых тиопроизводных. Мы разработали новые методы C–H/C–S функционализации пиридинового цикла, основанные на использовании активированных к нуклеофильной атаке *N*-оксидов [1] и *N*-алкильных солей азинов в реакциях с тиомочевинной [1] и элементарной серой. Полученные таким образом азинтионы служат ценными предшественниками для получения ряда серуорганических соединений с атомом серы в различных степенях окисления, среди них сульфиды, дисульфиды, сульфоны, сульфонилгалогениды и сульфониламиды. В отличие от традиционных подходов, новые методы характеризуются мягкими реакционными условиями и широкой совместимостью с рядом функциональных групп.

Синтетическая важность применяемого подхода была продемонстрирована на примере синтеза азабензотиофенов – известных материалов органической электроники, эти соединения были получены одnoreакторно с использованием 3-этинилзамещенных *N*-оксидов хинолина. Кроме того, была продемонстрирована C–H/C–S функционализация производного хинина – соответствующий тион был получен с выходом 57 %.

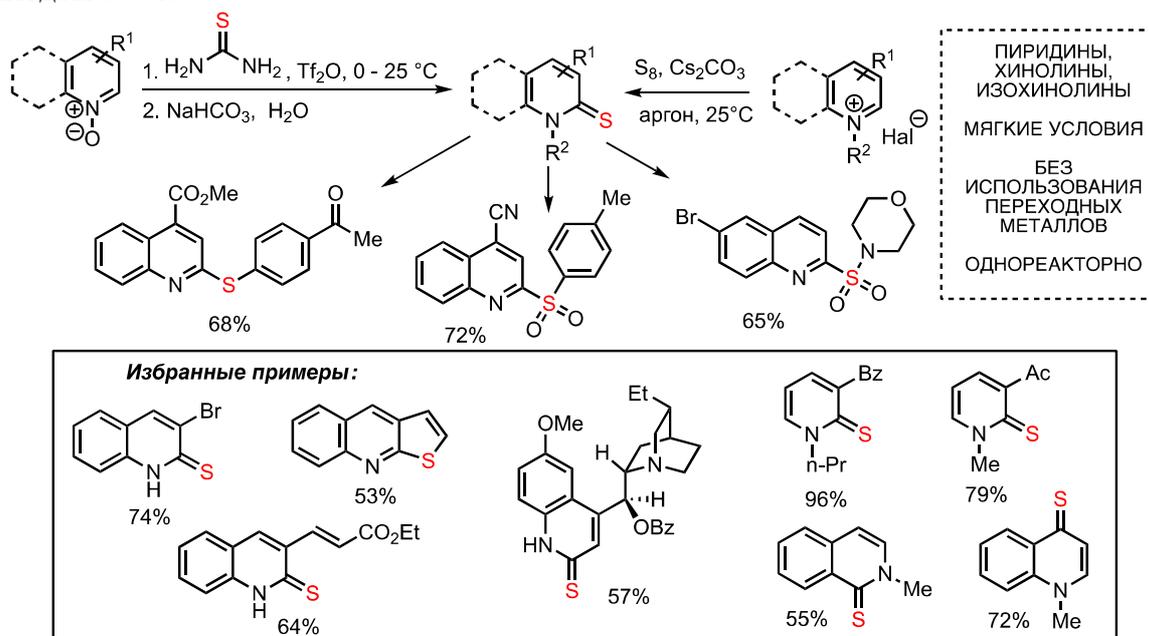


Схема 1. C–H/C–S Функционализация азинов

## Литература

1. Bugaenko Dmitry I, Tikhanova Olga A., Karchava Alexander V. Synthesis of Quinoline-2-thiones by Selective Deoxygenative C–H/C–S Functionalization of Quinoline *N*-Oxides with Thiourea // J. Org. Chem. 2023. Vol. 88(2). P. 1018-1023. doi:10.1021/acs.joc.2c02433



## Синтез спироциклических имидазолонов реакциями 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов и нитрилиминов по кратным связям углерод-гетероатом

Ткаченко В.Т., Шибанов Д.Е.

Студентка, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: varya.tkachenko.99@list.ru

Известно, что введение в молекулу спиросочленённых фрагментов изоксазолина и пиразолина позволяет ограничить её конформационную подвижность и может приводить к существенному увеличению биологической активности [1,2]. Распространённым подходом к синтезу таких структур является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов или нитрилоксидов к субстрату, содержащему экзоциклическую двойную связь.

Для реализации эффективного [3+2]-циклоприсоединения представленных диполей в нашей лаборатории была разработана новая методика, основанная на диффузионном смешении реагентов. Данный подход позволяет получать целевые продукты по связи C=C с высокими выходами даже в случае диполей, склонных к димеризации [3]. В рамках представленного исследования для изучения синтетических возможностей разработанного метода в реакциях по связи углерод-гетероатом в качестве диполярофилов были выбраны производные имидазолона, содержащие связи C=N и C=S.

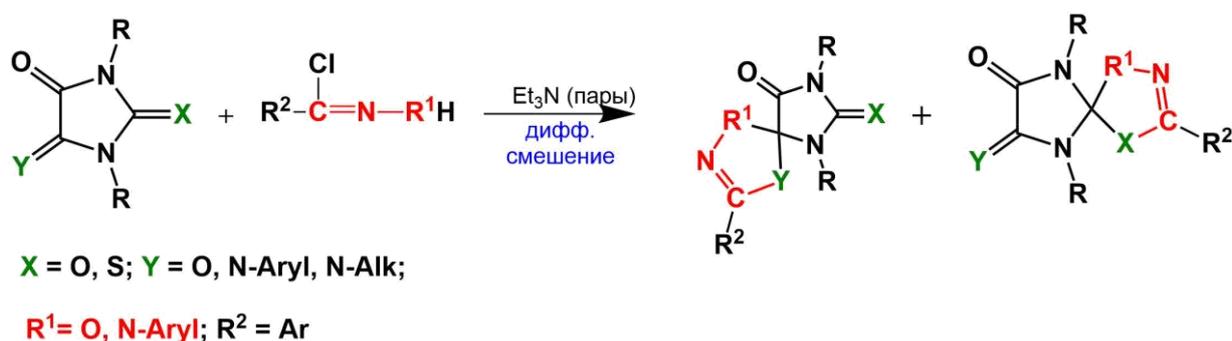


Схема 1. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов и нитрилоксидов к имидазолонам с кратной связью углерод-гетероатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-13-00023).

### Литература

1. Cho S. H., Kim S. H., Shin D. Recent applications of hydantoin and thiohydantoin in medicinal chemistry //European journal of medicinal chemistry. – 2019. – Т. 164. – С. 517-545.
2. Konnert L. et al. Recent advances in the synthesis of hydantoins: the state of the art of a valuable scaffold //Chemical Reviews. – 2017. – Т. 117. – №. 23. – С. 13757-13809.
3. Shybanov D. E. et al. Diffusion mixing with a volatile tertiary amine as a very efficient technique for 1, 3-dipolar cycloaddition reactions proceeding via dehydrohalogenation of stable precursors of reactive dipoles //New Journal of Chemistry. – 2022. – Т. 46. – №. 38. – С. 18575-18586.





**Влияние химического строения N-производных β-аланина на их росторегулирующую активность в отношении лекарственного растения *E. purpurea***  
**Тобышева П.Д.,<sup>1,2</sup> Хамидуллина Л.А.<sup>1,2</sup>, Черепанова О.Е.<sup>3</sup>, Пестов А.В.<sup>1,2</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Ботанический сад УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поиск новых ростогеруляторов растений, способных значительно повышать всхожесть семян, улучшать морфофизиологические параметры проростков и интенсифицировать продукцию биологически активных веществ, является перспективным направлением научных исследований. Функционализация аминокислот как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными фрагментами позволяет построить ряд N-производных и оценить влияние их химического строения на росторегулирующую активность. Данный подход может стать инструментом, позволяющим регулировать активность органических соединений в отношении растений.

Аминокислота β-аланин является прекурсором Коэнзима А, повышение биосинтеза которого приводит к увеличению выхода продуктов цикла трикарбоновых кислот, жирных кислот и их производных, низкомолекулярных спиртов и кислот. Функционализация β-аланина фрагментом биополимера хитозана, – известного в агроботехнологии элиситора растений, позволяет повысить гидрофильность, задать новые биологические свойства полимера и сделать хитозан источником аминокислотных фрагментов.

Целью данной работы является установление взаимосвязи химического строения N-производных β-аланина: N-(карбоксиэтил)хитозана (КЭХ), N,N'-бис(2-гидроксиэтил)-β-аланина (ДБАЛ), N,N'-ди(2-карбоксиэтил)-пиперазина (КЭП), N-трис(гидроксиметил)метил-3-аминопропионовой кислоты (КЭТрис) и N,N'-дикарбоксиметил-3-аминопропионовой кислоты (КЭИДА) – и их росторегулирующей активности на прорастание семян, рост и развитие проростков лекарственного растения *Echinacea purpurea*.

Синтез N-производных аминокислот осуществляли реакцией Михаэля путем взаимодействия исходных соединений с акриловой кислотой при кипячении в течение 12 часов (Схема 1). Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектроскопии

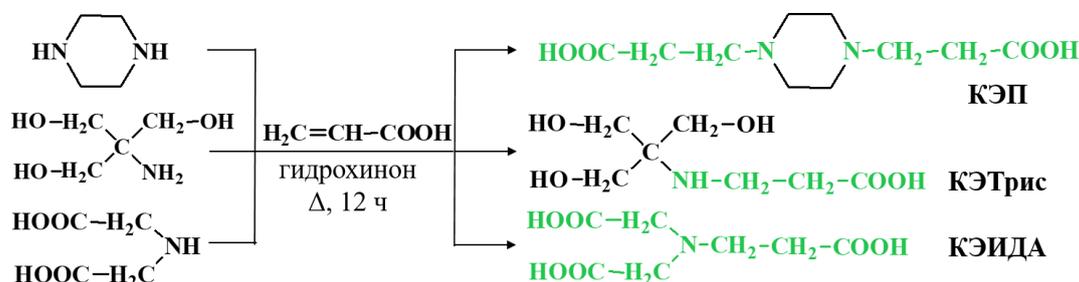


Схема 1. Синтез N-производных аминокислот

Исследование показало, что характер росторегулирующих свойств зависит как от гидрофильных, пленкообразующих и основных свойств N производных β-аланина, так и от размера молекулы, а значит, способа ее взаимодействия с тканями развивающегося растения, биоадгезионных и осмопротекторных свойств, а также способности соединений быть вовлеченными в метаболизм растений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-26-20068.



**Синтез нитроксильных радикалов ряда пирролидина с использованием донорно-акцепторных циклопропанов****Трахинина С.Ю.,<sup>1,2</sup> Таратайко А.И.,<sup>1</sup> Глазачев Ю.И.<sup>3</sup>, Кириллюк И.А.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия<sup>3</sup> Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, РоссияE-mail: [s.trakhinina@g.nsu.ru](mailto:s.trakhinina@g.nsu.ru)

Нитроксильные радикалы – это один из наиболее известных и изученных классов стабильных органических радикалов. В настоящее время наиболее бурно развивающейся областью применения нитроксильных радикалов является их использование в качестве спиновых зондов и спиновых меток в биофизических и биомедицинских экспериментах по изучению строения и свойств сложных биологических систем [1,2]. Одним из основополагающих параметров, обуславливающих возможность такого использования, является устойчивость радикалов к восстановлению биогенными восстановителями. Известно, что введение четырех алкильных заместителей больших, чем метил в ближайшее окружение нитроксильной группы существенно повышает устойчивость радикала к восстановлению по сравнению с его тетраметильным аналогом [3]. С другой стороны, подобная модификация приводит к росту липофильности радикала, что ограничивает возможность его применения для изучения биологических систем, где основным растворителем является вода. Таким образом, актуальной задачей является синтез нитроксильных радикалов, содержащих в своей структуре, как гидрофильные фрагменты, так и объемные заместители вблизи нитроксильного центра.

В настоящей работе предложен новый способ синтеза нитроксильных радикалов, включающий в себя использование донорно-акцепторных циклопропанов на ключевой стадии сборки гетероцикла. Дальнейшая модификация образующихся в ходе синтеза производных пирролина позволяет получить нитроксильные радикалы ряда пирролидина, содержащие в своей структуре две гидроксиметильные группы.

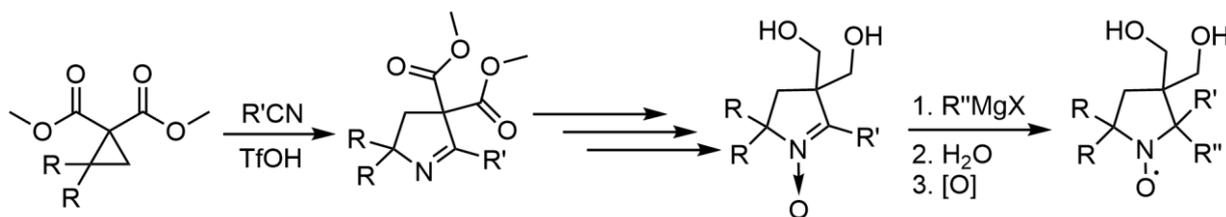


Схема 1. Схема синтеза нитроксильных радикалов

Для всех полученных в данной работе радикалов были определены такие параметры как константа скорости восстановления аскорбатом и коэффициент распределения в системе октанол – вода.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-73-00281.

**Литература**

1. Bleicken S, et al. gem-Diethyl Pyrroline Nitroxide Spin Labels: Synthesis, EPR Characterization, Rotamer Libraries and Biocompatibility // ChemistryOpen. 2019. Vol. 8. P. 1033-1033.
2. Nguyen H. V.-T. et al. Nitroxide-Based Macromolecular Contrast Agents with Unprecedented Transverse Relaxivity and Stability for Magnetic Resonance Imaging of Tumors // ACS Cent. Sci. 2017, Vol. 3. P. 800-811.
3. Jagtap A. P. et al. Sterically shielded spin labels for in-cell EPR spectroscopy: analysis of stability in reducing environment // Free radical research. 2015. Vol. 49. P. 78-85.





## Новый подход к синтезу биологически активных соединений ряда N-гидроксипутанамидов

**Третьяков Б.А., Гадо́мский С.Я.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

*Черноголовка, Россия*

*E-mail: [tretyakovba1@gmail.com](mailto:tretyakovba1@gmail.com)*

Гидроксамовые кислоты являются перспективным классом органических соединений для создания лекарственных препаратов, действующих на множество терапевтических мишеней, главным образом на семейство ферментов гистондеацетилаз и матриксных металлопротеиназ в лечении онкологических, нейродегенеративных и аутоиммунных заболеваний [1]. При изменении структуры малой молекулы возможно изменение селективности действия по отношению к тому или иному ферменту, а также изоформоспецифическому ингибированию отдельного фермента. Классическими методами синтеза гидроксамовых кислот являются превращения хлорангидридов карбоновых кислот или сложных эфиров под действием гидроксилamina в N-гидроксиамиды (гидроксамовые кислоты), однако такой способ синтеза сопряжен с рядом трудностей. Получение и выделение из реакционной смеси хлорангидридов карбоновых кислот представляет собой в ряде случаев трудную задачу, а использование сложных эфиров подразумевает введение в реакционную смесь основания ( $pH = 10$ ), что приводит к гидролизу сложного эфира [2], а также к перегруппировке Лоссена [3].

Для скрининга новых малых молекул в рамках медицинской химии метод получения биологически активных соединений должен минимизировать трудоемкость их получения, а также приводить к большому структурному разнообразию. Для создания новых высокоэффективных лекарственных препаратов, в настоящее время, широко используются компьютерные методы, позволяющие получить фармакофорную модель активного соединения (в том числе для ингибиторов гистондеацетилаз) [4]. Данная модель включает 3 главных фармакофорных функции: ароматический сар-фрагмент, гидрофобный линкер и цинк-связывающий фрагмент (гидроксамовая группа). Нами был предложен метод получения гидроксамовых кислот в рамках фармакофорной модели на основе аминов и карбоновых кислот, что позволяет разнообразить спектр исследуемых малых молекул при скрининге. Ключевая стадия получения гидроксамовых кислот заключается в раскрытии сукцинимидного цикла водным раствором гидроксилamina. При этом реакция протекает с высокой скоростью (от нескольких минут до часов) и с минимальным содержанием примесей (в зависимости от способа генерации раствора гидроксилamina). Таким способом был синтезирован ряд гидроксамовых кислот на основе аминов (5 соединений) и карбоновых кислот (10 соединений), ранее не описанных в литературе.

*Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00950а и осуществляется в рамках госзадания по тем.карте № 0089-2019-0014.*

### Литература

1. De Vreese R., Van Steen N., Verhaeghe T., et al. (2015). Synthesis of benzothiophene-based hydroxamic acids as potent and selective HDAC6 inhibitors // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. P. 9868–9871.
2. Reddy A. S., Kumar M. S., Reddy G. R. A convenient method for the preparation of hydroxamic acids // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. P. 6285–6288.
3. Thomas M., Alsarraf J., Araji N., et al. The Lossen rearrangement from free hydroxamic acids // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. P. 5420-5427.
4. Sundarapandian T., Shalini J., Sugunadevi S., Woo L. K. Docking-enabled pharmacophore model for histone deacetylase 8 inhibitors and its application in anti-cancer drug discovery // J. Mol. Graph. Model. 2010. Vol. 29. P. 382–395.





## Синтез новых бромхлорзамещенных 1,10-фенантролинов и исследование их каталитических и некаталитических трансформаций

Троицкий А.А., Абель А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Студент, 6 курс специалитета

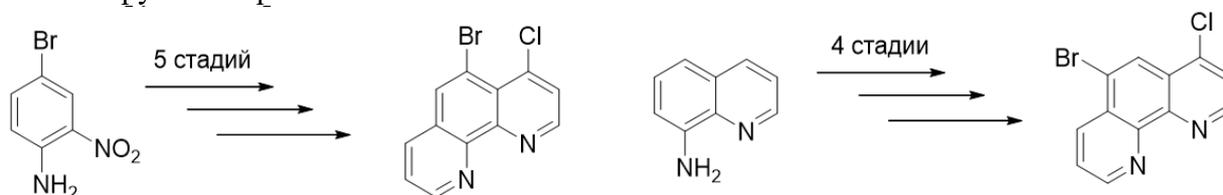
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

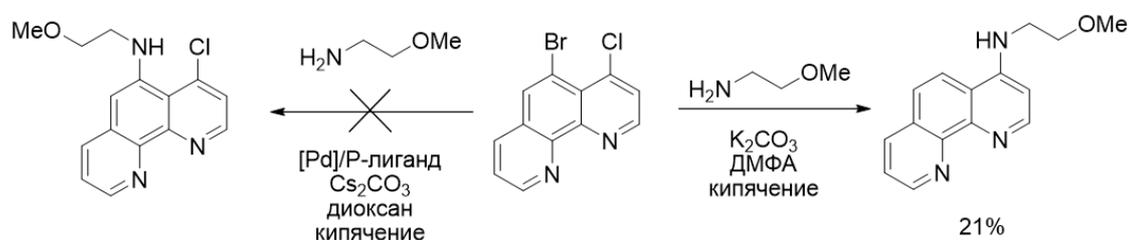
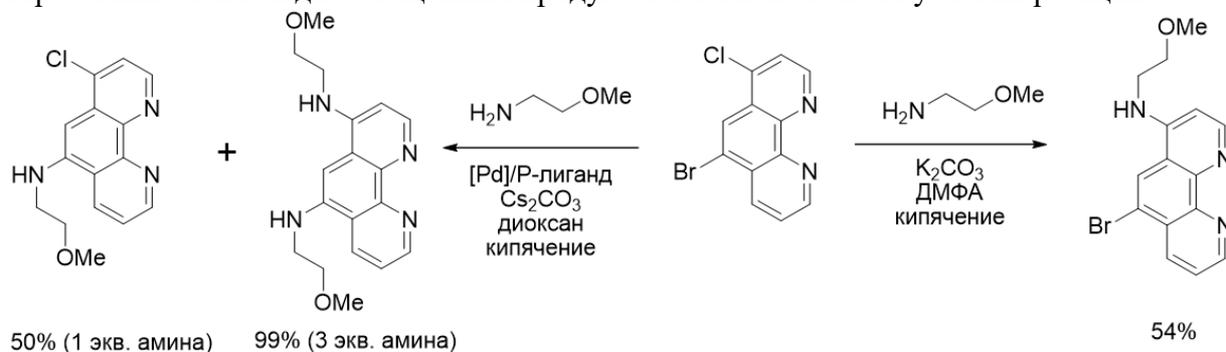
E-mail: [troitskiy.a.a@yandex.ru](mailto:troitskiy.a.a@yandex.ru)

Лиганды на основе 1,10-фенантролина и их комплексы нашли широкое применение во многих областях. Они входят в структуру различных катализаторов, флуоресцентных меток, молекулярных хемосенсоров и т.д. Введение заместителей в разные положения ароматической гетероциклической системы позволяет изменять электронные, стерические и спектральные свойства лигандов и комплексов. Реакции кросс-сочетания являются удобным методом получения производных с различными функциональными группами из галогензамещённых фенантролинов.[1]

Данная работа посвящена разработке подходов к синтезу 4,5- и 4,6-дизамещенных производных 1,10-фенантролина. Для этого синтезированы неописанные ранее 5-бром-4-хлор-1,10-фенантролина и 6-бром-4-хлор-1,10-фенантролина, которые являются предшественниками для синтеза функционализированных лигандов посредством Pd-катализируемого кросс-сочетания.



Полученные дигалогензамещенные 1,10-фенантролины были введены в реакции Pd-катализируемого и некаталитического ( $S_NAr$ ) аминирования. Выявлены закономерности образования моно- и ди-замещенных продуктов в зависимости от условий реакции.



В докладе также будут рассмотрены другие реакции каталитического и некаталитического замещения в данных дигалогензамещенных 1,10-фенантролинах.

### Литература

[1] Abel A. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Bessmertnykh-Lemeune A. Transition-metal-catalyzed functionalization of 1,10-phenanthrolines and their complexes // *Targets in Heterocyclic Systems*. 2020, 24, p. 419-444.



**Диамидофосфиты на основе (11*S*,12*S*)-бис(гидроксиметил)-9,10-дигидро-9,10-этанокантрацена в асимметрическом катализе**  
**Трунина В.М., Власкина Ю.С., Чучелкин И.В.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*РГУ имени С.А. Есенина, институт естественных наук, г. Рязань, Россия*

*E-mail: [lera-leruska98@mail.ru](mailto:lera-leruska98@mail.ru)*

Получен ряд диамидофосфитных лигандов **L1–L5** (Рис. 1) с (11*S*,12*S*)-бис(гидроксиметил)-9,10-дигидро-9,10-этанокантраценовым остовом.

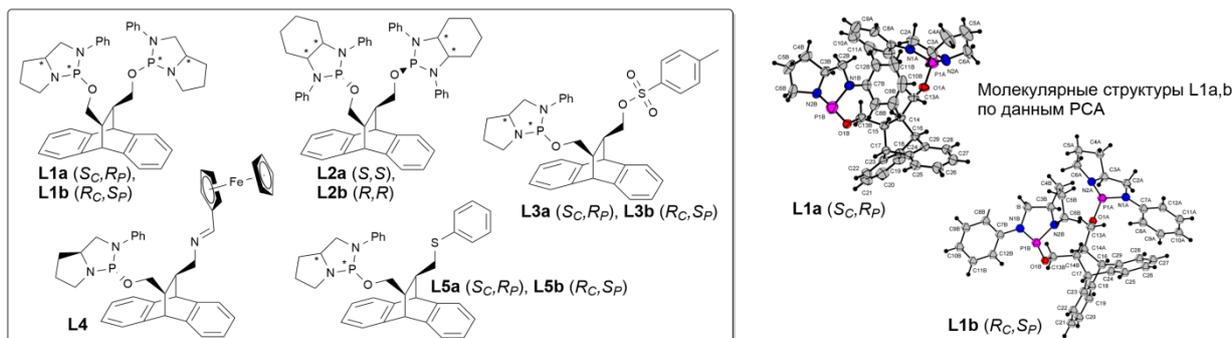


Рис. 1. Структура соединений **L1–L5**

На основе диамидофосфитов были получены три типа аллильных комплексов Pd(II): *P,P*-хелат, *P,S*-мостиковый биядерный комплекс «голова к хвосту» и комплексы, каждый из которых содержит пару *P*-моодентно координированных *P*-, *P,N*- или *P,S*-лигандов (Схема 1).

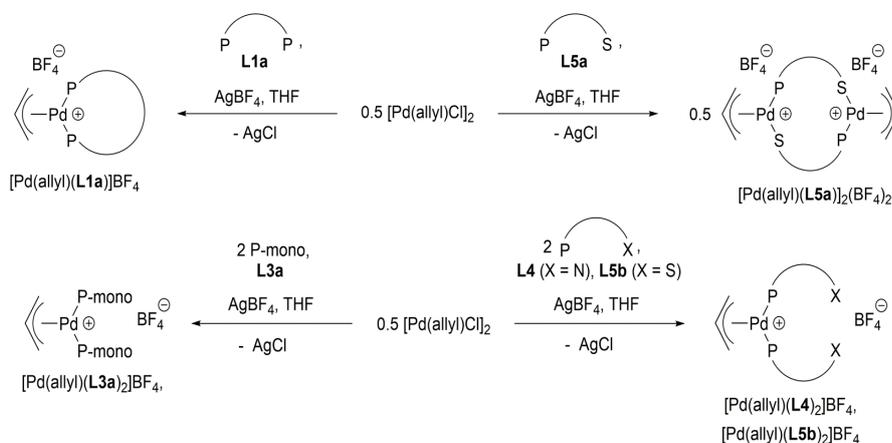


Схема 1. Общие схемы получения комплексов Pd(II)

Новые диамидофосфиты были использованы в Pd-катализируемых асимметрических реакциях аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (до 98% *ee*), коричневого ацетата (до 90% *ee*), 2-(диэтоксифосфорил)-1-фенилаллилацетата (до 71% *ee*) [1].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).*

### Литература

1. Diverse “roof shape” chiral diamidophosphites: Palladium coordination and catalytic application / K.N. Gavrilov [et al] // New journal of chemistry. 2022. 46. P. 1751-1762.

## Синтез производных 1,2,3,4-тетрагидробензоафтиридина и прогнозирование их потенциальных фармакологических свойств методом QSAR-анализа

Тумасов В.Н.<sup>1</sup>, Раеси Г.Р.<sup>2</sup>, Куликова Л.Н.<sup>2</sup>, Морозова М.А.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Медицинский институт, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

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

В нашей работе представлены методы синтеза некоторых производных 1,2,3,4-тетрагидробензоафтиридина, ранее не описанных в литературе. Интерес к разработке методов синтеза новых соединений этого ряда, обусловлен рядом публикаций, свидетельствующих о способности данного класса соединений ингибировать моноаминоксидазу В, фосфодиэстеразу 5 и ацетилхолинэстеразу [1-3], что позволяет рассматривать их, как потенциальные препараты для лечения болезни Альцгеймера. Актуальной задачей также является скрининг фармакологических свойств впервые синтезированных молекул. Исходные соединения были получены по реакции Ниментовского из соответствующих производных антралиновой кислоты и *N*-алкилпиперидона. Были разработаны способы введения новых функциональных групп в 10-положение в результате реакции нуклеофильного замещения арильного галогена, на примере таких нуклеофильных агентов, как 1,3-диметилбарбитуровая кислота и 4-диметиламинопиридин. Показано, что при взаимодействии с активированными алкинами направление реакции зависит от характера заместителей в исходных соединениях. Так при наличии в 8-положении акцепторной нитро-группы происходит перегруппировка по Стивенсу с образованием соответствующих 1-винильных производных при взаимодействии с терминальными алкинами, с АДКЭ в аналогичных условиях наблюдалось расщепление по Гофману с образованием 2-винилхинолинов. В ряде случаев были получены продукты переалкилирования в результате замены бензильного заместителя на азоте тетрагидропиридинового фрагмента. Банк синтезированных соединений подвергли обработке посредством QSAR анализа, в ходе которого были определены потенциальные виды активности. Среди большинства исследуемых структур с высокой долей вероятности ( $P \geq 0,7$ ) определены агонисты различных никотиновых рецепторов и антагонисты серотонина. Некоторые соединения были охарактеризованы методом флуоресцентной спектроскопии.

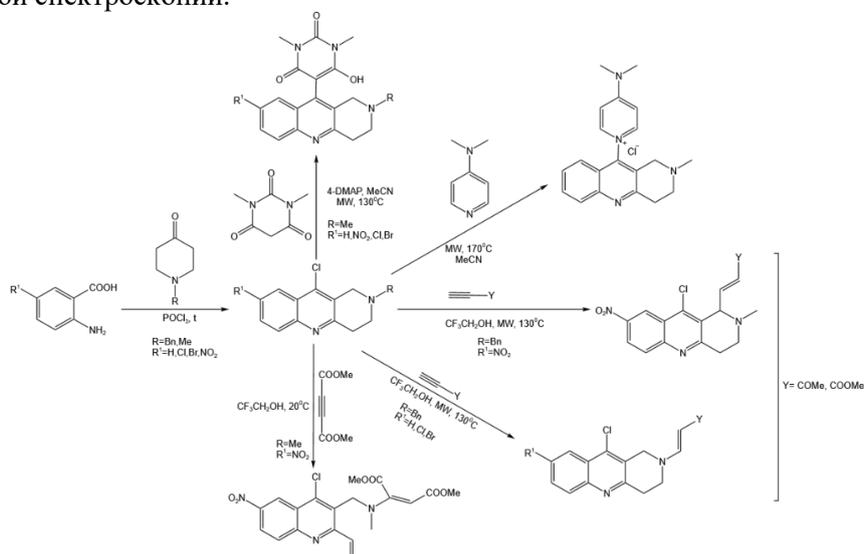


Схема 1. Синтезы производных 1,2,3,4-тетрагидробензоафтиридина.

### Литература

1. Kulikova L.N., Raesi G.R., Levickaya D.D., Purgatorio R., La Spada G., Catto M., Altomare C.D., Voskressensky L.G. Synthesis of novel benzo[*b*][1,6]naphthyridine derivatives and investigation of the potential thereof as scaffolds of MAO inhibitors // *Mol.* 2022. Vol 27.
2. Fiorito J., Vendome J., Saeed F., Staniszewski A., Zhang H., Yan S., Deng S.-X., Arancio O., Landry D.W. Identification of a Novel 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[*b*][1,6]naphthyridine Analogue as a Potent Phosphodiesterase 5 Inhibitor with Improved Aqueous Solubility for the Treatment of Alzheimer's Disease// *J. Med. Chem.* 2017. Vol. 60. P. 8858-8875.
3. Pat. 10626113 US. B.2.

## Синтез и изучение свойств органических красителей типа D-π-A для новых фотоэлектрических материалов

Устименко О.О.,<sup>1,2</sup> Гудим Н.С.,<sup>2</sup> Князева Е.А.,<sup>2</sup> Ракитин О.А.<sup>2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [oustimenko99@gmail.com](mailto:oustimenko99@gmail.com)

В связи с растущими потребностями человечества в возобновляемой энергии особое значение приобретает поиск подходов к новым фотоэлектрическим материалам на основе органических соединений. Среди них рядом преимуществ обладают фотовольтаические элементы, сенсibilизированные красителями различных структурных типов, сочетающих в органическом каркасе различные электронодонорные и акцепторные фрагменты [1]. Подбор как самих структурных фрагментов, так и порядка их связывания позволяет совершенствовать фотофизические характеристики целевых соединений и осуществлять тонкую настройку их энергетических уровней, что позволяет на этапе синтеза получать органические вещества с требуемыми фотофизическими свойствами.

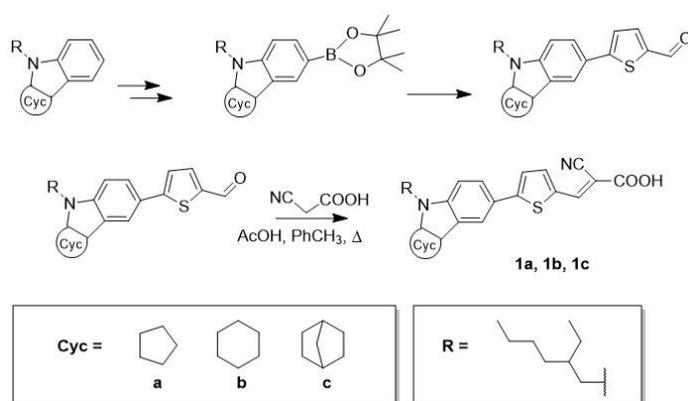


Схема 1. Синтез целевых красителей

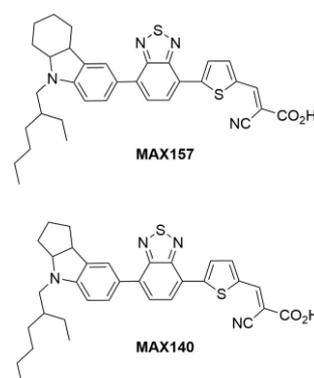


Схема 2. Красители типа D-A-π-A [2]

В результате синтеза, представленного на *схеме 1*, в ходе данной работы были получены три новых красителя структуры D-π-A. На основе целевых соединений были сконструированы солнечные ячейки Гретцеля. Полученные значения эффективности  $\eta$ , % составили 4.33, 3.06 и 4.57 для красителей **1a**, **1b** и **1c** соответственно. При сравнении данных значений с соответствующими величинами для полученных ранее красителей структурного типа D-A-π-A **MAX140** (5.15 %) и **MAX157** (5.20 %) (*схема 2*) [2] было показано, что введение в каркас красителей центрального акцепторного блока, сопряженное с усложнением синтетических методик по их получению, приводит лишь к незначительному увеличению показателей эффективности. Таким образом, синтезированные в ходе данной работы новые красители являются перспективными для создания фотовольтаических устройств на их основе.

Работа выполнена по проекту РФФ №22-73-00102.

### Литература

1. Князева Е. А.; Ракитин О. А.; Усп. Хим. 2016, 85, 1146.
2. Ellie Tanaka, Maxim S. Mikhailov et al; Mol. Syst. Des. Eng., 2021, 6, 730.

**Фотохимический синтез фторалкилированных гем-дифторалкенов,  
катализируемый  $g\text{-C}_3\text{N}_4$** **Устюжанин А.О.<sup>1</sup>, Шарыгин А.А.<sup>2</sup>, Павельев С.А.<sup>1</sup>, Никишин Г.И.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1</sup>**

Аспирант, 1 курс

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [al.ust7@yandex.ru](mailto:al.ust7@yandex.ru)

Фотохимические превращения малых молекул на гетерогенных фотокатализаторах имеют как научное, так и практическое значение, о чем свидетельствует большой интерес к этим процессам и постоянно растущее число публикаций [1,2]. Наряду с фотокатализом с использованием полупроводниковых оксидов металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.) или перовскитов, все большую популярность приобретают фотохимические процессы с использованием графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ). Нитрид углерода характеризуется стабильностью, простотой получения и отделения, высокой эффективностью при облучении видимым светом. Эти свойства делают гетерогенный фотокатализ на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  отличной платформой для радикальных окислительно-восстановительных процессов, что открывает многообещающий путь для внедрения его в тонкий органический синтез. Например, такой подход может быть использован для разработки новых методов введения фторалкильных заместителей в органические молекулы.

В данной работе были синтезированы фторалкилзамещенные гем-дифторалкены путем реакции  $\alpha$ -трифторметилстиролов с фторалкильными радикалами, полученными из фторалкилсульфинатов натрия, в условиях гетерогенного фотокатализа, индуцированного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

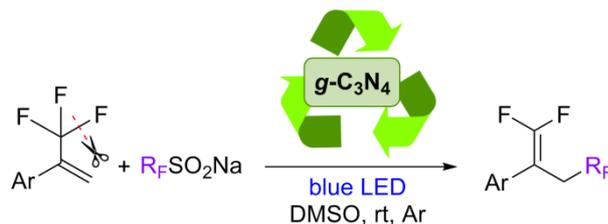


Схема 1. Синтез фторалкилированных гем-дифторалкенов

Полученные в результате функционализированные гем-дифторалкены считаются привилегированными структурами из-за их широкого использования в качестве строительных блоков для медицинской и сельскохозяйственной химии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-73-00083.

**Литература**

1. Ghosh I., Khamrai J., Savateev A., Shlapakov N., Antonietti M., König B. Organic semiconductor photocatalyst can bifunctionalize arenes and heteroarenes // Science. 2019. Vol. 365. P. 360-366.
2. Wen J., Xie J., Chen X., Li, X. A review on  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 391. P. 72-123.

## Этиленгликолевые дендримеры на платформе тиакаликс[4]арена, содержащие фрагменты галловой кислоты

Фатыхова А.М.,<sup>1</sup> Вешта Т.А.,<sup>1</sup> Бурилов В.А.,<sup>1</sup> Соловьева С.Е.,<sup>1,2</sup> Антипин И.С.<sup>1,2</sup>  
Лаборант

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия

E-mail: [ajgulfatykhova@gmail.com](mailto:ajgulfatykhova@gmail.com)

Разработка дендримеров в 20-м веке внесла огромный вклад в развитие супрамолекулярной химии, нанотехнологий и материаловедения. В настоящее время такие регулярные структуры активно исследуются ввиду возможности их использования в самых разных областях, в том числе и в металлокомплексном катализе, выступая своеобразными контейнерами для стабилизации каталитически-активных металлических наночастиц [1]. Галловая кислота является удобной «платформой» для синтеза дендримеров. Благодаря наличию четырех функциональных групп и легкости их химической модификаций, на её основе было получено множество дендритных структур, различающихся по размеру, растворимости и функциям.

В данной работе представлена синтетическая стратегия получения нового дендрона первого поколения (4) с концевыми гидроксипропилтриазольными группами путем постадийной модификации метилового эфира галловой кислоты, и дальнейшее введение соединения (4) в (thia)каликсареновые ядра (5-7) с использованием конвергентного метода. Таким образом, впервые были получены соединения (2-4) с выходами 70-87% (схема 1), а также дендример-каликсарены (9-11) с выходами 60-89% (рис. 1). Структуры всех соединений были подтверждены комплексом современных физико-химических методов (ЯМР (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}), ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения ИЭР).

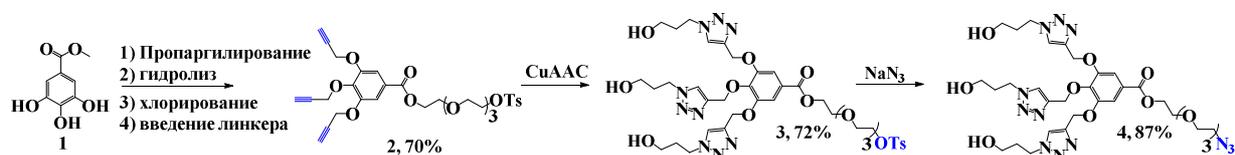


Схема 1. Получение дендрона первого поколения (4)

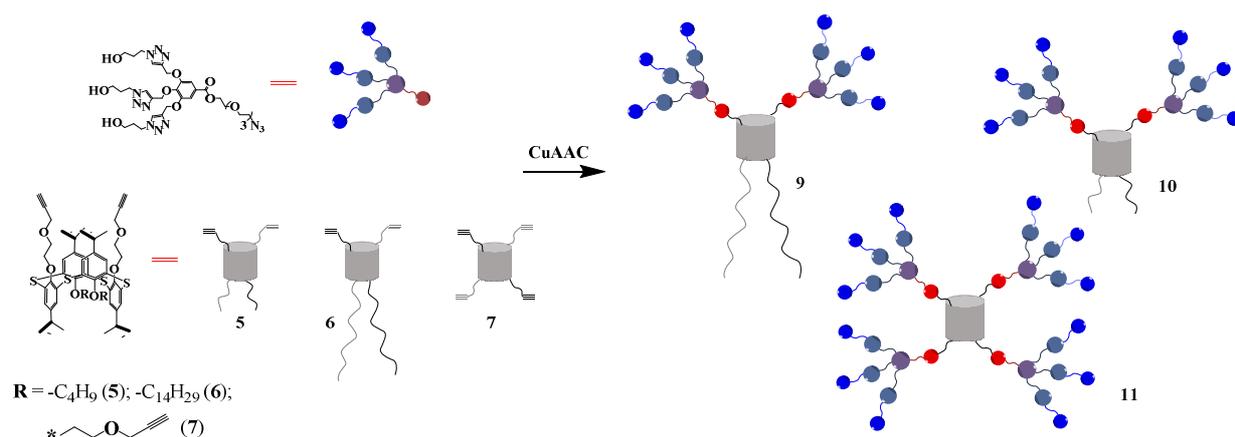


Рис. 1 Получение дендримеров (9-11)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00304

### Литература

1. Yamamoto K. et al. New horizon of nanoparticle and cluster catalysis with dendrimers //Chemical reviews. – 2019. – Т. 120. – №. 2. – С. 1397-1437.



## Разработка [Mn]-содержащих каталитических систем для реакции гидросилилирования

Филатов С.А.,<sup>1,2</sup> Гончарова И.К.,<sup>2</sup> Арзуманян А.В.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс бакалавриат

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Гидросилилирование — это реакция присоединения мономерных или полимерных молекул, содержащих Si–H-связь, к непредельным соединениям (алкенам, алкинам и др.). Каталитическое гидросилилирование играет важную роль в процессах синтеза мономерных кремнийорганических соединений, функционализации олефинов – продуктов нефтепереработки, сшивки полисилоксанов и получения вулканизатов на их основе, которые обладают рядом ценных свойств, например, способностью защищать поверхность асфальта от обледенения [1].

В настоящее время в промышленности для проведения реакции гидросилилирования наиболее часто используется катализатор Карстедта, представляющий собой комплекс на основе Pt(0) и ди(винил)тетра(метил)дисилоксана [1]. Однако, существует проблема количественного отделения платины от конечных продуктов и ее регенерации – это ведет к большим затратам на производстве и невозобновимому «распылению» платины в окружающую среду [2].

Для решения данной проблемы было предложено использование комплексов ранних переходных металлов, которые являются более распространенными в земной коре. В частности, хорошие результаты были достигнуты с использованием комплексов марганца [1,3]. Тем не менее, для синтеза подобных катализаторов применяются различного рода лиганды, которые коммерчески недоступны и имеют высокую стоимость. Кроме того, часто такие процессы протекают при повышенных температурах.

Данная работа направлена на разработку каталитической системы на основе комплексов марганца, с использованием коммерчески доступных реагентов, которая была бы активна в мягких реакционных условиях и позволила бы уменьшить затраты энергетических и экономических ресурсов (схема 1).

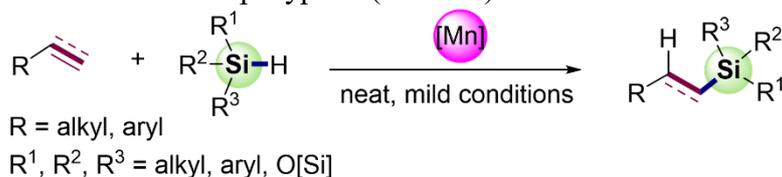


Схема 1.

Было показано, что разработанная каталитическая система (схема 1) позволяет в качестве реагентов использовать алкил- и арил-замещенные алкены и алкины, а также алкил-, арил- и силокси-замещенные гидросиланы.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-10172-П*

### Литература

1. Obligacion J.V., Chirik P.J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration // Nat. Rev. Chem. 2018. Vol. 2. № 5. P. 15–34.
2. Goncharova I.K., Novikov R.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V. Recyclable and convenient-to-handle Pt/ethylene glycol catalytic system – an approach to sustainable hydrosilylation. // J.Catal. 2023. Vol. 418. P. 70-77.
3. de Almeida L.D., Wang H., Junge K., Cui X., Beller M. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. Vol. 60. P. 550 – 565.



## Нековалентная сборка монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одну и две карбоксильные группы

*Филимонова Д.А., Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.*

*Аспирант 1 года обучения*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [filimon.darya@gmail.com](mailto:filimon.darya@gmail.com)*

Адресная доставка лекарств - один из эффективных в современной медицине подходов лечения заболеваний. Данный способ предусматривает инкапсуляцию лекарственного вещества в коллоидные частицы (липосомы, полимерные наночастицы) и их таргетное воздействие на органы-мишени. На сегодняшний день научный интерес вызывают высоко стабильные твёрдые липидные наночастицы (ТЛН), способные повышать биодоступность биологических значимых молекул, а также селективно распознавать их за счет пористой поверхности. Преимуществами данных систем являются возможность инкапсуляции гидрофильных и гидрофобных веществ, низкая токсичность, а также возможность производства в достаточно крупных масштабах. Подобные свойства частиц позволяют использовать их для разработки различных фармацевтических продуктов. В последнее время появляется всё больше литературы, в которой описывается использование макроциклических молекул (каликс[n]арены, циклодекстрины) в качестве липидной матрицы ТЛН. Нашей исследовательской группой были выбраны пиллар[5]арены - новый класс макроциклов, открытый 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).

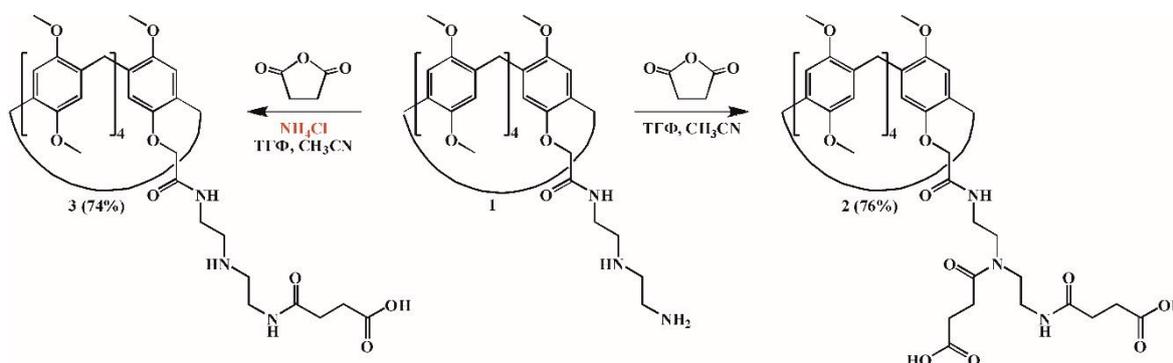


Рис. 1. Схема синтеза монозамещённых пиллар[5]аренов 2 и 3

В данной работе представлен подход к хемоселективному синтезу монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одну и две карбоксильные группы. Полученные соединения были охарактеризованы методами физического и физико-химического анализа. Была показана зависимость образования ассоциатов (мицеллоподобных структур и супрамолекулярных полимеров) от заместителя в монозамещённом пиллар[5]арене в хлороформе, диметилсульфоксиде и системе тетрагидрофуран-вода. Также было выявлено, что структура заместителя пиллар[5]арена влияет на форму твёрдых липидных наночастиц. Макроцикл, содержащий две карбоксильные группы, образует стабильные сферические агрегаты размером 364-454 нм, в то время как наличие одной карбоксильной группы в монозамещённом пиллар[5]арене приводит к формированию стержневидных частиц с диаметром 50-80 нм и длиной 700-1000 нм. Подобные системы в дальнейшем могут быть использованы для селективного разделения и распознавания биополимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00816).*



## Новые диамидофосфитные лиганды на основе 1,4-гидрокситиоэфиров в Pd-катализируемых асимметрических реакциях

Фирсов И.Д., Минаева О.В.

Аспирант, 2 года обучения

<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина,  
институт естественных наук, Рязань, Россия

E-mail: [ilya.firsov.1997@mail.ru](mailto:ilya.firsov.1997@mail.ru)

Новые диамидофосфитные лиганды L1-4 были получены прямым фосфорилированием соответствующих 1,4-гидрокситиоэфиров (2-4) в среде толуола в присутствии избытка Et<sub>3</sub>N как акцептора HCl. Фосфорилирующие агенты (S<sub>C</sub>)-1 и (R<sub>C</sub>)-1 получены из доступных (S)- и (R)-глутаминовых кислот.

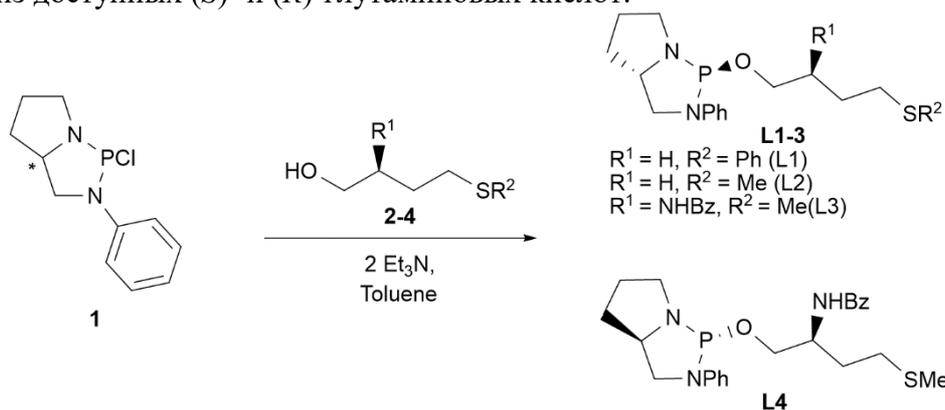


Схема 1. Синтез новых диамидофосфитов

Полученные лиганды были протестированы в реакциях алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (**5**) диметилмалонатом (продукт **6a**, до 91% *ee* – лиганд L2), дитретбутилмалонатом (продукт **6b**, до 93% *ee* – лиганд L3) и дибензилмалонатом (продукт **6c**, до 94% *ee* – лиганд L4). Также полученная группа индукторов хиральности была протестирована в реакциях аминирования пирролидином (продукт **7**, до 91% *ee* – лиганд L1) и фталимидом (продукт **8**; до 92% *ee* – лиганды L1,2,4).

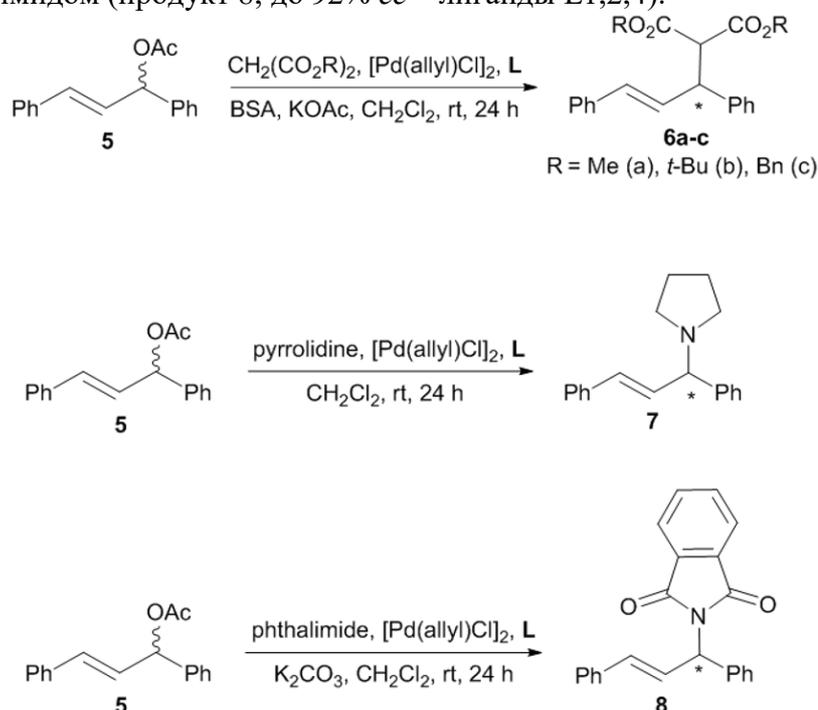


Схема 2. Pd-катализируемые асимметрические реакции

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).



**Наночастицы меди в арилировании аминов.****Фоменко В.И., Мурашкина А.В., Аверин А.Д., Белецкая И.П.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [varvara.fomenko@chemistry.msu.ru](mailto:varvara.fomenko@chemistry.msu.ru)

В настоящее время важным аспектом развития каталитического аминирования является замена дорогостоящего палладия на соединения более дешевой меди. В рамках развития данной методологии ранее проведено обширное исследование возможностей гомогенного Cu(I)-катализируемого аминирования (гетеро)арилгалогенидов [1].

В данной работе методом электронной микроскопии (ТЕМ) предварительно были определены реальные размеры коммерчески доступных наноразмерных порошков меди и ее оксидов. Далее проведено всестороннее исследование возможности использования в качестве катализаторов образования связи C-N наночастиц меди различного размера (средний размер 25, 53, 72, 86 нм), оксидов меди (I) и (II) – как обычных порошков, так и наноразмерных (Cu<sub>2</sub>O 68 и 87 нм, CuO 65 нм). С использованием модельных реакций арилирования *n*-октиламина, ряда адамантансодержащих аминов и некоторых азолов показано, что как наночастицы меди, так и обычные оксиды меди (I) и (II) могут быть с успехом использованы для данной цели, при этом важным фактором является правильный подбор лиганда. Так, наиболее эффективными лигандами оказались 2-изобутирилциклогексанон и *рац*-1,1'-би-2-нафтол (БИНОЛ). В качестве растворителя могут применяться ДМСО и ДМФА, при этом важно соблюдать температурный режим реакции (110 и 140 °С, соответственно). Проведено исследование зависимости выходов продуктов аминирования от природы и положения заместителей в арилиодидах и от строения адамантансодержащих аминов. Во многих реакциях выходы продуктов достигали 90% и более. Исследование возможности рециклизации наночастиц меди показало, что возможно проведение реакций с использованием наночастиц меди (25 и 53 нм) и наноразмерного оксида меди (II) в 4-8 циклах без заметного падения выхода продукта арилирования. Изучено вымывание меди в раствор (leaching) в различных условиях, на основании полученных данных выдвинуто предположение об основном вкладе растворенной меди в катализ данных реакций [2].

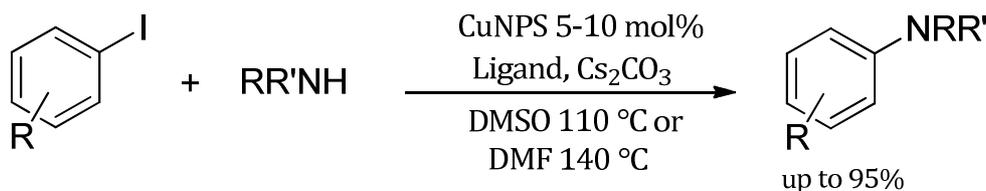


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00518).

**Литература**

1. Averin A.D., Abel A.S., Grigorova O.K., Latyshev G.V., Kotovshchikov Y.N., Mitrofanov A.Y., Bessmertnykh-Lemeune A., Beletskaya I.P. // *Pure Appl. Chem.*, 2020, Vol. 92, № 5., P. 1181-1199.
2. Fomenko V.I., Murashkina A.V., Averin, A.D., Shesterkina, A.A., Beletskaya I.P. Unsupported Copper Nanoparticles in the Arylation of Amines // *Catalysts*, 2023, Vol. 13, P. 331.



**Озонолиз двойной связи углерод-азот в синтезе органических пероксидов****Фоменков Д.И.,<sup>1</sup> Будехин Р.А.,<sup>1,2</sup> Ярёмченко И.А.,<sup>1,2</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>**

Аспирант, 3 года обучения

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РоссияE-mail: [cpl.fom@gmail.ru](mailto:cpl.fom@gmail.ru)

Озонолиз алкенов – классическая реакция органического синтеза, нашедшая своё применение в синтезе карбонильных соединений, ацеталей и кеталей, спиртов, карбоновых кислот и их производных. Помимо вышесказанного, озонолиз алкенов является одним из столпов химии органических пероксидов, открывшим доступ к широчайшему разнообразию циклических и ациклических пероксидных структур [1]. Однако, существенным недостатком олефинов как исходных соединений для озонолиза является принципиальная возможность образования нескольких карбонил оксидов из одного исходного соединения, что влечет за собой снижение селективности.

Долгое время в тени успеха озонолиза алкенов находились не менее интересные субстраты, превосходящие алкены как по селективности образования реакционноспособного интермедиата Криге (карбонил оксида), так и по доступности. В середине 90-х годов прошлого века Карл Грисбаум с коллегами продемонстрировали потенциал озонолиза эфиров оксимов в синтезе несимметричных циклических пероксидов [2]. На основе открытого ими процесса было синтезировано множество структур, зарекомендовавших себя, в частности, с точки зрения противомаларийной активности.

Упомянутый выше успех в озонолизе эфиров оксимов, к сожалению, не изменил общих представлений об озоне как о специфическом реагенте для расщепления кратных углерод-углеродных связей. Существенное количество классов соединений, содержащих иминный фрагмент, до сих пор исключено из рассмотрения в качестве исходных соединений для озонолиза в синтезе органических пероксидов.

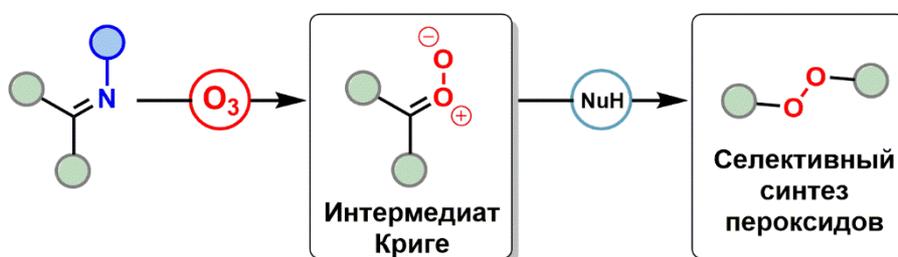


Схема 1. Озонолиз соединений содержащих иминный фрагмент.

В настоящей работе представлены новые возможности применения озона для синтеза пероксидов. Исследован озонолиз широкого ряда соединений, содержащих фрагмент C=N. На основе полученных результатов, разработан метод синтеза востребованных в органическом синтезе пероксидов из доступных и не требовательных к условиям хранения производных карбонильных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-43-04417

**Литература**

1. Fisher T. J., Dussault P. H. Alkene ozonolysis //Tetrahedron. 2017. Vol. 73(30), P. 4233-4258.
2. Griesbaum K. et al. Ozonolyses of O-alkylated ketoximes in the presence of carbonyl groups: a facile access to ozonides //Liebig's Annalen. 1997. Vol 1997(7), P. 1381-1390.

## Гликоконъюгаты на основе изостевиола и *N*-ацетилглюкозамина. Синтез и цитотоксичность

Хабибулина Л.Р.<sup>1,2</sup>, Азнагулов Р.Ф.<sup>1</sup>, Гарифуллин Б.Ф.<sup>1,2</sup>

Аспирант 1 года

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Казанский научный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), 420015, РФ, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, РФ, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Ак. Арбузова 8

E-mail: [khabibulina.l.96@gmail.com](mailto:khabibulina.l.96@gmail.com)

Было показано, что производные дитерпеноида изостевиола, получаемого из суммы гликозидов растения *Stevia Rebaudiana*, обладают высокой противораковой активностью [1]. В нашей работе мы синтезировали гликоконъюгаты, соединив фрагменты изостевиола и *N*-ацетилглюкозамина спейсерами различной природы. Для синтезированных соединений 1–14 (Рис.1) была исследована цитотоксичность в отношении раковых клеточных линий карциномы шейки матки (М-HeLa), аденокарциномы молочной железы (MCF-7), а также токсичность в отношении здоровых клеток печени (Chang liver).

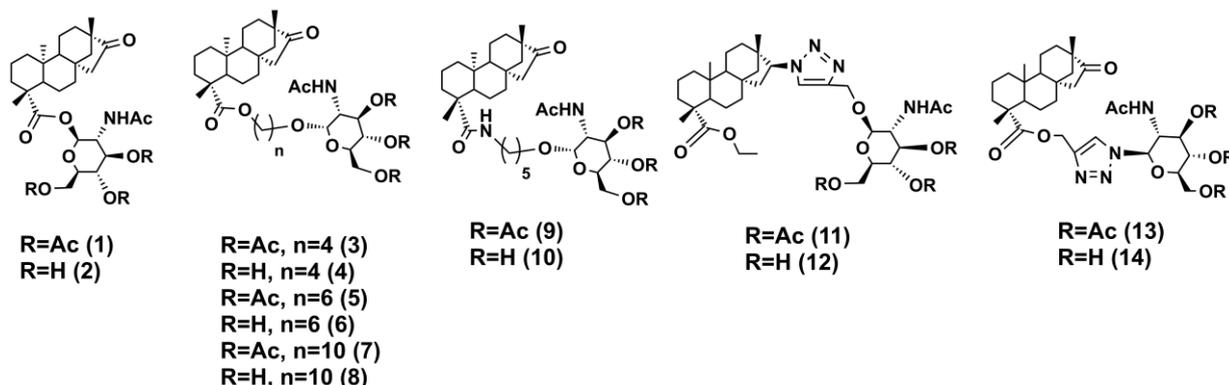


Рис. 1. Гликоконъюгаты на основе изостевиола и *N*-ацетилглюкозамина.

Соединения 1, 5, 6, 8 продемонстрировали умеренную цитотоксичность в отношении MCF-7 на уровне препарата сравнения Тамоксифен. В отношении М-HeLa соединения 1, 3, 4, 5, 7, 8 и 12 проявили высокую противораковую активность, которая в 1,5-2 раза выше, чем у Тамоксифена. Гликоконъюгат 4 оказался нетоксичен в отношении здоровой клеточной линии Chang liver, что позволяет его выделить в категорию соединений-лидеров.

Автор благодарит ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований

### Литература

1. Iatridis N., Kougioumtzi A., Vlataki K., Papadaki S., Magklara A. Anti-Cancer Properties of *Stevia rebaudiana*; More than a Sweetener // *Molecules* 2022. Vol. 27. P. 1362-1382.

## Синтез и противоопухолевая активность структурных аналогов сахарумозида-Б на основе пиридоксина и 6-гидроксиметилпиридоксина

Хамзин Т.А.,<sup>1,2</sup> Пугачев М.В.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Научно-образовательный центр фармацевтики, Казань, Россия

E-mail: TaAKhamzin@kpfu.ru

Ранее в нашей исследовательской группе был синтезирован ряд структурных аналогов сахарумозида-Б на основе пиридоксина, показавших высокую противоопухолевую активность и безопасность *in vitro* [1,2]. В продолжение систематических исследований были получены новые соединения, содержащие гликозидные фрагменты в пятом или шестом положениях пиридоксина в 4 и 9 стадий соответственно (схема 1). Изучена их противоопухолевая активность и цитотоксичность *in vitro* в отношении двух условно нормальных (Chang Liver, MSC) и трёх опухолевых (MCF-7, НСТ-116, РС-3) клеточных линий человека в сопоставлении с камптотецином, доксорубицином и сахарумозидом-Б. Установлены закономерности «структура-противоопухолевая активность».

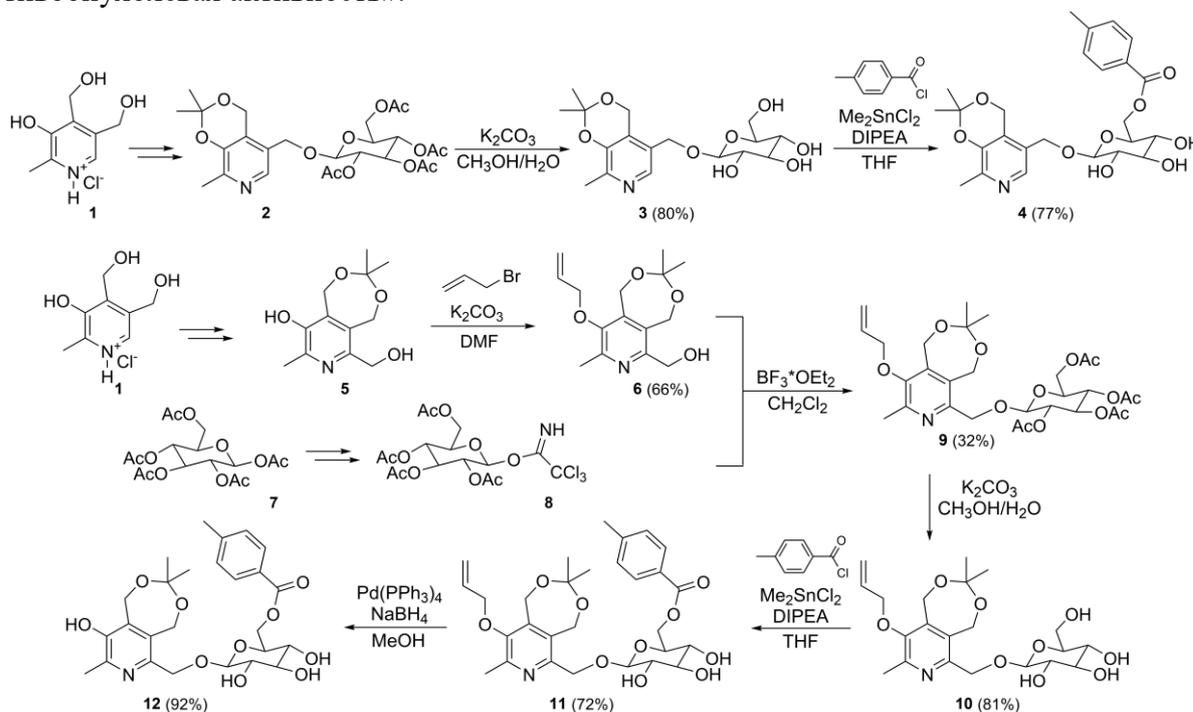


Схема 1. Синтез пиридоксинсодержащих структурных аналогов сахарумозида-Б

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № FZSM-2023-0010.

### Литература

1. Pugachev M.V., Agafonova M.N., Bastrikova O.A., Gnezdilov O.I., Nikishova T.V., Balakin K.V., Shtyrlin Y.G. Synthesis and antitumor activity of novel pyridoxine-based structural analogs of saccharumoside-B // Med. Chem. Res. 2021. Vol. 30. P. 1139-1150.
2. Пугачев М.В., Агафонова М.Н., Гнездилов О.И., Бадеев Ю.В., Романова Е.И., Никишова Т.В., Балакин К.В., Штырлин Ю.Г. Синтез и изучение взаимосвязи «структура-противоопухолевая активность» новых пиридоксинсодержащих структурных аналогов сахарумозида-Б // Изв. АН. Сер. Хим. 2022. No. 11. С. 2416-2425.

**Таргетные препараты на основе 2,4-динитрофенола для лечения неалкогольной жировой болезни печени****Хасханова И.М.,<sup>1</sup> Нестерова А.И.,<sup>1</sup> Шеленкова И.Е.,<sup>1</sup> Островерхов П.В.,<sup>1</sup> Абакумов М.А.<sup>2</sup>***Студентка, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup> *Институт тонких химических технологий, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*<sup>2</sup> *Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия*<sup>3</sup> *Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва, Россия**E-mail: [ihashanova@yandex.ru](mailto:ihashanova@yandex.ru)*

В настоящее время наблюдается значительный рост заболеваемости сахарным диабетом 2 типа и сопутствующей ему неалкогольной жировой болезнью печени (НАЖБП). По данным исследований DIREG1 и DIREG2 (более 50 тысяч участников) совокупная распространенность НАЖБП во всем мире составляет 32,4% по данным на 2022. Для эффективного контроля и лечения этого метаболического расстройства существует ограниченное количество медикаментозных методов, специфичных для НАЖБП. При возникновении осложнений таких как: фиброз и цирроз печени возможно оказание лишь паллиативной помощи или использование трансплантации. В связи с этим возникает необходимость разработки лекарственного средства для успешного лечения НАЖБП.

Одной из многообещающих молекул, которые могут быть эффективными и безопасными при лечении НАЖБП, является 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ), изменяющий активность митохондрий. 2,4-ДНФ действует как протонофор, перенося протоны через мембрану митохондрий и рассеивая протонный градиент и разрывает тем самым дыхательную цепь переноса электронов.

Ранее 2,4- ДНФ широко использовался как жиросжигатель, однако из-за кардио- и гепатотоксичности пришлось отказаться от его клинического применения. Серьезные побочные эффекты от использования 2,4-ДНФ требует разработки эффективной лекарственной формы для снижения токсического действия и доставки препарата в печень.

В настоящее время имеется мало экспериментальных работ, направленных на разработку лекарственной формы 2,4-ДНФ для перорального и инвазивного введения. Шульман и соавторы синтезировали и изучили простые эфиры 2,4-ДНФ, рассматривая его в качестве пролекарства. Они показали многообещающее увеличение терапевтического окна для метилового эфира 2,4-ДНФ. Однако неблагоприятные фармакокинетические показатели ограничивают его дальнейшее применение.

В данной работе был разработан и синтезирован ряд сложноэфирных производных 2,4-ДНФ с повышенной липофильностью для снижения токсичности и адресной доставки в печень. Для идентификации полученных соединений был разработан метод на основе газовой хроматографии. Активность полученных производных подтверждали в ходе испытаний *in vitro* [1].

**Литература**

1. Vlasova, K. Y., Ostroverkhov, P., Vedenyapina, D., Yakimova, T., Trusova, A., Lomakina, G. Y., Vodopyanov, S. S., Grin, M., Klyachko, N., Chekhonin, V., & Abakumov, M. Liposomal Form of 2,4-Dinitrophenol Lipophilic Derivatives as a Promising Therapeutic Agent for ATP Synthesis Inhibition // *Nanomaterials*. 2022, №12(13), 2162.



**Новый простой и эффективный подход к синтезу фенитоина и тиофенитоина****Ховренко Е.В., Баула В.Ю.**

Аспирант, 2 год обучения

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ИШНПТ,  
НОЦ Н.М. Кижнера, Томск, РоссияE-mail: [evh13@tpu.ru](mailto:evh13@tpu.ru)

Гидантоины и, в частности, фенитоин обладают широким спектром биологической активности [1]. Фенитоин получают длительным кипячением мочевины и бензила в щелочном растворе спирта (реакция Бильца, 1908) [2] или в механохимическом варианте растиранием смеси бензила, мочевины и щелочи (выход 60% наряду с другими продуктами) [3].

Мы нашли, что мочевина или тиомочевина с KOH образуют ранее неизвестные эвтектические смеси («DES-подобные эвтектики»)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}/\text{KOH}$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}/\text{KOH}$  при соотношениях компонентов от 1:3 до 3:1. Оказалось, что при растворении бензила в этих DES при 50-90 °C (или микроволновом нагреве) происходит очень быстрое (1-15 мин) и селективное образование фенитоина и тиофенитоина с почти количественными выходами 90-98% (рис.1).

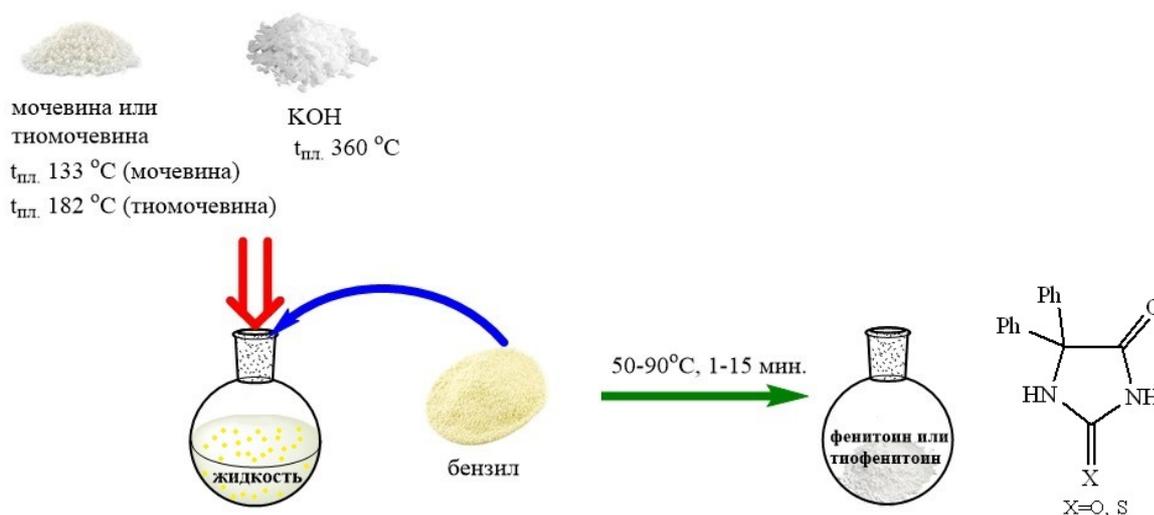


Рис. 1. Схема синтеза фенитоина и тиофенитоина в DES

Найдены следующие оптимальные условия: мочевина/KOH/бензил=3:1:0,1; температура 90 °C, время 2 мин.

Таким образом, предлагаемый подход с использованием новых DES-подобных эвтектик демонстрирует намного более высокие скорости, выходы и селективность реакции мочевины и тиомочевины с бензилом сравнительно с опубликованными методами [2, 3]. Причина обнаруженной чрезвычайно высокой реакционной способности мочевины и тиомочевины, вероятно, связана с максимально возможными концентрациями реагирующих компонентов в полученных эвтектиках. Интересно, что с LiOH и NaOH нам не удалось получить эвтектические смеси.

**Литература**

1. Cho, S., Kim, S. Recent applications of hydantoin and thiohydantoin in medicinal chemistry // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 164. P. 517-545.
2. Konnert L., Lamaty F., etc. Recent Advances in the Synthesis of Hydantoins: The State of the Art of a Valuable Scaffold. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 13757-13809.
3. Puccetti F., Lukin S. etc. Mechanistic Insights on the Mechanosynthesis of Phenytoin, a WHO Essential Medicine // Chem. Eur. J. 2022. Vol. 28. P. n/a - n/a.

**Нитропиразолсодержащие линейные ансамбли на основе оксадиазолов****Хораян Т.Э., Шкинева Т.К., Далингер И.Л.**

Аспирант, 2-й год обучения

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

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

Одной из основных современных тенденций в конструировании энергоёмких соединений является использование ансамблей из линейно-связанных и аннелированных полиазотистых одинаковых и/или разнотипных гетероциклов, что позволяет путем варьирования типа гетероцикла и варианта их сочленения модифицировать прикладные свойства.

Нитропиразолы являются важным классом соединений, нашедшие свое применение как основа для энергоёмких материалов и полупродукты для синтеза новых биологически активных соединений. До недавнего времени полиядерные ансамбли, содержащие нитропиразольный цикл, оставались малоизученными.

Нами разработаны две общие стратегии к синтезу полиядерных ансамблей, имеющих в своей структуре нитропиразольный цикл: использование синтонов с предустановленной нитрогруппой и введение дополнительной нитрогруппы путем нитрования в уже сформированный гетероциклический каркас.

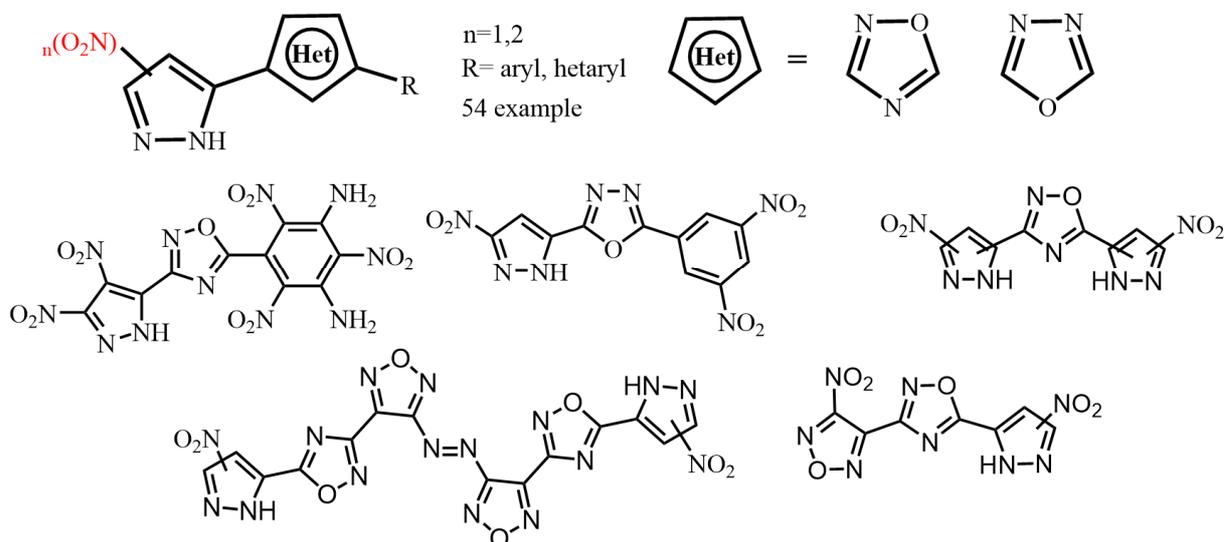


Рисунок 1. Избранные примеры нитропиразол содержащих линейных ансамблей.

Комбинирование указанных подходов имеет высокий синтетический потенциал и позволяет направлено получать как термостойкие и малочувствительные, так и высокоэнтальпийные мощные энергетические соединения[1–4].

**Литература**

1. Shkineva T.K. et al. Synthesis of 3(5)-aryl-5(3)-pyrazolyl-1,2,4-oxadiazole nitro derivatives // Chem Heterocycl Compd. 2021. Vol. 57, № 7–8, P. 828–836.
2. Khoranyan T.E. et al. Regioisomeric 3,5-di(nitropyrazolyl)-1,2,4-oxadiazoles and their energetic properties // Chem Heterocycl Compd. 2022. Vol. 58, № 1, P. 37–44.
3. Khoranyan T.E. et al. 3-(4-R-3-Furazanyl)-5-nitropyrazolyl-1,2,4-oxadiazoles as a new class of energy rich ensembles // Russian Chemical Bulletin. 2022. Vol. 71, № 8. P. 1750–1759.
4. Shkineva T.K. et al. Synthesis of 2,5-disubstituted pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles by the Huisgen reaction // Russian Chemical Bulletin. 2022. Vol. 71, № 8, 1737–1744.



## Разработка метода синтеза низкомолекулярных компонентов биолуминесцентной системы энхитреид *Henlea sp.*

Хохлова А.Н.<sup>1,2</sup>, Вавилов М.В.<sup>21</sup>

Студентка, 5 курс специалитета

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

E-mail: [anastasiia.khokhlova@chemistry.msu.ru](mailto:anastasiia.khokhlova@chemistry.msu.ru)

В 2002 году группой ученых из Сибири было открыто явление свечения почвенных червей *Henlea sp.* семейства Enchytraeidae, однако их биолуминесцентная система по-прежнему остается малоизученной. Известно, что она включает в себя, помимо субстрата и фермента, ионы кальция, кислород и ряд низкомолекулярных соединений [1]. Среди прочих в бесклеточном экстракте биомассы *Henlea sp.* были обнаружены неактивные структурные аналоги люциферина, имеющие максимум поглощения 300 нм и названные нами Peak300a–с [2]. Они могут быть либо продуктами ферментативного (или неспецифического) окисления люциферина, либо его метаболитическими предшественниками. Установление структур неактивных аналогов является незаменимым инструментом при определении строения самого люциферина ввиду его низкой стабильности и малого содержания в биомассе червей.

Однозначно установить структуры этих соединений, только исходя из данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения, не представляется возможным. Известно, что Peak300b–с содержат фрагмент 2-карбокситриптофана и фрагмент треоновой или эритроновой кислоты. Нами был предложен ряд соединений, структура которых соответствует набору полученных спектральных характеристик, и синтезирован аналог Peak300с, однако сравнение данных ЯМР-спектроскопии полученного соединения с природным выявило несовпадение химсдвигов. Вероятно, предложенная структура отличается от природной положением, по которому присоединяется кислотный фрагмент. С учетом полученных данных, с наибольшей вероятностью для соединений Peak300b–с реализуется сочленение по  $\gamma$ -положению треоновой кислоты с триптофановым ядром.

Настоящая работа посвящена разработке подхода к синтезу этих низкомолекулярных компонентов. В качестве исходных соединений были взяты триптофан и L-диметилтарtrat. Функционализация триптофана проводилась с использованием реакции Пикте-Шпенглера с последующим окислением продукта. Обилие функциональных групп говорит о необходимости использования защитных групп для селективного проведения реакций на всех этапах. Введение сульфогруппы является предметом дальнейшего исследования. Полученные на данном этапе результаты станут основой для разработки метода синтеза неактивных аналогов люциферина, что в дальнейшем даст возможность установить структуру самого люциферина *Henlea sp.*

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-14-00382.

### Литература

- [1] Родионова Н. С., Петушков В. Н. Низкомолекулярные участники люминесцентной реакции сибирской энхитреиды *Henlea sp.* // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2018. – Т. 481. – №. 4. – С. 451-454.
- [2] Dubinnyi M. A. et al.  $\alpha$ -C-Mannosyltryptophan is a Structural Analog of the Luciferin from Bioluminescent Siberian Earthworm *Henlea sp.* // ChemistrySelect. – 2020. – Т. 5. – №. 42. – С. 13155-13159.



**Синтез и свойства соединений гомологического ряда перфтордиимидоиламидинов: ДПИА-61 и ДПИА-62****Чеботарь Р.А.,<sup>1,2</sup> Козлова Е.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева",

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [rom\\_ca2@mail.ru](mailto:rom_ca2@mail.ru)

Перфтордиимидоиламидины (ДПИА) были разработаны в ФГУП «НИИСК», как вулканизирующие агенты для фторкаучуков, содержащих функциональные нитрильные группы [2]. Процесс сшивки сопровождается образованием триазинов при взаимодействии нитрильных групп полимера и имидоиламидиновых групп ДПИА. Наиболее исследованным и применяемым вулкагентом является перфторгексаметилен-бис(перфторгексил-имидоиламидин) - ДПИА-65 (схема 1, соединение **3**, при n = 6) [1].

Потребность в синтезе и изучении свойств гомологов ДПИА-65 обусловлена ограничениями на применение перфторированных карбоцепных соединений с длиной цепи больше 5 углеродных атомов [3] в связи с негативной нагрузкой на окружающую среду и живые организмы.

Соединения класса ДПИА получают конденсацией перфторированных имидоиламидинов и перфторированных двухосновных нитрилов в безводной среде (схема 1).

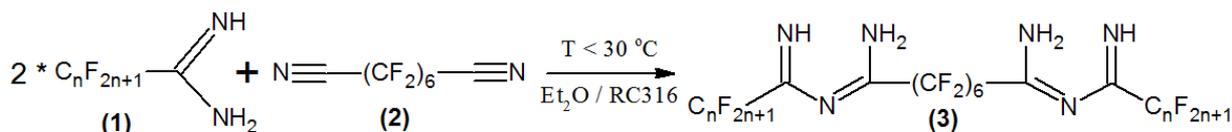


Схема 1. Получение соединений класса ДПИА (где n = 2, 3, 6).

Были получены соединения ДПИА-61 и ДПИА-62 с использованием пентафторпропионамидина и гептафторбутанамидина соответственно (схема 1, соед. **3**, при n = 2, 3). В качестве растворителей использовали диэтиловый эфир и хладон RC316. Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества с температурами плавления 34.1 - 39.3 °С для ДПИА-61 и 51.1 - 54.3 °С для ДПИА-62. Выходы близки к количественному и составляют 98-99%. Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и ИК-спектроскопии.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Лебедеву Н.В.<sup>2</sup>, к.х.н. Коллару А.Н.<sup>2</sup> и д.х.н., проф. Тришину Ю.Г.<sup>1</sup> за помощь в проведении работы и интерпретации результатов.

**Литература**

1. Цыпкина И.М., Коллар А.Н., Волкова М.А., Губанов В.А. Изучение влияния нового вулканизирующего агента ДПИА-65 на свойства композиционных материалов на основе перфторированного каучука Неофтон-Н // Каучук и резина. 2014. № 2. С. 28–32.
2. Volkova M.A., Gubanov V.A., Tsiapkina I.M., Kollar A.N. Fluorinated imidoylamidine vulcanizing agents for curing perfluoroelastomers polymers / United States Patent 8362167B2; filed 10.07.2007; date of patent 29.01.2013. P. 16.
3. Long-Chain Perfluoroalkyl Carboxylate and Perfluoroalkyl Sulfonate Chemical Substances; Significant New Use Rule / Environmental Protection Agency (EPA), Federal Register. 2015. Vol. 80, № 13. P. 2885-2898.



## Низкотемпературный синтез ионных соединений с различными физическими свойствами с помощью ионных жидкостей и элементарной серы

Чернов Д.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет им. Менделеева,  
Институт проблем химии и устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: [chernovdanya13@gmail.com](mailto:chernovdanya13@gmail.com)

В последнее время интенсивно развиваются исследования, посвященные идентификации фундаментальных свойств ионных жидкостей - расплавов органических солей, находящихся в жидком состоянии в широком интервале температур. Одной из привлекательных особенностей ионных жидкостей является возможность варьирования катион-анионной пары при синтезе для получения солей с заданными химическими и физико-химическими свойствами.

Цель – создание принципиальной схемы и описание основных параметров зеленого синтеза ионных соединений с участием диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей и элементарной серы

1) Идентификация продукта взаимодействия ФООС с трехосновными кислотами на примере лимонной и дигидроксibenзойной кислот

2) Описание процесса взаимодействия ФООС с трехосновными кислотами на примере лимонной и дигидроксibenзойной кислот с выдвижением предполагаемой схемы реакции

Общая схема процесса предполагаемой новой технологии синтеза новых ионных соединений на примере лимонной кислоты. Схема 1.

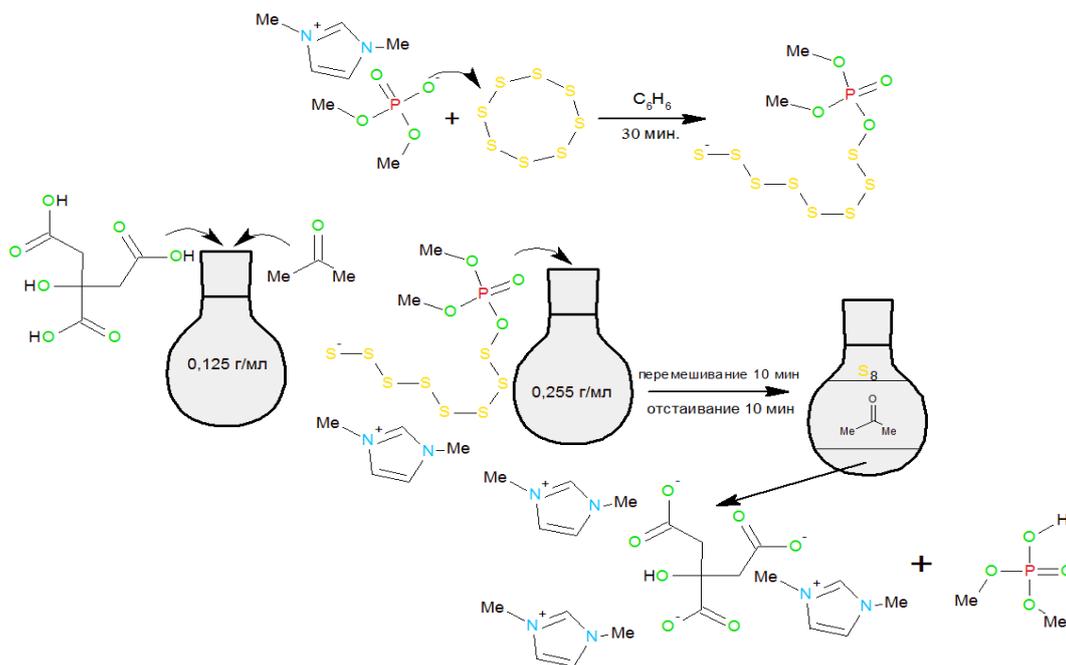


Схема 1.

### Литература

1. Zicmanis A, Zeltkalne S. Ionic liquids with Dimethyl Phosphate Anion as Highly Efficient Materials for Technological Processes: A Review // International Journal of Petrochemistry and Research. – 2018. – V. 2(1). – P. 116-125.
2. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Mezhev Y. Ionic liquids: green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-n-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry. 2020. Vol. 93. P. 29-37.



## Отбор перспективных мод связывания соединений хитов на основании вкладов фрагментов

**Чернов Д.Д., Иванов Н.Н., Шульга Д.А.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [daniil.chernov@chemistry.msu.ru](mailto:daniil.chernov@chemistry.msu.ru)*

Направленно улучшение соединений с начальной биологической активностью (“хитов”) является важным этапом в разработке лекарств. Для его проведения необходимо предполагать окружение “хита” в сайте связывания. На этом этапе исследователю необходимо из всего пространства мод связывания выбрать несколько наиболее перспективных для рассмотрения.

В работе рассматривается гипотеза о том, что перспективные для развития моды связывания характеризуются наибольшими вкладами ключевого фрагмента молекулы (скаффолда) в общую энергию связывания лиганда с рецептором. В работе был использован подход обратной фрагментно-ориентированной разработки лекарств (R-FBDD)[1], который позволяет оценить вклад каждого фрагмента в энергии связывания, используя оценочные функции.

Для апробации данного подхода были выбраны комплексы с такими мишенями, для которых из “хита” было получено лекарственное средство [2]. Были рассмотрены комплексы с человеческими ферментами PDE1B и 11 $\beta$ -HSD1, репликазой гепатита С (NS5B). Для комплексов лекарственных молекул с этими мишенями доступны экспериментальные структуры (PBD 5B25, 5PGY и 5PZP соответственно). Для оценки энергии связывания была использована программа AutoDock Vina. Были получены энергии связывания скаффолда и всей молекулы в целом для различных мод связывания, полученных докинггом в программе AutoDock Vina.

Показано, что ранжируя моды связывания молекул-кандидатов в лекарства основываясь на нескольких показателях: лигандной эффективности скаффолда, энергии связывания фрагмента, общей аффинности — среди отсортированных мод мы получаем наиболее перспективные, среди которых есть мода, близкая с экспериментальной.

Результаты могут помочь в выборе наиболее перспективной, с точки зрения дальнейшей модификации, моды связывания.

1. Shulga D.A., Ivanov N.N., Palyulin V.A. Reverse fragment based drug discovery approach via simple estimation of fragment contributions // Mendeleev Communications. 2021. Vol. 31, № 3. P. 291–293.

2. Brown D.G., Boström J. Where Do Recent Small Molecule Clinical Development Candidates Come From? // J Med Chem. American Chemical Society, 2018. Vol. 61, № 21. P. 9442–9468.





## Применение дериватизации как одного из способов повышения чувствительности ВЭЖХ–МС/МС к определению эстрадиола

Черномыз М.С.

Студент, 2 курса магистратуры

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

E-mail: [chernomiz.1999@gmail.com](mailto:chernomiz.1999@gmail.com)

Известно, что во время беременности необходимо отслеживать гормональные показатели для предостережения нарушений развития плода. Главным гормоном гестации (беременности) считается эстрадиол, который относится к эстрогенам. Снижение уровня этого гормона говорит о серьезном риске потери плода или нарушении его развития. Таким образом, анализ на уровень эстрадиола обязателен для женщин, чтобы своевременно оказать помощь. В связи с этим требуется быстрый и точный метод анализа.

Так, большинство клинических лабораторий проводят определение эстрогенов в крови с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ–МС/МС). Этот способ позволяет отслеживать динамику изменения концентрации гормона в крови [1,2].

Однако основным лимитирующим фактором применения ВЭЖХ–МС/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 данной работе было рассмотрено несколько дериватирующих реагентов, способных взаимодействовать с гидроксильными группами в молекуле эстрадиола (рис.1).

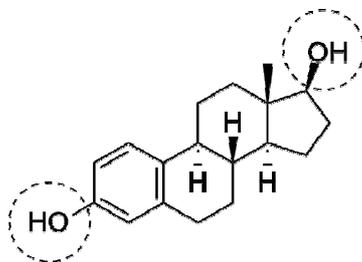


Рис.1.Эстрадиол

Выяснили, что реакция дериватизации проходит с хлорид и изоцианат производными с хорошим количественным выходом. Затем сравнили эти дериватирующие реагенты при различных условиях протекания реакции. После было установлено, что изоцианат производные лучше реагируют, чем хлорид производные. При этом реакция проходила намного быстрее, в интервале от 20 до 30 минут.

Таким образом, после реакции дериватизации эстрадиола с помощью подобранных реагентов отмечалось повышение чувствительности к определению исследуемого соединения на ВЭЖХ–МС/МС.

### Литература

1. Ketha H, Girtman A, Singh RJ. Estradiol assays–The path ahead. *Steroids*. 2015 Jul,99(Pt A). p. 39–44.
2. Faqehi AMM, Cobice DF, Naredo G, et al. Derivatization of estrogens enhances specificity and sensitivity of analysis of human plasma and serum by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*. 2016, p. 148–156.





## Влияние строения спейсера на свойства димерных поверхностно-активных веществ

Чистякова М.М.

Студентка, 5 курс специалитета

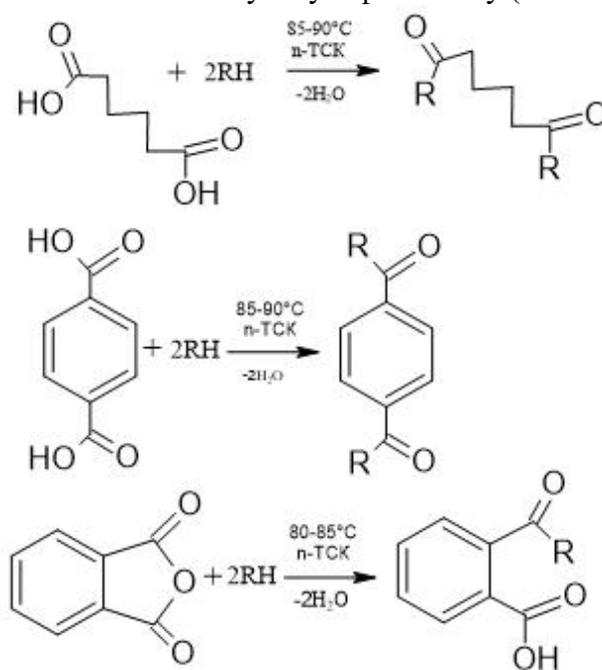
Тверской государственный университет,

химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: mari.chistyakova@bk.ru

Димерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) образованы двумя углеводородными цепочками и полярными группами, связанными между собой спейсером. Данные соединения обладают низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ), увеличивают смачивание, усиливают диспергирование твердых веществ, обладают антибактериальными свойствами [1].

В данной работе синтезированы димерные ПАВ — диэфиры на основе адипиновой, терефталевой кислот, фталевого ангидрида и неионогенных ПАВ — АЛМ-3 и ДС-4. В качестве катализатора использовали *n*-толуолсульфонокислоту (*n*-ТСК) [2].



где R = C<sub>10-13</sub>H<sub>21-27</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>O-, C<sub>10-18</sub>H<sub>21-37</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>O-.

Схема 1. Синтез димерных ПАВ

Строение синтезированных веществ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Были исследованы коллоидно-химические свойства водных растворов исходных неионогенных ПАВ и полученных димерных ПАВ.

### Литература

1. R. Zana, J. Xia Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solutionphase behavior, and applications. Sur- factant Science Series – Marcel Dekker, 2017 – 331p.
2. Е.А.Ломинога, К.С.Бурмистров, В.С.Гевод. Синтез и свойства продукта ацилирования синтанола АЛМ-10 фталевым ангидридом// Вопросы химии и химической технологии. 2014, Т. 3., С.52-55.



**Новый метод синтеза 2-фосфор(V)замещенных бензимидазолов и их O-, S- аналогов****Чурсин А.Ю.<sup>1,2</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Заварзин И.В.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, РоссияE-mail: [chursin11@yandex.ru](mailto:chursin11@yandex.ru)

Одним из важнейших классов элементоорганических соединений являются фосфор(V)замещенные гетероциклы. Они находят применение в медицине, агрохимии, современном металло-комплексном катализе и химии материалов [1]. Все существующие подходы к их синтезу основаны преимущественно на фосфорилировании функционализированных гетероциклов. Недостатки этих подходов заключаются в использовании дорогостоящих катализаторов, жестких условиях проведения реакций, таких как высокая температура, присутствие сильных оснований и кислот, и применении нестабильных в атмосфере воздуха реагентов. В связи с этим, актуальной и целесообразной является разработка новых подходов к синтезу фосфорзамещенных гетероциклов [2].

В настоящей работе нами впервые изучено взаимодействие  $\alpha$ -функционализированных метилфосфориллов в отношении *o*-замещенных анилинов (X = NH, O, S) в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера (Схема 1). Показано, что они взаимодействуют в присутствии молекулярной серы и основания с образованием 2-фосфор(V)замещенных аннелированных имидазолов, в том числе 1*H*-бензо[*d*]имидазолов, бензо[*d*]оксазолов и бензо[*d*]тиазолов. В зависимости от природы заместителей в ароматическом кольце анилина, основания и фосфорного остатка, температурного режима реакции и природы уходящей группы выходы продуктов варьировались в диапазоне от 20 % до 66 %.

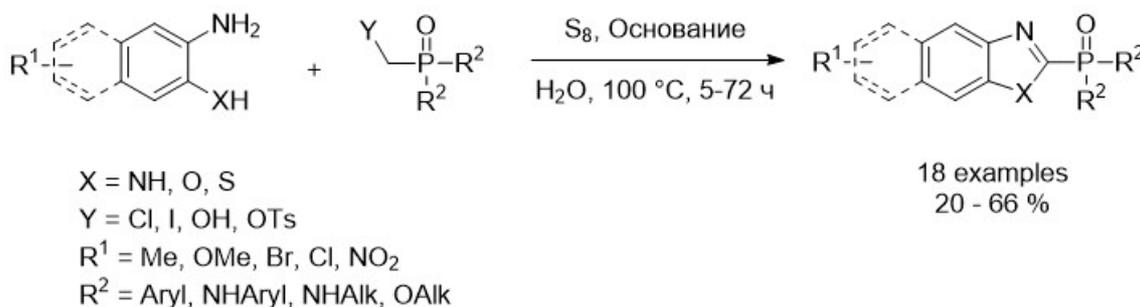


Схема 1. Синтез 2-фосфо(V)замещенных аннелированных имидазолов и их O-, S- аналогов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

**Литература**

- (a) Alexandre F.-R., Amador A., Bot S., Caillet C., Convard T., Jakubik J., Dousson C. *B. J. Med. Chem.*, **2011**, 54(1), 392. (b) Eto M., *Organophosphorus Pesticides*. CRC press: **2018**. (c) Queffelec C., Petit M., Janvier P., Knight D.A., Bujoli B. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(7), 3777.
- (a) Kozlov M., Kozlov A., Komkov A., Lyssenko K., Zavarzin I., Volkova Y. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361, 2904. (b) Kozlov M., Komkov A., Losev T., Tyurin A., Dmitrenok A., Zavarzin I., Volkova Y. *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 11533. (c) Komkov A.V., Komendantova A.S., Menchikov L.G., Chernoburova E.I., Volkova Y.A., Zavarzin I.V. *Org. Lett.*, **2015**, 17, 3734.



**Синтез и каталитическая активность хиральных гетерогенных каркасов, построенных на основе органических кристаллических солей, дополнительно стабилизированных водородными связями**

**Шандыбо М.А.,<sup>1</sup> Аниськин И.С.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, федеральный университет, Москва, Россия*

*E-mail: [mashandybo@edu.hse.ru](mailto:mashandybo@edu.hse.ru)*

Гомогенный катализ является успешным направлением современной химии. Однако, такие катализаторы практически невозможно регенерировать. В то же время гетерогенные катализаторы могут быть легко отделены от реакционной смеси. К сожалению, гетерогенные катализаторы имеют очень существенные недостатки:

- 1) Неоднородность расположения активных центров.
- 2) Неоднородность поверхности носителя.

Это приводит к малой селективности и эффективности гетерогенного катализа, по сравнению с гомогенным [1].

Целью данной работы было создание хирального гетерогенного катализатора, который был бы лишен вышеперечисленных недостатков. и мог бы быть успешно использован в промышленном производстве. В работе был сконструирован хиральный гетерогенный катализатор **CF-1** нового типа, расположение групп которого четко фиксировано в пространстве. **CF-1** представляет собой кристаллический ионный каркас, дополнительно стабилизированный водородными связями.

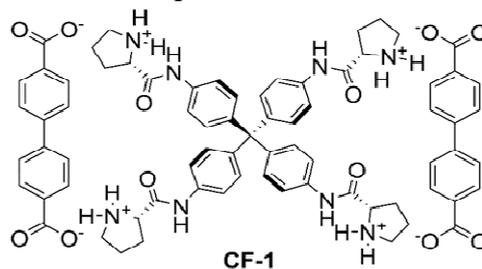


Рис. 1. Структура **CF-1**

**CF-1** был получен простым смешиванием водного раствора натриевой соли дифенилдикарбоновой кислоты и суспензии тетрамина с последующим фильтрованием. Катализатор **CF-1** возможно легко отделить от реакционной смеси простым фильтрованием, с возможностью его повторного использования.

Данный катализатор был использован для получения лекарственного препарата варфарина. Оно включено в международный список жизненно важных лекарственных препаратов, необходимых для медицинской помощи



Схема 1. Синтез лекарственного препарата варфарина

**CF-1** показал высокую эффективность и селективность, что открывает широкий спектр возможностей получения новых лекарственных препаратов путем гетерогенного катализа.

### Литература

1. Gak, A. Inhibition by Water during Heterogeneous Brønsted Acid Catalysis by Three-Dimensional Crystalline Organic Salts // *Crystal Growth & Design*. Vol. 21. P. 6364-6372.



## Синтез и изучение биоразлагаемых полимерных липофектантов, разработка гликоконъюгатов для таргетной липофекции

Шапуткин Е. Д.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

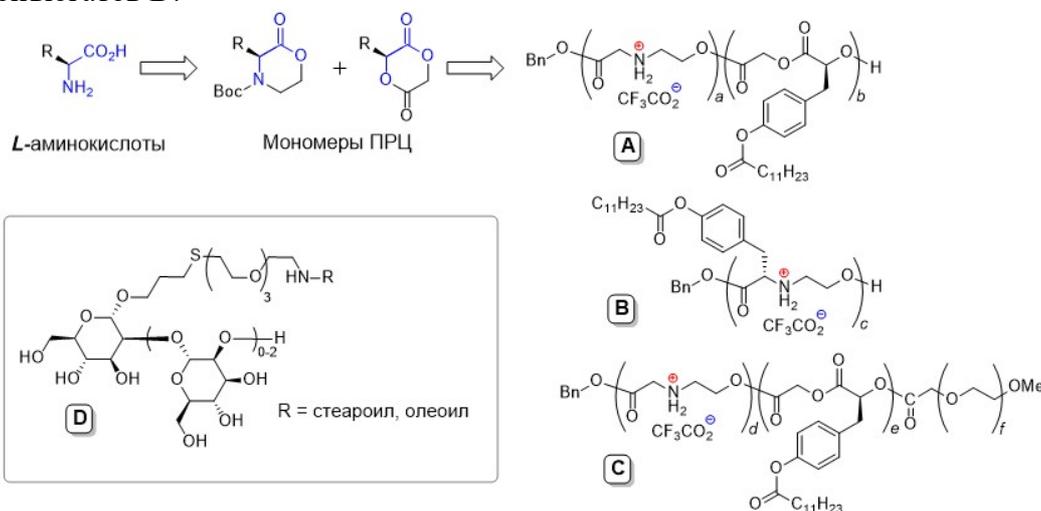
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [evgeny.shaputkin@yandex.ru](mailto:evgeny.shaputkin@yandex.ru)

Генная инженерия с применением РНК показала свою эффективность в лечении атеросклероза, дегенеративных поражений нервной системы, рака, ВИЧ [1], и разработке РНК-вакцин, в том числе против вируса SARS-Cov-2 [2]. Наиболее перспективной стратегией трансфекции (транспорта нуклеиновой кислоты в клетку), является применение липофектантов – амфифильных мицеллообразующих молекул, как правило низкомолекулярных.

В 2017 году был предложен новый подход к трансфекции, основанный на использовании полимерных липофектантов, CARTs [3]. Реагенты этого типа биоразлагаются в клеточных условиях, кратно превосходят по эффективности низкомолекулярные коммерческие препараты и могут быть с успехом использованы при создании РНК-вакцин [4] и лечении рака [5]. Несмотря на революционность идеи CARTs, разработанные липофектанты не лишены недостатков: они не являются полностью биофильными (потенциально обладают токсичностью), а также их структура не подразумевает дальнейшей модификации (например, для осуществления таргетной трансфекции).

В настоящем докладе будут изложены результаты работ по синтезу полностью биосовместимых реагентов CART-типа **A** [6], **B** и **C** на основе природных аминокислот, модификации концевых звена полимерной цепи липофектанта [7], а также разработке синтетической платформы таргетной доставки генов с использованием амфифильных гликоконъюгатов **D**.



Результаты настоящего исследования предполагается использовать для разработки современных средств лечения рака, моноклональной шизофрении и создания РНК-вакцин.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант 21-73-30010

### Литература

1. J. Xun et al. *Retrovirology*. 18 (2021) 39.
2. M.D. Buschmann et al. *Vaccines* 9 (2021) 65.
3. C. J. McKinlay et al. *PNAS* 114 (2017) 44.
4. O. A. W. Haabeth et al. *ACS Central Science* 7 (2021) 1191.
5. A. J. Wilk et al. *Blood Advances* 4 (2020) 4244.
6. E.D. Shaputkin et al. *Eur. Polym. J.* 181 (2022) 111644.
7. I. Nifant'ev, E. Shaputkin et al. *Polymers* 13 (2021) 868.



**Синтез 5-(4-хлорфенил)-3-ариламинометилена-3H-фуран-2-тионов****Шарапова В.О., Тихомолова А.С.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: [vika.sharapova@bk.ru](mailto:vika.sharapova@bk.ru)

Соединения с диметиламинометиленовой группой являются ценными структурами для получения разнообразных гетероциклических соединений (пиридины, пиразины, пиримидины, азины, оксазолы и тд). Они являются полифункциональными синтонами с высокой химической активностью и устойчивостью [1].

В данной работе рассматриваются реакции конденсации 5-(4-хлорфенил)-3-диметиламинометилена-3H-фуран-2-тиона **1** с различными замещенными анилинами **2a-d**. Превращения проводят при нагревании до 78 °С и постоянном перемешивании. Тион **1** является высоко реакционноспособным реагентом за счет наличия в своей структуре хорошо уходящей группы NMe<sub>2</sub>. В результате нуклеофильного замещения образуются 3-ариламинометилена-3H-фуран-2-тионы **3a-d**.

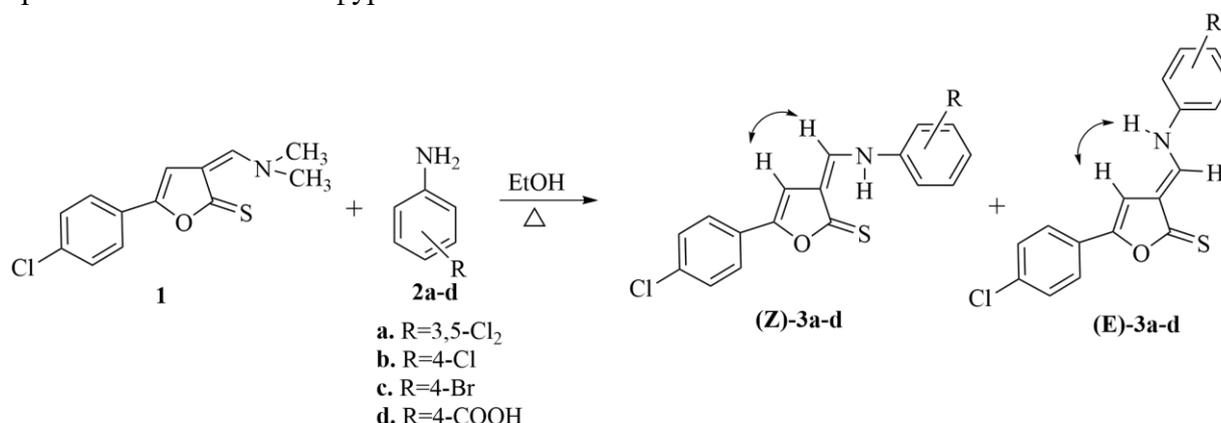


Схема 1. Синтез 5-(4-хлорфенил)-3-ариламинометилена-3H-фуран-2-тионов

Данные, полученные методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, доказывают существование 3-ариламинометилена-3H-фуран-2-тионов **3a-d** в виде смеси (E)- и (Z)-изомеров за счет вращения вокруг двойной связи C=C. С помощью метода NOESY1D при селективном возбуждении протона фуран-2(3H)-тионового фрагмента нам удалось определить конфигурации полученных соединений и отнести сигналы протонов для (E)- и (Z)-изомеров отдельно.

**Литература**

1. Ahlam Idrissi, Jihad Sebhaoui, Karim Chkirate and El Mokhtar Essassi. Utilisation des N,N-dimethyl-formamide dialkyl acetals en synthese organique // J. Mar. Chim. Heterocycl. 2021. Vol. 20. P. 1-37.

**Синтез новых производных 4-гидрокси-6-хлорхинолин-2(1H)-она,  
потенциальных антибактериальных агентов**  
*Шарковская К. И., Колмаков И. Г., Гришин Д. А., Белоглазкина Е. К.*

*Студентка, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени*

*М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ksushatix@gmail.com*

4-гидроксихинолин-2(1H)-он в качестве основополагающего фрагмента структуры действующего вещества способен обуславливать проявление весьма разнообразных фармакологических свойств, в частности антибактериальных [1]. Ранее методами вычислительной химии был получен ряд соединений с единым структурообразующим мотивом. Данная серия веществ представляет собой производные хлор-замещенного по шестому положению 4-гидроксихинолин-2(1H)-она (рис. 1). Исходя из соображений структурной аналогии с уже описанными в литературе эффективными препаратами антибиотического действия, предполагается, что соответствующие соединения потенциально являются антибактериальными агентами [2].

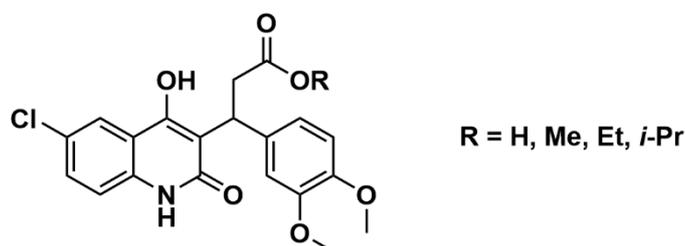


Рис. 1. Общая структурная формула целевых соединений – производных 4-гидрокси-6-хлорхинолин-2(1H)-она

На данный момент получена группа целевых соединений, содержащих основополагающий фрагмент 4-гидрокси-6-хлорхинолин-2(1H)-она. Важно, что конечные структуры получены путём четырёхкомпонентной реакции, в которой 3,4-диметоксибензальдегид и кислота Мельдрума, взаимодействуя, образуют промежуточный акцептор Михаэля, 4-гидрокси-6-хлорхинолин-2(1H)-он выступает в качестве донора Михаэля. Спирт является одновременно и растворителем, и внешним нуклеофилом, в то время как L-пролин осуществляет иминиевый катализ (рис. 2).

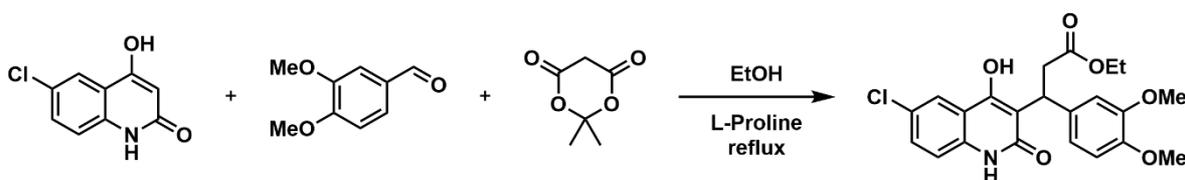


Рис. 2. Схема синтеза этилового эфира с применением четырёхкомпонентной реакции

В ближайшее время планируется проведение биологических испытаний на предмет наличия антибактериальной активности и общей цитотоксичности данной серии соединений.

### Литература

1. M. M. Abdou, Chemistry of 4-Hydroxy-2(1H)-quinolone. Part 1: Synthesis and reactions // Arabian Journal of Chemistry. 2017. Т. 10. P. 3324-3337.
2. Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S., Larghi E.L. Synthesis of symmetrically substituted 3,3-dibenzyl-4-hydroxy-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones, as novel quinoline derivatives with antibacterial activity. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2014. Т. 81.



**1-Окса-2,7-дiazаспиро[4.5]дец-2-ен-6,8-дионы  
– новые функциональные лиганды цереблona**

**Шевалёв Р. М., Сапегин А. В.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [robertshevalev@icloud.com](mailto:robertshevalev@icloud.com)

В последние годы огромное внимание привлекла новая стратегия по деградации связанных с болезнью белков, основанная на создании химерных молекул, связывающих лиганд белка с лигандом фермента – убиквитинлигазой. Высокий потенциал этого нового подхода в создании терапевтических агентов на сегодняшний день признан полностью [1]. Одной из самых популярных убиквитинлигаз, используемой в дизайне PROTAC, является фермент цереблон (далее CRBN). Большинство из известных на сегодняшний день лигандов CRBN представляют собой аналоги противоракового препарата талидомида, обладающего довольно высокой токсичностью. Это обстоятельство дает основание для создания структурно новых лигандов CRBN с улучшенными свойствами.

Целью настоящей работы стало создание серии новых лигандов CRBN на основе глутаримида. В ходе выполнения исследования нами был разработан способ получения неописанных ранее производных 1-окса-2,7-дiazаспиро[4.5]дец-2-ен-6,8-диона **5**, представленный на Схеме 1. Прекурсорами в нем выступили оксимы **1** и 3-метилиденглутаримид **4**. Взаимодействие **1** с *N*-хлорсукцинимидом (NCS) в растворе ДМФА в начале приводило к хлороксимам **2**, обработка которых  $\text{NEt}_3$  давала нитрилоксиды **3**. Интермедиаты **3** вступали в реакцию диполярного циклоприсоединения к алкену **4** давая тем самым целевые спиро-системы **5** с выходом 31-80%.

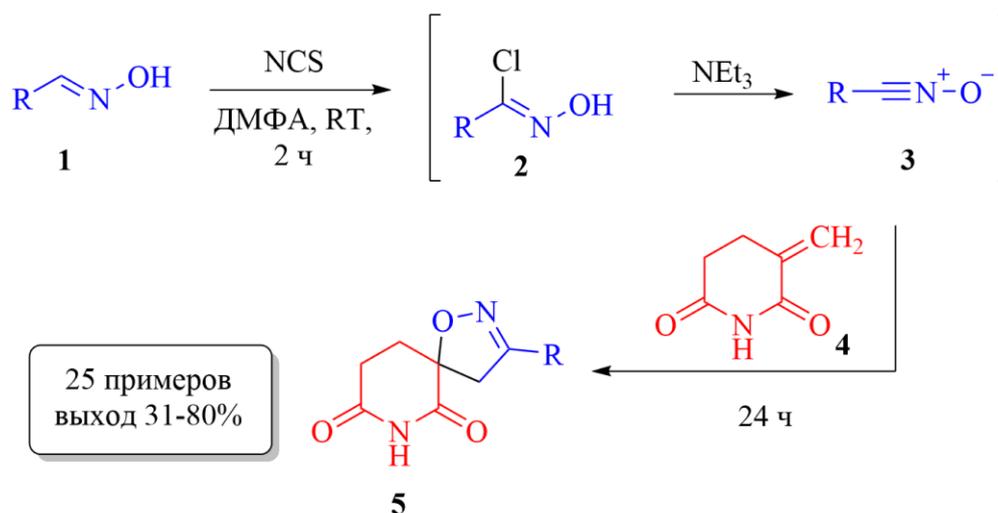


Схема 1. Синтез производных 1-окса-2,7-дiazаспиро[4.5]дец-2-ен-6,8-диона.

Структуры всех полученных соединений были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, а также данными HRMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00005.

### Литература

1. Qi SM, Dong J, Xu ZY, Cheng XD, Zhang WD, Qin JJ. PROTAC: An Effective Targeted Protein Degradation Strategy for Cancer Therapy // Front Pharmacol. 2021. Vol. 12.



**Безметалльное окислительное C–O сочетание *N*-замещенных эфиров  $\alpha$ -аминокислот с *N*-гидроксиимидами****Шевченко М.И.,<sup>1,2</sup> Будников А.С.,<sup>1,2</sup> Крылов И.Б.,<sup>1,2</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**E-mail: [mishashev4enko@yandex.ru](mailto:mishashev4enko@yandex.ru)*

В настоящее время функционализация природных соединений представляет собой одно из наиболее важных и интересных направлений современного органического синтеза. Особое место в данной области занимает функционализация природных аминокислот, открывающая доступ к их новым неприродным аналогам, нашедшим применение в производстве лекарств на пептидной основе, биотехнологиях, а также в асимметрическом синтезе [1].

За последние десятилетия особенно большой прогресс был достигнут в области  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)-H функционализации производных глицина. Большинство описанных в литературе процессов основано на окислении исходных аминокислотных субстратов с образованием иминиевых катионов, вступающих в дальнейшее взаимодействие с различными нуклеофилами [2]. Новые возможности в данной области открывает иной подход, основанный на использовании свободных радикалов.

В настоящей работе нами впервые представлена функционализация *N*-замещенных эфиров  $\alpha$ -аминокислот путем их радикального окислительного C–O сочетания с *N*-гидроксиимидами. В ходе данной реакции *N*-гидроксиимиды являются предшественниками соответствующих нитроксильных радикалов, которые в дальнейшем выступают одновременно в качестве окислителя и партнера по C–O сочетанию [3, 4]. Отличительными особенностями процесса являются простота и мягкие условия проведения реакции, а также отсутствие соединений переходных металлов в качестве окислителей или катализаторов.

*Работа ведется при поддержке гранта РНФ 21-13-00205.*

**Литература**

1. Lang, K., Chin, J. W., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9, 4764
2. San Segundo, M., Correa A., *Synthesis*, **2018**, *50*, 2853
3. Tretyakov, E. V., Ovcharenko, V. I.; Terent'ev, A. O., Krylov, I. B., Magdesieva, T. V., Mazhukin, D. G., Gritsan, N. P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, *91* (2), RCR5025
4. Krylov, I. B., Vil', V. A., Terent'ev, A. O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92



**Молекулярные переключатели для липидных мембран на основе индана: УФ-переключение увеличивает количество конформеров**  
**Шендриков В.П.<sup>1,2</sup>, Кот Э.Ф.<sup>2,3</sup>, Минеев К.С.<sup>2</sup>, Алексеева А.С.<sup>2</sup>, Третьякова Д.С.<sup>2</sup>, Болдырев И.А.<sup>2</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

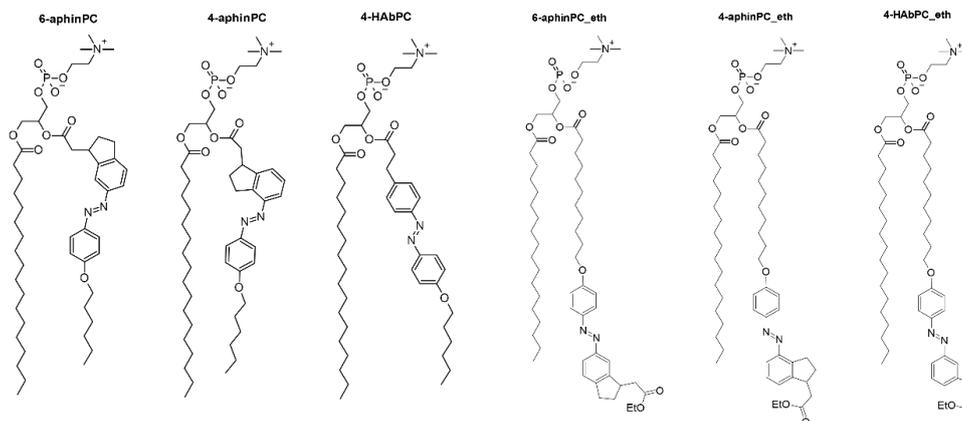
<sup>1</sup>РХТУ им. Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИБХ РАН им. Шемякина и Овчинникова, Москва, Россия

E-mail: [valery.shendrikoff@gmail.com](mailto:valery.shendrikoff@gmail.com)

Молекулярные переключатели — это молекулы, способные обратимо менять свою структуру в ответ на внешнее воздействие. Нагревание или облучение светом производных азобензола (АБ) приводит к цис-/транс-изомеризации двойной N=N связи, сопровождающейся значительным изменением геометрии молекулы, её спектральных и физико-химических свойств. Этот процесс можно использовать для контроля фазового состояния липидной мембраны с превосходным пространственно-временным разрешением. Фотоактивные липиды ранее успешно использовались для воздействия на фазовое состояние гигантских везикул, но необходимость использования высоких концентраций (>30%) ограничивала применимость метода.

Мы предполагаем, что асимметричные переключатели на основе циклоалкилазобензолов должны сильнее нарушать упаковку липидов мембраны в сравнении с широко используемыми симметричными АБ. Расчёты показали, что при их фотоизомеризации резко возрастает число возможных конформаций переключателя (1 → 4), а как следствие – энтропия системы. Значительное изменение площади проекции на плоскость должно усиливать искажающее действие на липидную мембрану. Пользуясь методами квантовой химии, мы отобрали несколько потенциальных кандидатов с пятичленным циклом и синтезировали их фосфатидилхолиновые производные - 4-aphinPC и 6-aphinPC, а также ациклический симметричный аналог - 4-NAbPC. ЯМР-спектры полученных aphin-липидов показывают, что протоны метильных групп холиновой головки магнитно неэквивалентны, при этом высока заселённость гош-конформаций метиленовых звеньев холина, что говорит об искривлении этого фрагмента. Мы предполагаем, что это может быть вызвано образованием внутримолекулярного π-катионного взаимодействия. Квантово-химические расчёты показывают, что оно приводит к значительной (>15 кДж/моль) стабилизации молекулы. Измерение величины изменения площади, приходящейся на липид показало, что транс→цис фотоизомеризация aphin-липидов приводит к меньшему воздействию на мембрану, чем в случае с 4-NAbPC, что довольно неожиданно. Вместе с тем, у aphin-липидов исходный транс-изомер сильнее искажает мембрану, чем таковой у ациклического аналога, что объясняется клиновидной пространственной структурой, вызванной образованием π-катионного взаимодействия. Далее мы синтезировали липиды с более длинными линкерами для подавления взаимодействия: циклопентановые 4-/6-aphinPC\_eth и ациклический 4-NAbPC\_eth.





**Реакции алкилирования элементоорганических бетаинов**  
**Шibaева К.О., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.**

Студент, 2 курс магистратуры

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

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

В литературе представлено несколько методов синтеза четвертичных фосфониевых солей из различных реагентов при различных условиях, однако одной из наиболее интересных методик представляется получение путем алкилирования соответствующих бетаинов, так как механизм протекания данной реакции зависит от строения исходного бетаина.

Целью данной работы было установить влияние гетероатома в алкилируемом бетаине на механизм протекания реакции.

На первом этапе нами была разработана простая методика получения фосфониевых солей путем взаимодействия карбоксилатных фосфобетаинов со спиртами с различными углеводородными фрагментами в качестве алкилирующего агента (при этом R = Me, i-Pr), а также с добавлением небольшого количества соляной кислоты (Схема 1).

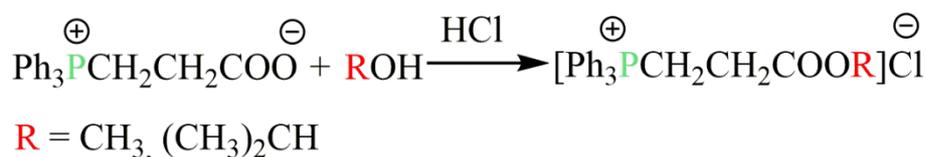


Рис. 1. Реакция алкилирования фосфобетаинов

В продолжение полученных результатов были проведены реакции в аналогичных условиях, но в качестве исходных реагентов были взяты арсенобетаин и аминокислота (Схема 2).

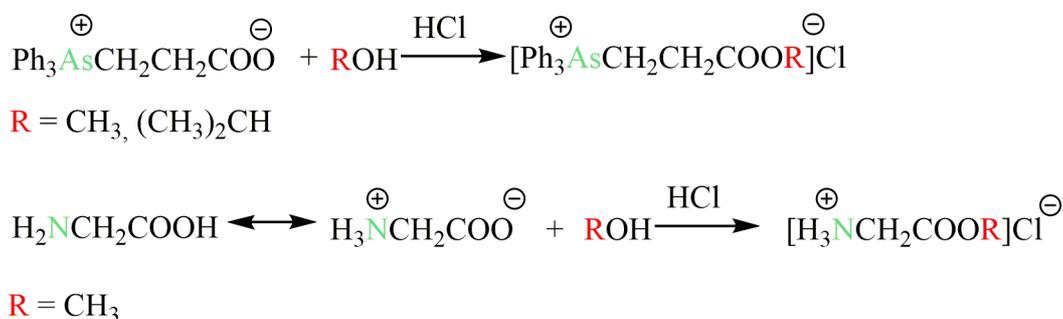


Рис. 2. Реакции алкилирования арсенобетаина и аминокислоты

Полученные соединения были выделены, очищены и описаны с помощью комплекса спектральных методов (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}).

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)



## Дизайн, синтез и компьютерное моделирование киназных ингибиторов DRAK1 и ERK5

*Шкиль Д.О., Иваненков Я.А., Финько А.В., Белоглазкина Е.К.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [shkil\\_dmitriy@mail.ru](mailto:shkil_dmitriy@mail.ru)*

Киназные ингибиторы играют ключевую роль в терапии онкологических заболеваний. С 2012 по 2015 год Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) одобрило 15 малых молекул, действующих как ингибиторы киназ [1]. Известно, что киназные сигнальные пути управляют многими характерными для опухолей процессами, включая пролиферацию, выживание, подвижность клеток, метаболизм, ангиогенез и противодействие противоопухолевому иммунному ответу. Киназы DRAK1 и ERK5 являются многообещающими мишенями для успешной борьбы с опухолевыми заболеваниями [2,3]. При поиске и дизайне киназных ингибиторов успешно применяются различные подходы компьютерного моделирования (молекулярный докинг, фармакофорный поиск и др.).

Цель данной работы – дизайн потенциальных киназных ингибиторов DRAK1 и ERK5, основанный на результатах молекулярного докинга, и последующий синтез соединений.

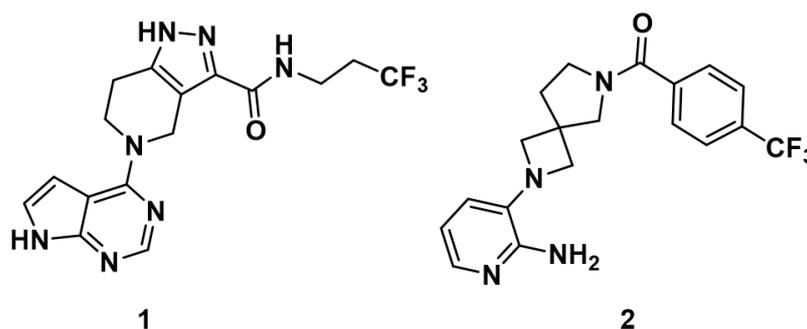


Рис. 1. Синтезированные соединения - потенциальные ингибиторы DRAK1 и ERK5

В нашей работе были смоделированы киназные сайты связывания белков DRAK1 и ERK5, а также предложен дизайн и осуществлен синтез киназных ингибиторов (соединения **1** и **2**). Валидация белковых моделей производилась двумя методами: модель ERK5 отвалидирована по значениям активности молекул из литературных данных с помощью построения зависимости между активностью и скоринг-функцией, модель DRAK1 – с помощью редокинга лигандов из лиганд-белковых комплексов DRAK1 и вычисления RMSD между спрогнозированной конформацией и координатами из данных рентгеноструктурного анализа. Для лигандов **1** и **2** спрогнозированы позы внутри лиганд-белкового комплекса и значения энергий связывания на основании результатов молекулярного докинга. Целевые соединения были получены в 5-6 стадий с применением классических методов и подходов тонкого органического синтеза, все соединения охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа.

### Литература

1. Wu P., Nielsen T.E., Clausen M.H. FDA-approved small-molecule kinase inhibitors // Trends Pharmacol Sci. 2015. Vol. 36, № 7. P. 422–439.
2. Lochhead P.A., Gilley R., Cook S.J. ERK5 and its role in tumour development // Biochem Soc Trans. 2012. Vol. 40, № 1. P. 251–256.
3. Chen A.S. et al. Drak/STK17A Drives Neoplastic Glial Proliferation through Modulation of MRLC Signaling // Cancer Res. 2019. Vol. 79, № 6. P. 1085–1097.



## Оптимизация синтеза модифицированного фосфоротиоатного олигонуклеотида на автоматическом синтезаторе ДНК.

Шляпкикова Е.С.,<sup>1,2</sup> Гудов В.П.,<sup>2</sup> Иванов В.Н.<sup>2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова, факультет биотехнологии, Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «Генериум», Москва, Россия

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

Актуальной проблемой современности в области медицины, лекарственных препаратов и биоинженерии является увеличенная распространённость лечения наследственных заболеваний. Для проведения успешной терапии таких заболеваний как мышечная дистрофия Дюшенна, транстиретиновая семейная амилоидная полинейропатия всё более широко используются препараты на основе антисмысловых олигонуклеотидов [1].

В рамках практической работы была поставлена цель подбора наиболее оптимальных условий проведения синтеза модельного олигонуклеотида твердофазным фосфоамидитным методом с использованием различных реагентов и условий на автоматическом синтезаторе ДНК Oligopilot 100.

Для получения целевого олигонуклеотида с наименьшим количеством критических примесей таких как: n-1, n+1, P=O выполняли оптимизацию синтеза на этапах их получения: активации и конденсации, тионирования, кэппирования.

На образование примеси n-1 существенное влияние оказывает стадия активации и дальнейшая конденсация фосфоамидита с растущей цепью. Для достижения процентного содержания примеси n-1 в исходном материале менее 2 %, были проведены синтезы с применением различных активирующих реагентов: 5-этилтиотетразол, 5-бензилтиотетразол. Для оптимизации синтеза с целью получения примеси P=O менее 5 % на этапе тионирования увеличивали время рециркуляции, а также использовали различные тионирующие реагенты: 3-((N,N-диметиламиноэтилиден)амино)-3Н-1,2,4-дитиазол-5-тион (ДДТТ), бис(фенилацетил)дисульфид (ФАДС), гидрид ксантана [2]. Для достижения примеси n+1 менее 1,5 % была проведена оптимизация процесса на стадии кэппирования с увеличением времени.

По результатам работы был разработан протокол синтеза модифицированного олигонуклеотида с наилучшими качественными и количественными характеристиками.

*Работа выполнена в рамках проекта АО «Генериум».*

### Литература

1. Glazier D.A. Chemical Synthesis and Biological Application of Modified Oligonucleotides / Junzhuo Liao, Brett L. R. ,Xiaolei Li, Ka Yang, C.M. Stevens, Weiping Tang // Bioconjugate Chem. -2020, V.31, - P. 1213–1233.

2. Guzaev A. P. Reactivity of 3Н-1,2,4-dithiazole-3-thiones and 3Н-1,2-dithiole-3- thiones as sulfurizing agents for oligonucleotide synthesis // Tetrahedron Lett.— 2011.— Vol. №52— P. 434—437.



## Раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов первичными аминами в синтезе замещенных пирролидин-2-онов и изоиндолинов

Шорохов В.В.,<sup>1</sup> Лебедев Д.С.,<sup>1,2</sup> Бойченко М.А.,<sup>1</sup> Трушков И.В.,<sup>3</sup> Иванова О.А.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Школа на Юго-Востоке имени маршала В.И. Чуйкова (бывш. МХЛ)

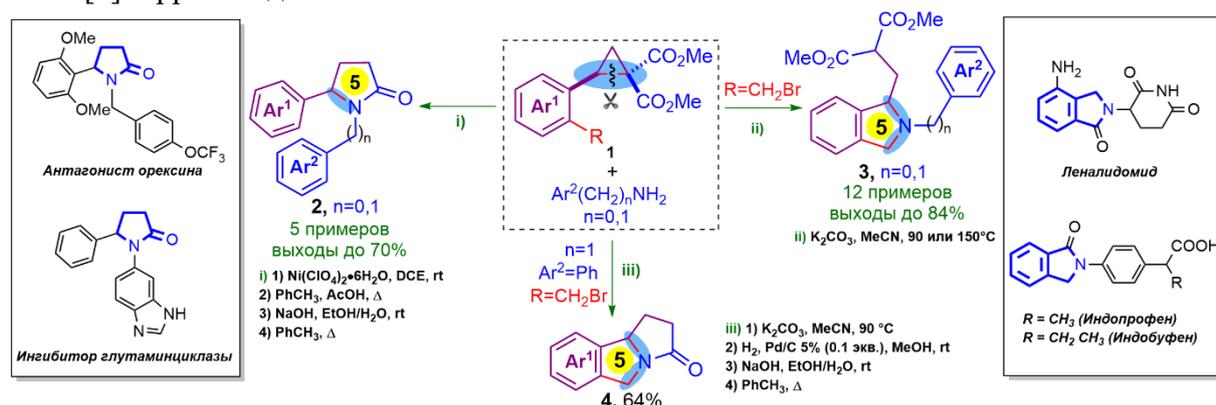
<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [1733192@bk.ru](mailto:1733192@bk.ru)

Реакции раскрытия донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов азотсодержащими нуклеофилами являются важным инструментом в направленном синтезе разнообразных азагетероциклов [1]. Полифункциональные арилзамещенные пирролидин-2-оны **2** и изоиндолины **3** являются особо привлекательными целями для синтеза, поскольку их скелет входит в состав большого числа природных и синтетических биологически активных соединений (Рис.1,2). Целью данной работы являлось изучение реакций раскрытия ДА циклопропанов **1** первичными аминами и разработка на этой основе методов синтеза  $\gamma$ -пирролидонов **2** и изоиндолинов **3**.

Мы предложили простой и эффективный метод синтеза  $\gamma$ -пирролидонов **2** [2], включающий катализируемое перхлоратом никеля раскрытие ДА циклопропанов **1** аминами с последующей лактамизацией  $\gamma$ -аминоэфиров и деалкоксикарбонилированием образующихся продуктов, проводимыми *in situ*. В этом превращении могут участвовать различные замещенные анилины, бензиламины и другие первичные амины, а также широкий спектр ДА циклопропанов, содержащих (гетеро)ароматические или алкенильные донорные группы и различные акцепторные заместители. Для серии полученных пирролидонов были изучены их антимитотические свойства.

На основе домино-реакции с участием ДА циклопропана, содержащего в *орто*-положении ароматического заместителя бромметильную группу, и первичных аминов различного строения (анилинов, бензиламинов, циклоалкиламинов) нами был разработан метод синтеза производных изоиндолина **3** [3]. Показано, что изоиндолин, полученный из бензиламина в условиях гидрогенолиза при комнатной температуре подвергается селективному расщеплению экзоциклической связи N–CH<sub>2</sub>Ar и самопроизвольной лактамизации, последующее деалкоксикарбонилирование приводит к получению бензо[*b*]пирролизидинона **4**.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

1. P. Singh, R. K. Varshnaya, R. Dey, P. Banerjee *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 1447.
2. M. A. Boichenko, A. Yu. Plodukhin, V. V. Shorokhov, D. S. Lebedev, A. V. Filippova, S. S. Zhokhov, E. A. Tarasenko, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov, O. A. Ivanova *Molecules* **2022**, 27, 8468.
3. В. В. Шорохов, Д. С. Лебедев, М. А. Бойченко, С. С. Жохов, И. В. Трушков, О. А. Иванова *Chem. Het. Comp.* **2023**, in press.

## Синтез и исследование магнитных свойств комплекса ацетилацетоната Dy с пиридин-N-оксидом

Штефанец В.П.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 2 курс

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет), физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Федельный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии, Черногоровка, Россия

E-mail: shtefanets.vp@phystech.edu

Дизайн редкоземельных мономолекулярных магнитов (SMM) в последние годы особенно актуален [1] из-за сильной одноионной анизотропии, играющей ключевую роль в проявлении поведения SMM. В монояденых лантаноидных SMM увеличивается вклад QTM в общую релаксацию с понижением температуры [2]. Поэтому разработка подходов для уменьшения QTM релаксации при низкой температуре, по-прежнему остается ключевым вопросом в дизайне SMM на основе редкоземельных металлов.

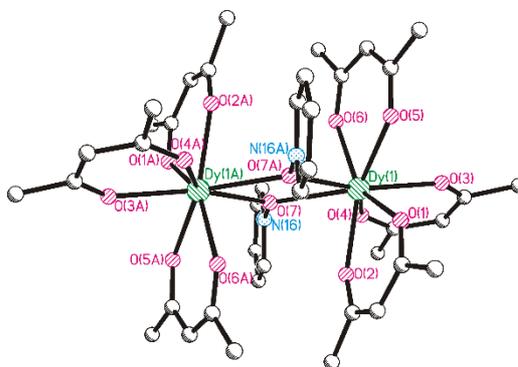


Рисунок 1. Молекулярная структура комплекса **1**. Атомы водорода не показаны для ясности, атомы углерода не обозначены.

В работе сообщается о новом биядерном комплексе  $[\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$  (**1**), исследованным методом РСА (рис.1). Проведены также статические и динамические исследования и *ab initio* расчеты магнитных свойств комплекса **1**. Показано, что при переменном токе комплекс демонстрирует низкочастотный и высокочастотный максимумы. Значения обоих максимумов при температурах  $< 3,5$  К остаются одинаковыми, что свидетельствует о наличии квантового туннелирования. При температурах  $> 3,5$  К оба максимума демонстрируют сдвиг в сторону более высоких частот, что характерно для поведения SMM. Установлено, что зависимости  $\tau$  от  $1/T$  для обоих процессов релаксации носят нелинейный характер, что указывает на наличие квантового туннелирования (QTM) и других механизмов релаксации, наряду с механизмом Орбаха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2020-779).

### Литература

1. Vincent, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*. **2012**, *488*, 357–360.
2. Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Kliatskaya, S.; Ruben M.; Wernsdorfer, W. Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets. *Science*. **2014**, *344*, 1135–1138.

## Бис(алкильные) комплексы РЗЭ с amino-пиридинатным лигандом. Синтез, строение и каталитическая активность в реакции дегидросочетания

Шумский Г.К.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [shumskii.gleb.16@yandex.ru](mailto:shumskii.gleb.16@yandex.ru)

Лигандные системы на основе замещенных amino-пиридинов зарекомендовали себя как эффективное координационное окружение ионов лантаноидов 3+ для синтеза и выделения стабильных алкильных и бис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов. Благодаря тонкой молекулярной настройке функциональных групп и геометрии amino-пиридина можно осуществлять контроль активности и селективности металлоорганического катализатора [1]. В связи с высокой энергией связи металл-азот, данные амидные лиганды оказываются прочно связанными с металлоцентром [2]. Полученные органические производные РЗЭ, стабилизированные разного рода amino-пиридинатными лигандами продемонстрировали высокую активность в различных реакциях превращения, таких как: полимеризация диенов и олефинов [3], гидрофункционализация алкенов и алкинов, дегидросочетание силанов с аренами.

В ходе данной работы были успешно синтезированы новые бис(алкильные) комплексы Y, Lu и Gd, стабилизированные amino-пиридинатным лигандом. Строение данных комплексов было охарактеризовано методом РСА, спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии в случае Gd.

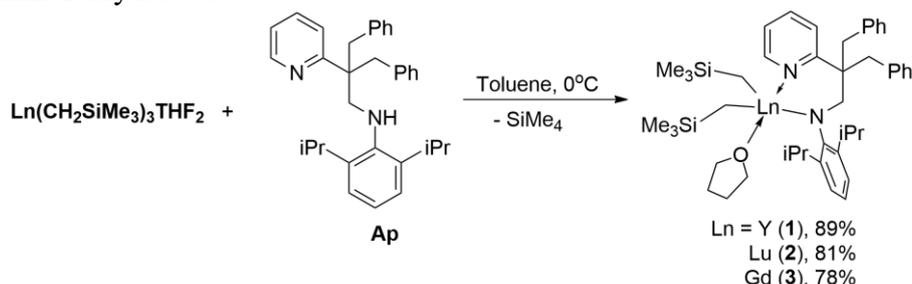


Схема 1. Синтез бис(алкильных) комплексов РЗЭ с amino-пиридинатным лигандом

Полученные комплексы РЗЭ показали себя как эффективные и селективные катализаторы в реакциях дегидросочетания анизолы с первичными и вторичными гидросиланами. Применение катионных алкильных комплексов, генерированных *in situ* по реакциям соединений **1-3** с [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], привело к значительному увеличению выхода реакции.

### Литература

1. Zimmerman M., Anwander R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C σ-Bonds// Chem. Rev. 2010 Vol. 110 P. 6194-6259.
2. Fache F., Schulz E., Tommasino M.L., Lemaire M. Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis// Chem. Rev. 2000 Vol. 100 P. 2159-2232.
3. Nishiura M., Hou Z. Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls// Nat. Chem. 2010 Vol. 2 P. 257-268.

## Двойственная природа нитронил-нитроксильных радикалов, содержащих иодэтинильную группу, в контексте невалентных взаимодействий

Шуриков М.К., Петунин П.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет, ИШХБМТ, Томск, Россия

E-mail: [mks10@tpu.ru](mailto:mks10@tpu.ru)

Невалентные взаимодействия в общем случае представляют собой координацию основания Льюиса на электрондефицитную область электронной оболочки другого атома. Частным случаем невалентного взаимодействия является галогенная связь, селективность и гидрофобность которой определяют ее применение в области супрамолекулярной химии, кристаллическом дизайне, медицине и различных других научно-технических направлениях [1,2].

Помимо вышеуказанных направлений, галогенная связь может найти свое применение в области построения магнитных материалов, в качестве основы которых предлагаются нитронил-нитроксильные радикалы [3].

Нами была обнаружена возможность использования иодэтинильной группы в качестве донора галогенной связи, и таким образом мы смогли наблюдать формирование короткого контакта между атомом иода и атомом кислорода нитронил-нитроксильного радикала. В дальнейшем мы попытались включить иодэтинильную группу непосредственно в структуру радикала, что позволило бы получить молекулу, обладающую двойственной природой, т. е., являющуюся и донором, и акцептором галогенной связи одновременно.

В настоящей работе, нами были получены и охарактеризованы радикалы **1** и **2**, содержащие в своей структуре иодэтинильную группу. В этом случае иод выступает в роли донора галогенной связи и координирует на атом кислорода радикального центра, формируя короткие контакты. Для радикала **1** короткие контакты имеют характеристики  $\angle C-I \cdots O = 168.17(14)^\circ$ ,  $N_c = 0.82$ . Для радикала **2** —  $\angle C-I \cdots O \in [173.38(13)^\circ; 176.77(12)^\circ]$ ,  $N_c \in [0.83; 0,84]$  [4].

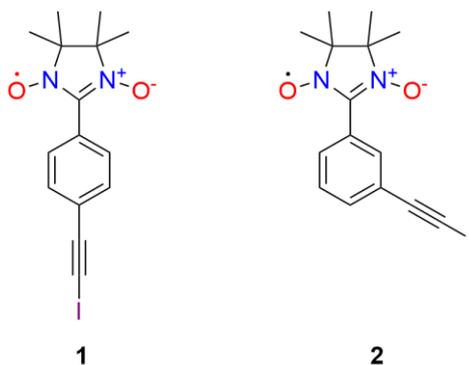


Схема 1. Структуры полученных нитронил-нитроксидных радикалов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ No 22-73-00077  
<https://rscf.ru/project/22-73-00077/>

### Литература

1. Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding I // Topics in Current Chemistry. Vol. 358.
2. Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding II // Topics in Current Chemistry. Vol. 359.
3. Boubekour K. et al. Self-assembly of nitroxide radicals via halogen bonding-directional NO · · I interactions // Tetrahedron Lett. Elsevier Ltd, 2006. Vol. 47, № 8. P. 1249–1252.
4. Bondi A. Van der waals volumes and radii // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society, 1964. Vol. 68, № 3. P. 441–451.

Подходы к синтезу трисахарида, родственного хондроитинсульфатам  
Щербакова Е.Р.<sup>1,2</sup>, Фомицкая П.А.<sup>2</sup>, Сухова Е.В.<sup>2</sup>, Устюжанина Н.Е.<sup>2</sup>, Нифантьев Н.Э.<sup>2</sup>

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
факультет химии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: [liza447447@gmail.com](mailto:liza447447@gmail.com)

Хондроитинсульфаты представляют собой класс гликозаминогликанов, который обнаружен в организме человека и млекопитающих. Эти полисахариды демонстрируют широкий спектр биологической активности, а также оказывают влияние на пролиферацию клеток и онкогенез. В связи с этим синтетические олигосахаридные фрагменты хондроитинсульфатов крайне востребованы в качестве моделей для проведения гликобиологических исследований, направленных на разработку новых лекарственных средств.

Целью данной работы является разработка подходов к синтезу сульфатированных и не сульфатированных по О-4 и О-6 GalNAc фрагментов хондроитинсульфата (Схема 1). Целевые ди-, трисахаридные фрагменты планируется получить в виде β-(3-аминопропилглюкозидов), что позволит конъюгировать их с метками, белками и полимерными носителями с получением препаратов для проведения гликобиологических исследований (Схема 1).

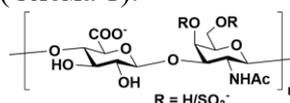


Схема 1. Структурные элементы хондроитинсульфата

Для введения в целевую структуру N-ацетил-галактозамина в качестве предшественника галактозамина был использован 2-азидофенилселенид [1] (Схема 2). В ходе работы были также исследованы активности гликозил-доноров в реакциях гликозилирования.

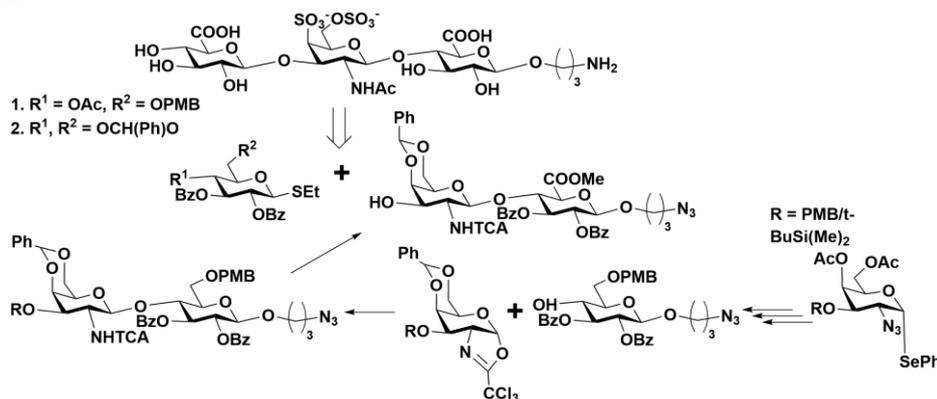


Схема 2. Синтез трисахарида

В результате работы были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ЯМР, масс-спектрометрия) универсальные блоки-предшественники, использование которых позволит получить весь необходимый спектр соединений для биологических испытаний.

### Литература

1. Further Investigation of the 2-Azido-phenylselenylation of Glycals / Polina A. Fomitskaya, Dr. Dmitry A. Argunov, Dr. Yury E. Tsvetkov [et al.] // Eur. J. Org. Chem. 44/2021.

**Синтез новых карбонильных комплексов с тиоэфирными карборанильными лигандами****Эрдели К.Э.<sup>1,2</sup>, Тимофеев С.В.<sup>2</sup>, Агаджанов Х.Р.<sup>1,2</sup>, Супоницкий К.Ю.<sup>2</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата**1 Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия**2 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия**E-mail: [erd.cyrill@gmail.com](mailto:erd.cyrill@gmail.com)*

Металлакарбораны представляют значительный научный интерес из-за их необычного пространственного и электронного строения (трехмерной ароматичности), а также разнообразной реакционной способности. В частности, открытие и исследование таких соединений привело к созданию фундаментальной теории строения кластеров. Следует отметить, что в большинстве описанных в литературе комплексах карборанильные лиганды координированы с атомом металла по  $\pi$ -типу [1,2]. В то время как  $\sigma$ -металлакарборановые комплексы сравнительно мало описаны. В связи с этим синтез  $\sigma$ -комплексов представляется актуальным [3].

Целью данной работы стал синтез и характеристика новых  $\sigma$ -комплексов тиоэфиров клозо-/нидо-карборанов с карбонилем вольфрама, а также изучение зависимости стабильности полученных комплексов от природы карборанильного лиганда с помощью метода DFT.

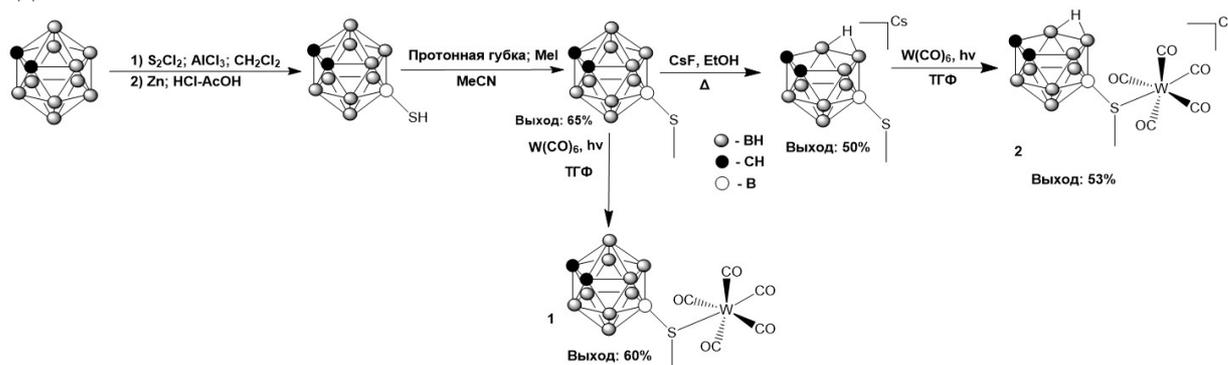


Схема 1. Синтез тиоэфирных лигандов и комплексов на их основе

Были синтезированы новые  $\sigma$ -комплексы тиоэфиров клозо-/нидо-карборанов с карбонилем вольфрама. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{11}\text{B}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  – спектроскопии, ИК-спектроскопии. Строение комплекса 1 подтверждено данными РСА. Проведённые квантово-химические расчёты с использованием теории функционала плотности показали, что ранее предполагавшаяся разница в распределении электронной плотности в клозо- и нидо- лигандах незначительна и разница в устойчивости комплексов объясняется, вероятно, не термодинамическими, а кинетическими причинами.

**Литература**

1. Sivaev I.B., Bregadze V.I. Chemistry of cobalt bis(dicarbollides). A review // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1999. Vol. 64, № 5. P. 783–805.
2. Tyurin A.P. et al. Synthesis and characterization of mixed-ligand ferracarboranes. Direct metalation of the nido-carborane [nido-7,8-C2B9H 12]- mono-anion with 14-e [Ph2P(CH 2)nPPh2]FeCl2 (n = 2, 3) // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 747. P. 148–154.
3. Timofeev S. V. et al. Synthesis of rhodacarboranes containing  $\sigma$ - and  $\pi$ -carboranyl ligands in one molecule // J. Organomet. Chem. Elsevier B.V, 2018. Vol. 867. P. 342–346.

## Бензо[*b*][1,6]нафтридины как потенциальные скаффолды для ингибирования МАО

Юрина Е.С., Тумасов В.Н., Раеси Г.Р., Куликова Л.Н.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и  
естественных наук, Москва, Россия

E-mail: [teri.22@mail.ru](mailto:teri.22@mail.ru)

Интерес к бензо[*b*][1,6]нафтридинам **1** вызван их высокой биологической активностью. Последние исследования показали, что введение фенилэтинильного фрагмента приводит к значительному увеличению их ингибирующей способности в отношении МАО [1].

1-фенилэтинилзамещенные бензо[*b*][1,6]нафтридины **2** были получены из соответствующих бензонафтридинов **1** под действием DIAD в присутствии солей меди и замещенных фенилацетиленов (схема 1). Стоит отметить, что 1-винилзамещенные бензонафтридины **3**, образующиеся в результате перегруппировки по Стивенсу, практически не проявили биологическую активность.

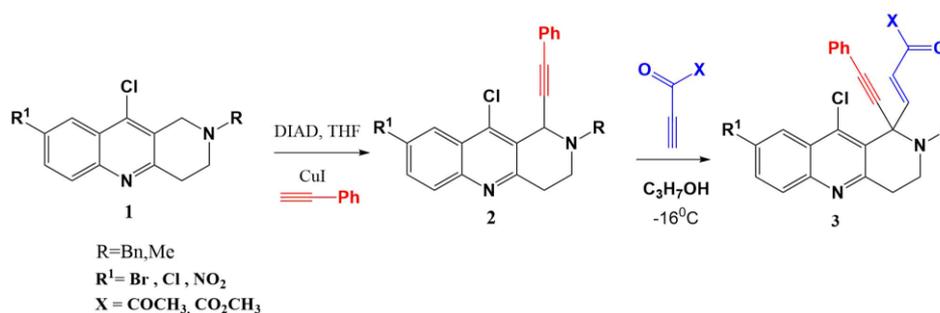


Схема 1. Синтез 1-замещенных бензо[*b*][1,6]нафтридинов

Оценка биологической активности тетрагидробензонафтридинов была проведена *in vitro*, путем лабораторного тестирования ингибирующей способности соединений относительно ферментов: бутирилхолинэстеразы, моноаминоксидаз А и Б. Также была исследована ингибирующая способность агрегации β-амилоида. Активность молекул к этим биологическим мишеням позволяет прогнозировать потенциальную эффективность в лечении болезни Альцгеймера. Наибольшую активность полученные соединения проявили к МАО-Б. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Соединение	Концентрация полумаксимального ингибирования (мкМ)	Агрегация β-амилоида			
2	Ph	БХЭ	МАО-А	МАО-Б	% ингиб.
a	H	11±1	24±8	28±1	10±4
b	4-OMe	-	24±9	42±6	23±6
c	4-OCF <sub>3</sub>	-	20±1	14.3 ± 0.9	17±6
d	4-F	26±1	39±3	1.35 ± 0.07	39±5
e	4-Cl	12±2	38±4	8.65 ± 1.01	44±5
f	3-OMe	-	49±2	7.09 ± 0.07	26±6
3	-	13±1	39±1	42±10	26±6

### Литература

1. Kulikova L.N., Raesi G.R., Levickaya D.D., Purgatorio R., La Spada G., Catto M., Altomare C.D., Voskressensky L.G. Synthesis of novel benzo[*b*][1,6]naphthyridine derivatives and investigation of the potential thereof as scaffolds of MAO inhibitors // Mol. 2022. Vol 27. P. 1662.

## Изучение спектрально-люминесцентного отклика производных 1,8-нафталимида в свободном виде и в составе конъюгатов с PLGA

Юрьев Д. Ю., Белякина П. С., Хамдун Н., Ткаченко С. В., Ощепков М. С.

Аспирант, 1 год обучения

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

E-mail: [DanilYuriev35@yandex.ru](mailto:DanilYuriev35@yandex.ru)

Разработка и получение новых флуоресцентных маркеров представляют актуальные задачи современной органической химии. Метод введения флуоресцентных меток с каждым годом всё активнее применяется в медицине, фармакологии и биологии, так как позволяет получать информацию об исследуемом материале без инвазивного воздействия. Наиболее перспективным направлением реализации этого подхода является ковалентное введение флуоресцентного маркера непосредственно в структуру полимера, используемого для создания наночастиц. Такие системы могут быть использованы для доставки действующих веществ в органы-мишени, что позволит изучать распределение наночастиц в тканях в режиме реального времени.

В рамках представленной работы были исследованы спектрально-люминесцентные свойства производных 1,8-нафталимида **1a-d** и **2a-d** (рис. 1) в свободном виде, а также в составе конъюгатов с PLGA и соответствующих наночастиц.

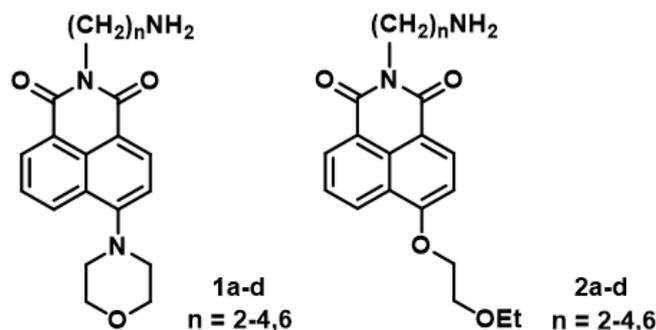


Рис. 1. Структурные формулы производных 1,8-нафталимида, использованных для ковалентной модификации PLGA

В работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства маркеров **1a-d** и **2a-d**, флуоресцирующих в синей и зелёной областях спектра и имеющих различную длину спейсера между терминальной аминогруппой и нафталиimidным ядром. С помощью спектрофотометрических и спектрофлуориметрических методов анализа показано, что оптические свойства флуорофоров **1a-d** и **2a-d** сохраняются в составе полимеров и наночастиц.

Наилучшие спектральные свойства проявили наночастицы, полученные из конъюгатов PLGA-**1d**, PLGA-**2a** и PLGA-**2d**, обладающие наибольшей яркостью. Кроме того, яркость полученных на основе новых флуорофоров наночастиц оказалась на 1-2 порядка выше значений яркости частиц, часто используемых для функционализации PLGA в исследовательских лабораториях с применением стандартных флуорофоров (например, цианиновых).

Таким образом, полученные в работе из ковалентно модифицированного производными 1,8-нафталимида PLGA наночастицы не уступают по своим спектрально-люминесцентным свойствам известным аналогам и являются перспективным инструментом для решения широкого ряда задач флуоресцентной визуализации и адресной доставки лекарственных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

## Синтез и крашение металлокомплексными азосоединениями на основе тиазолидин-4-она

Янбарисова Я.Ф.,<sup>1</sup> Полянская Н.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

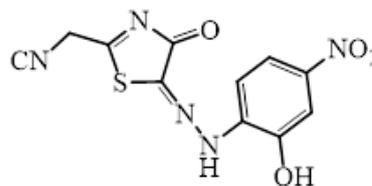
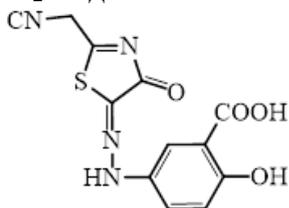
<sup>1</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: yuanbarisova@mail.ru

Комплексные соединения на основе азопроизводных тиазолидин-4-она вызывают практический интерес в качестве красителей для синтетических волокон. Гетероцикл тиазолидинона взаимодействует со многими катионами металлов, образуя интенсивно окрашенные комплексные соединения [1].

С целью изучения процесса крашения были проведены реакции азосочетания. Два продукта HL<sub>1</sub> и HL<sub>2</sub> выделились в качестве коричневых порошков.



При добавлении растворов солей некоторых d-металлов к этанольным растворам HL<sub>1</sub> и HL<sub>2</sub> наблюдаются гипсохромное смещение длинноволновых полос электронных спектров (рис. 1 и 2).

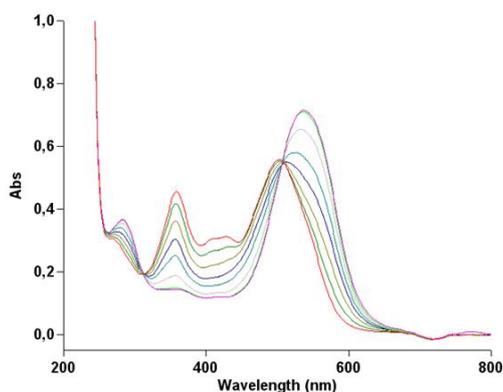


Рис. 1. Титрование HL2 раствором NiCl<sub>2</sub> C=10<sup>-3</sup> моль/л

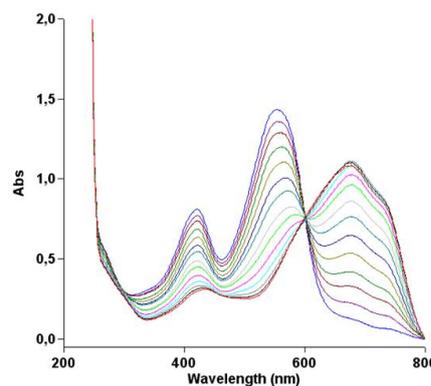


Рис. 2. Титрование HL3 раствором CdCl<sub>2</sub> C=10<sup>-3</sup> моль/л

Анализ кривых насыщения полученных при титровании и вычисленные логарифмы констант образования комплексов свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости комплексов в растворах.

Для исследования колористических свойств синтезированных соединений проводили крашения образцов обесцвеченных волос из этанольных растворов в присутствии солей металлов (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). Тест пряжи имели широкий спектр цветов: от светло-розового, до зеленого и аквамаринного.

### Литература

1. Nirwan S., Chahal V., Kakkar R. Thiazolidinones: Synthesis, reactivity, and their biological applications //Journal of Heterocyclic Chemistry. 2019. Vol. 56. №. 4. P. 1239-1253.

## Synthesis and photophysical properties of substituted aryl bis(imino)acenaphthene zinc complexes

Mikhaylenko V.S.<sup>1,2</sup>, Grudova M.V.<sup>2</sup>, Prima D.O.<sup>2</sup>, Ananikov V.P.<sup>2</sup>

Student, 1<sup>st</sup> year of specialist degree

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: [mikhaylenkovs@gmail.com](mailto:mikhaylenkovs@gmail.com)

Chemistry of substituted aryl bis(imino)acenaphthene (BIAN) zinc complexes is actively expanding during two last decades because of wide application of such compounds in various fields of industry and catalysis such as OLED and photovoltaic devices, polymerization catalysts and transformation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates [1-3]. Due to simplicity of synthetic procedures of substituted Zn/BIAN complexes and its high tolerance to different functional groups their photophysical and catalytic properties could be tuned easily [1]. Here we present the synthesis of Zn/BIAN complexes with different substituents with 40-60% yields (up to 90% in some cases, figure 1).

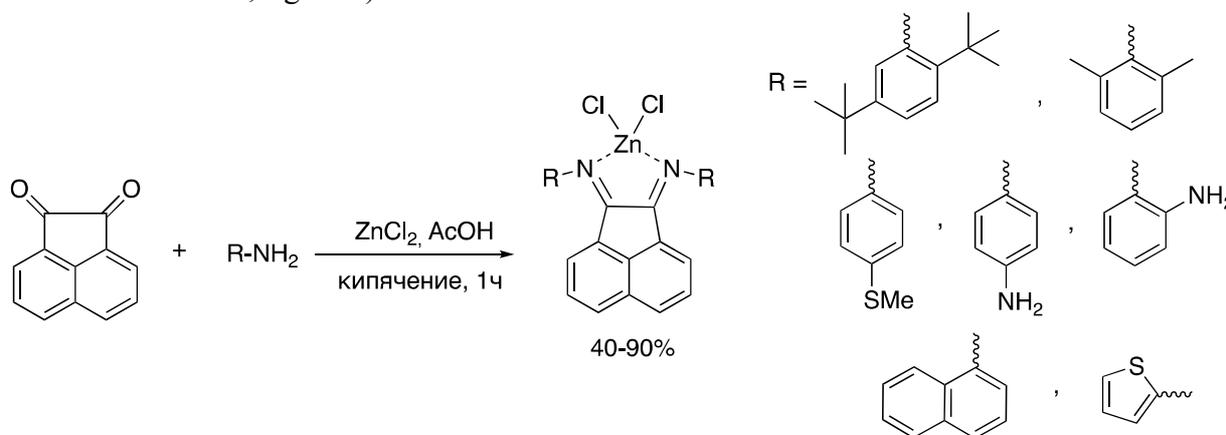


Fig. 1. General procedure for synthesis aryl bis(imino)acenaphthene (BIAN) zinc complexes.

Besides new class of substituted Zn/BIAN complexes was based on containing two free amino-groups anilines was produced. Besides, two different pathways for these reactions for are possible. What is more important, the structure of major product could be controlled by changing the ratio of amine:acenapthequinone.

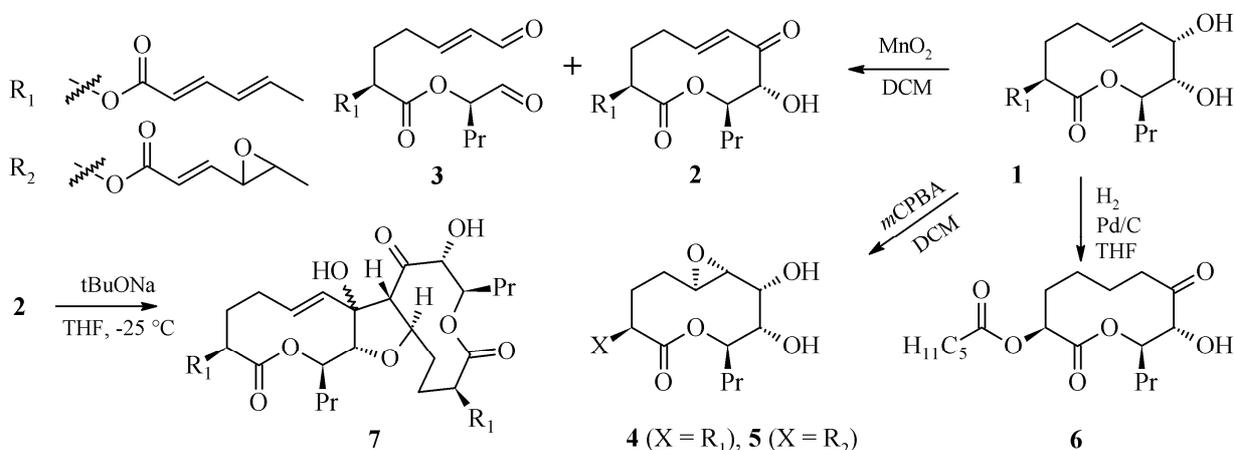
These substances demonstrate promising class of novel photoluminescent materials, which properties could be quickly modulated by different solvents addition (DMSO, DCM, water). Besides, the colors of isolated Zn/BIAN complexes in solid state under UV irradiation (385 nm) and in unexcited state were extremely different.

### References

1. Evans D. A., Lee L. M., Vargas-Baca I., Cowley A. H., Photophysical Tuning of the Aggregation Induced Emission of a Series of para-Substituted Aryl Bis(imino)acenaphthene Zinc Complexes // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 11984-11996.
2. Zakrzewska M. E., André P. J. L., Gomes C. S. B., Nunes A. V. M., Rosa V., Zinc complexes bearing BIAN ligands as efficient catalysts for the formation of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides // New J Chem 2023. Advance article.
3. Wang X., Tong R., Facile Tandem Copolymerization of O-Carboxyanhydrides and Epoxides to Synthesize Functionalized Poly(ester-b-carbonates) // J Am Chem Soc. 2022. Vol. 144. P. 20687-20698.

**New chemical transformations of pinolidoxin and the origin of its artifacts****Radiupov V.E.,<sup>1</sup> Slukin A.P.,<sup>1</sup> Fedorov A.N.,<sup>2</sup> Dalinova A.A.<sup>2</sup>***Student, 4 course of Bachelor's degree*<sup>1</sup>*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design,  
St. Petersburg, Russia*<sup>2</sup>*All-Russian institute of plant protection, St. Petersburg - Pushkin, Russia  
e-mail: [vradyupov@mail.ru](mailto:vradyupov@mail.ru)*

The ten-membered lactones (nonenolides) represent significant potential as models for the development of pesticides with low-toxic activity for non-target organisms. Pinolidoxin **1**, first isolated from *Ascochyta pinodes*, is a representative of this extensive class due to its substantial phytotoxic activity [1]. In our study **1** was biotechnologically obtained from pea's pathogen *Didymella sp.* Further chemical modification of **1** allows to obtain semi-synthetic derivatives as potential herbicides with mechanisms of action different from those of commonly used agrochemicals. Although there are several derivatives of **1** being published up to date chemical stability and reactivity of these type substances were not investigated. During the search for new phytotoxic derivatives of pinolidoxin **1** its unusual chemical behavior was discovered and described in our work.



Scheme 1. Chemical modification of pinolidoxin

The oxidation of compound **1** using  $\text{MnO}_2$  gives C7-oxidized alpha-ketol **2** alongside with dialdehyde **3** formed by C7-C8 cleavage with the yield ratios of 35 and 44% respectively. The epoxidation **1** with *m*-CPBA involves two regions: lactone cycle and sorbic acid residue of the molecule. The major 5,6-epoxide **4** was isolated in 56% yield. It is noteworthy that ring epoxidation gives only 5R,6R diastereomers (NMR NOESY confirmed). Hence previously reported absolute configuration of substance **4** isolated from *A. pinodes* and *P. bellidis* should be revised [1-2]. Furthermore, compounds **2** and **4** appeared to be the products of pinolidoxin **1** autoxidation (HPLC-MS confirmed) thus previously reported epoxide **4** suspected to be an artifact rather than compound of natural origin. Hydrogenation of **1** in a presence of Pd/C occurs with allylic alcohol moiety transposition into the saturated ketone **6**. Interestingly, under sodium tert-butoxide compound **2** undergoes dimerization through Baylis-Hillman type reaction into dimer **7** with 62 % yield. Structures and composition of derivatives **2-7** was confirmed by spectral methods (1D/2D NMR and ESI-MS).

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 22-16-00038).*

**References**

1. Evidente A., Capasso R., Abouzeid M.A. et al. Pinolidoxin, a phytotoxic nonenolide from *Ascochyta pinodes* // *Phytochemistry*. 1993. Vol. 34. №. 4. P. 999–1003.
2. Wang W.X., Zheng M.-J., Li J. et al. Cytotoxic polyketides from endophytic fungus *Phoma bellidis* harbored in *Tricyrtis maculate* // *Phytochemistry Letters*. 2019. Vol. 29. P. 41–46.



**Determination of binding sites of small carboxylic derivatives to GABA<sub>A</sub> receptor****Sahradyan M.G., Hunanyan L.S., Grigoryan A.M.***Student**Russian-Armenian University (RAU), Institute of Biomedicine and Pharmacy, Yerevan, RA**E-mail: [sahradyanmane@mail.ru](mailto:sahradyanmane@mail.ru)*

Strained carbocyclic molecules have proven to be very useful synthetic tools in recent decades. In this class of compounds, cyclopropane and cyclobutane derivatives are by far the most studied and versatile organic molecules. Due to their inherent ring deformation, selective modification of their structures can be strategically used in organic synthesis. They can be used as biologically active substances.

A common method for the synthesis of cyclopropanes is the addition of carbenes or their equivalents to alkenes. Organocatalytic reactions and metal-catalyzed reactions of intermolecular cyclopropanation make it possible to obtain discrete three-membered ring systems with high diastereo- and enantioselectivity in laboratory syntheses. The ATR (radical atom transfer) reaction methodology catalyzed by transition metals is applied in multi-step methods to prepare carbocycles or heterocycles. Active catalysts for cyclization are obtained mainly from complexes of Ru, Fe, Cu. The most popular are Cu, Ru. Copper complexes are cheaper and more accessible. The following compounds have been synthesized: Cl-permethrin, Cl-permethric acid, Cyclobutane carboxylic acid, Cyclobutane-piperidine amide, Cyclobutane amide.

Also it is important to note that Gamma-aminobutyric acid (GABA) is a neurotransmitter, a chemical messenger in our brain. It slows down our brain activity by blocking synaptic transmission in the human brain. GABA is known for producing a calming effect. It's thought to play a major role in controlling nerve cell hyperactivity associated with anxiety, stress and fear.

As it is known the receptors of  $\gamma$ -aminobutyric acid type A (GABAA) are the main mediators of rapid inhibitory synaptic transmission in the human brain. Decreased GABA activity may contribute to: hyperactive neurological disorders such as insomnia, anxiety, and epilepsy.

That is why the study of these receptors is important both in medicine and pharmacology.

Preliminary results of our investigation indicate that all compounds under study can interact with GABAA receptors at different binding sites with different spatial arrangement of ligands (binding sites: 3-in-domain, 1 out-domain, 1 transmembrane domain with the formation of a pocket in the channel cavity). Chlorpermethrin, cyclobutane, piperidinamide - interact only on alkyl radicals, with the formation of hydrophobic interactions.

Moreover, we are planning to study *in vitro* the activity of these compounds, as bioactive compounds, their neuro inhibitory action with the potential for medical use in neurological disorders associated with GABA metabolism and reception.





## ПОДСЕКЦИЯ

---

# РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- получение, выделение и применение радионуклидов,
- поведение радионуклидов в окружающей среде,
- использование метода радиоактивных индикаторов в научных исследованиях,
- получение и использование меченых соединений.

### Жюри:

Бадун Геннадий Александрович, *к.х.н., доц. (председатель)*

Чернышева Мария Григорьевна, *д.х.н., доц. (секретарь)*

Власова Ирина Энгельсовна, *к.х.н., с.н.с.*

Гопин Александр Викторович, *к.х.н., с.н.с.*

Кузьменкова Наталья Викторовна, *к.г.н., в.н.с.*

Ларенков Антон Алексеевич, *к.х.н., и.о. зав. отделом (Лаборатория технологии и методов контроля радиофармпрепаратов, ФГБУ ГНЦ ФМБЦ имени А. И. Бурназяна)*

Матвеев Пётр Игоревич, *к.х.н., доц.*

Панкратов Денис Александрович, *к.х.н., в.н.с.*

Петров Владимир Геннадьевич, *к.х.н., доц.*

Северин Александр Валерьевич, *к.х.н., доц.*

Смирнова Анастасия Андреевна, *к.х.н., лаборант*

Рожкова Александра Константиновна, *к.х.н., уч. мастер*





## Изучение кинетики экстракции европия триамилфосфиноксидом методом ИК НПВО

Александров Т.С., Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Горбунов П.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st077084@student.spbu.ru](mailto:st077084@student.spbu.ru)

Использование экстракционных методов разделения и концентрирования редкоземельных элементов и радионуклидов являются в настоящее время крайне востребованным. Эффективное разделение радионуклидов необходимо для совершенствования технологии переработки отработавшего ядерного топлива и фракционирования высокоактивных отходов. Метод экстракции является одним из самых эффективных и экспрессных методов разделения и концентрирования. Одной из важнейших характеристик экстракции является её скорость.

Цель данной работы – разработать методику изучения кинетики экстракции методом инфракрасной спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК НПВО) и изучить кинетику экстракции европия триамилфосфиноксидом (ТАФО). Показано, что метод ИК НПВО позволяет изучать кинетику процесса экстракции с использованием малых объемов исследуемых растворов (10 мкл). При этом полученная константа скорости экстракции ( $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) хорошо сходится с данными для схожей системы, триоктилфосфиноксид –  $\text{Nd}^{3+}$ , кинетика которой изучена с помощью ячейки Льюиса [1] (константа скорости экстракции  $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Также разработанная методика позволяет изучать кинетику диффузии сольватов в органической фазе.

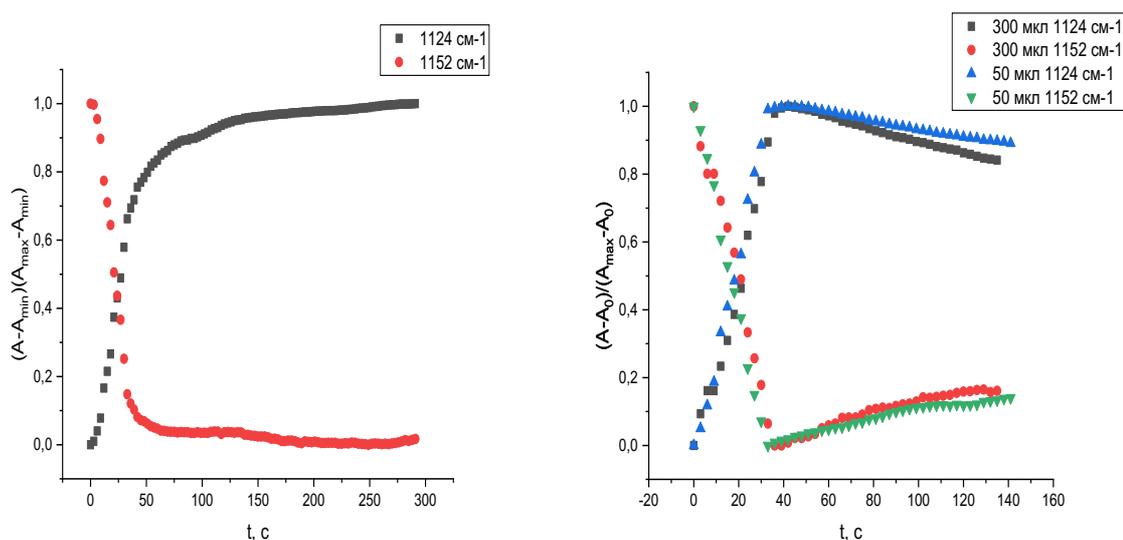


Рис. 1. **А** Кинетическая кривая, построенная для серии ИК спектров в ходе экстракции  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  раствором ТАФО при объемах 10 мкл (полоса на  $1152 \text{ см}^{-1}$  отвечает за валентные колебания свободных молекул ТАФО, полоса на  $1124 \text{ см}^{-1}$  отвечает за валентные колебания сольватов ТАФО с ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ); **В** Кинетические кривые, построенные для серии ИК спектров в ходе диффузии сольватов ТАФО с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  в растворе ТАФО разного объема

Выражаю свою благодарность Смирнову И.В., исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-13-00143.

### Литература

1. El-Hefny N.E. Kinetics and mechanism of extraction and stripping of neodymium using a Lewis cell // Chem. Eng. Process. 2007. Vol. 46, N. 7, P. 623-629.



**Влияние гамма-излучения на гидролиз лигнина****Алешкевич-Суслов Я.В.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [aleshkevichyan@yandex.ru](mailto:aleshkevichyan@yandex.ru)

Для достижения целей устойчивого развития необходимо находить новые способы использования биомассы как сырья для производства энергии и химических веществ. Весьма перспективен поиск путей квалифицированного использования лигнина – компонента древесины, который является отходом производства бумаги [1]. В литературе изучено влияние щелочного гидролиза [2] и электронного облучения [3] для получения фенольных мономеров из лигнина, но не изучено совместное влияние гамма-излучения и щелочного гидролиза.

В нашей работе мы исследовали влияние  $\gamma$ -облучения на гидролиз лигнина в водно-спиртовых растворах (20 об.% EtOH): образцы 1 и 2 – 0.5 г лигнина на 10 мл раствора; 3 и 4 – 0.5 г лигнина на 10 мл щелочного раствора (0.09 М КОН); 5 и 6 – 6 г лигнина на 17 мл нейтрального раствора; 7 и 8 – 6 г лигнина на 17 мл щелочного раствора (0.09 М КОН); в каждой паре первый образец с облучением, второй без него. Образец 0 является необработанным лигнином. Мы предполагали, что облучение увеличит выход фенольных мономеров после гидролиза, сузит профиль получаемых веществ и повысит сорбционную ёмкость непрореагировавшего лигнина по отношению к иттрию.

Методом ИК-спектроскопии показано, что после обработки в растворах содержатся ароматические соединения с C=O, C-O-C и COO группами. Интенсивность полос выше для образцов, содержащих КОН, и для облучённых образцов. Таким образом, облучение и добавление щелочи приводят к повышению степени гидролиза лигнина с получением водорастворимых мономеров и олигомеров.

Изотермы адсорбции катиона иттрия из растворов, меченных  $^{90}\text{Y}$ , приведенные на рис. 1, показывают, что обработка щёлочью заметно повысила сорбционную ёмкость лигнина. Однако воздействие  $\gamma$ -излучением приводит к небольшому ее снижению.

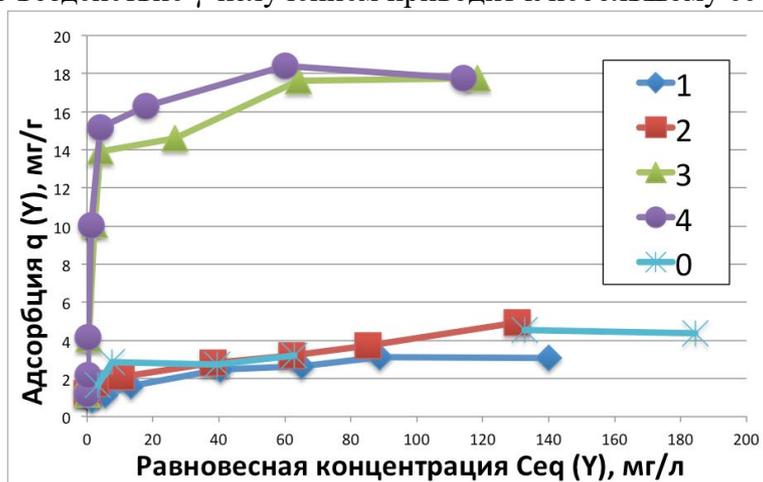


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $\text{Y}^{3+}$  на образцах лигнина, обработанных разными способами.

**Литература**

1. Локтева Е.С. Методы реализации процессов «зелёной» химии, М.: Триумф, 2021 ISBN 978-5-93673-315-4
2. Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2012. Vol. 87 P. 1593-1599 doi:10.1002/jctb.3799
3. Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. Electron-beam mediated dry distillation of lignin // High Energy Chem. 2007. Vol. 41 No. 6, pp. 470-472 doi: 10.1134/S001814390706015X



**Экстракция цезия каликс[6]аренами из щелочных сред**  
**Бабитова Е.С., Горбунов П.Е., Юмагуен А.З., Бречалов А.А.**

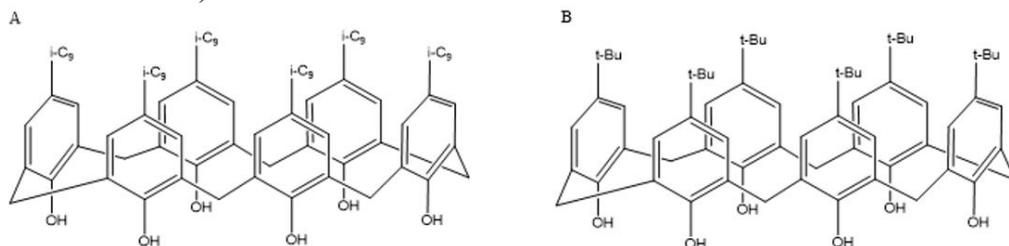
Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [st064214@student.spbu.ru](mailto:st064214@student.spbu.ru)

В настоящее время во всем мире накоплено большое количество жидких высокоактивных отходов (ВАО), в связи с чем их переработка является актуальной задачей в современной радиохимической промышленности. Основной объем жидких ВАО составляют азотнокислые рафинаты, однако, переработка щелочных ВАО затруднена наличием большого количества нерастворимых соединений нерадиоактивных элементов, из-за чего их фракционирование является сложной задачей.

На данный момент на ПО «Маяк» уже накоплено свыше 18000 м<sup>3</sup> щелочных отходов, основная радиоактивность которых обуславливается наличием цезия-137 и трансурановых элементов. В РХТУ им. Д. И. Менделеева разрабатывается КАРБЭКС-процесс переработки ОЯТ, щелочной рафинат которого предложено перерабатывать путем экстракционного фракционирования с помощью каликсаренов, однако механизм экстракции цезия практически не изучен [1].

Каликсарены – макроциклические полифенольные соединения, преимуществом которых является устойчивость к радиолитическому распаду и дешевизна [2]. В данной работе исследована экстракция цезия п-изононилкаликс[6]ареном в тетрахлорэтилене в сравнении с менее растворимым п-трет-бутилкаликс[6]ареном (рис. 1): построены изотермы экстракции, зависимость коэффициента распределения от pH, определен состав экстрагируемых сольватов – на один металл приходится один лиганд. Была построена кинетическая кривая экстракции, полученная методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО): в микроячейке, помещенной на алмаз НПВО-приставки, приводились в контакт по 10 мкл органической и водной фазы, и в процессе экстракции изменялось соотношение интенсивностей полос поглощения (1466 см<sup>-1</sup> и 1485 см<sup>-1</sup>).

Рис. 1. **А** п-изононилкаликс[6]арен; **В** п-трет-бутилкаликс[6]арен

Выражаем благодарность Смирнову И. В. и Караван М. Д., а также Научному парку СПбГУ за внесенный вклад в работу.

**Литература**

1. Smirnov I. V., Karavan M. D., Istomina N. M., Kozlov P. V., Voroshilov Y. A. Hydroxycalix[6]arenes with p-isononyl substituents for alkaline HLW processing // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 26. P. 675-681.
2. Calixarenes: an Introduction. Monographs in Supramolecular Chemistry. / ed. Gutsche C. D., FL: Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.



**Керамические матрицы на основе природных глин  
для иммобилизации радиоактивных отходов, образующихся при переработке  
отработавшего ядерного топлива жидкосолевого реактора-сжигателя**

**Басова А.А.<sup>1</sup>, Гербер Е.А.<sup>1</sup>, Неволин Ю.М.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*  
E-mail: [anna.basova@chemistry.msu.ru](mailto:anna.basova@chemistry.msu.ru)

Жидкосолевые реакторы разрабатываются с целью «дожигания» долгоживущих радионуклидов-компонентов отработавшего ядерного топлива. Рабочим телом в таких реакторах является расплав солей. В частности, рассматриваются два основных варианта эвтектических смесей солей: FLiNaK (фториды литий, натрия, калия) и FLiBe (фториды лития и бериллия). Расплав солей необходимо периодически очищать от продуктов деления и активации (щелочноземельные металлы, цезий, редкоземельные и благородные металлы и др.). В настоящее время нет простых и надежных технологий иммобилизации (т.е. перевода в устойчивую на протяжении сотен лет форму) радиоактивных отходов, представляющих собой смесь фторидов продуктов деления.

В данной работе были синтезированы образцы, представляющие собой эвтектическую смесь FLiNaK с имитаторами высокоактивных отходов (5, 10, 15, 20, 25, 30 масс.%) и бентонита природного неочищенного. Образцы в виде таблеток отжигали при различных температурах (700–1000 °С). Для определения фазового состава продуктов использовался метод порошковой рентгеновской дифракции. Образцы были исследованы в двух режимах: *ex-situ* (дифрактограммы регистрировались для отожженных и затем охлажденных до комнатной температуры образцов) и *in-situ* (нагрев происходил непосредственно в специальной печи дифрактометра, при достижении определенных значений температуры происходила регистрация дифрактограммы, максимальная температура нагрева составила 1000 °С). Для большинства соединений основными фазами являются диоксид кремния и алюмосиликаты щелочных металлов, магния и кальция. Однако при увеличении массовой доли фторидов в образце обнаружены фазы, содержащие РЗЭ. Наличие дифракционного максимума при значении  $2\theta = 9$ , обусловлено наличием фазы  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ , также такие максимумы наблюдаются при замещении фторид-аниона на гидроксогруппу, или при замещении катиона калия на катион цезия. Элементный состав образцов и распределение элементов в них было установлено при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Было обнаружено, что области с наибольшей концентрацией фтора совпадают с областями с наибольшей концентрацией кальция и магния, что позволяет предположить, что эти элементы связываются преимущественно с фтором в виде фторидов или других фторсодержащих фаз. Исследование процессов, протекающих при нагревании, было выполнено с помощью термогравиметрии (ТГ) с масс-спектрометрией выделяющихся газообразных компонентов. Результаты ТГ показали, что основные превращения завершаются при температурах выше 700 °С, что совпадает с данными *in situ* РФА с нагревом. При температурах около 100 °С происходит выделение абсорбированной воды. Процесс потери конституционной воды завершается в интервале температур 500–600 °С. Кроме того, в диапазоне температур 400–600 °С происходит разложение карбонатов, находящихся в глине, что сопровождается выделением углекислого газа. Выделение фтороводорода происходит в диапазоне температур 700–1000 °С, о чем свидетельствует рост компонента масс-спектра с  $m/z = 19$ . Это согласуется с данными элементного анализа (РФА), согласно которому в отожженных образцах доля фтора снижается, что, по всей видимости, обусловлено выделением фтороводорода.





## Влияние прокаленного доломита на свойства магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов

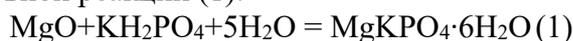
Белова К.Ю., Куликова С.А.

Младший научный сотрудник

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

E-mail: [ksysha\\_3350@mail.ru](mailto:ksysha_3350@mail.ru)

В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением радиоактивные отходы (РАО) рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. К перспективным материалам для иммобилизации РАО относят магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  - синтетический аналог природного минерала К-струвит [1], получаемую при комнатной температуре в результате кислотно-основной реакции (1):



Цель данного исследования заключалась в оценке возможности использования доломита ( $MgCa(CO_3)_2$ ) в качестве источника необходимого связующего реагента реакции (1) – оксида магния ( $MgO$ ) – для синтеза МКФ матрицы.

Синтезированы образцы МКФ матрицы с использованием прокаленного доломита, в том числе при иммобилизации концентрированных водных растворов нитратов цезия и лантана. Образцы готовили при следующем массовом соотношении:  $MgO$  (содержание в прокаленном порошке доломита):  $H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$ . Для снижения скорости реакции (1) в исходную смесь вносили борную кислоту из расчета ее содержания в компаунде  $1.4 \pm 0.1$  масс.%. Порошок доломита прокачивали для получения  $MgO$  и  $CaCO_3$  (кальцит) при  $720^\circ C$  в течение 1.5 ч [2] и для получения  $MgO$  и  $CaO$  при  $750^\circ C$  в течение 28 ч.

Изучен фазовый состав, структура, пористость, прочность на сжатие и гидролитическая устойчивость (в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003) образцов МКФ матрицы. Установлено, что МКФ матрица целевого состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  является основной кристаллической фазой всех синтезированных образцов, а также в компаунде присутствуют низкорастворимые в воде фазы оксида магния и кальцита (в случае использования доломита прокаленного при  $720^\circ C$ ) или оксида магния и гидроксидов кальция и магния (в случае использования доломита прокаленного при  $750^\circ C$ ). Показано, что прочность на сжатие составляет около 25 МПа, что удовлетворяет нормативным требованиям к отвержденным РАО. Открытая пористость образцов МКФ матрицы составила около 10–20 %, что меньше, чем пористость образцов магний-аммоний-фосфатной матрицы состава  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  приготовленной с использованием доломита, содержащего  $CaCO_3$ , которая составила 45 % [2]. Отмечается низкая скорость выщелачивания как структурообразующих элементов (магния, фосфора, кальция и калия), так и компонентов РАО (цезия и лантана).

Таким образом, показана возможность использования прокаленного доломита для синтеза МКФ матрицы с показателями качества, соответствующими действующим требованиям к отвержденным РАО в России.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>

### Литература

1. Graeser, S.; Postl, W.; Bojar, H.-P.; Berlepsch, P.; Armbruster, T.; Raber, T.; Ettinger, K.; Walter, F. Struvite-(K),  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ , the potassium equivalent of struvite – a new mineral. *Eur. J. Miner.* 2008, 20, 629–633, doi:10.1127/0935-1221/2008/0020-1810.
2. Baghriche, M.; Achour, S.; Baghriche, O. Combined effect of cement kiln dust and calcined dolomite raw on the properties of performance magnesium phosphate cement. *Case Studies in Construction Materials.* 2020, 13, e00386. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00386>.



**Разработка и апробация метода определения Sr-90 в природных водах****Белоконова Н.В.***Аспирант, 1 года обучения**Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия**E-mail: [nadyusha.ru2@gmail.com](mailto:nadyusha.ru2@gmail.com)*

Испытания ядерного оружия, последствия крупных ядерных катастроф и большое количество предприятий ядерного топливного цикла на территории страны привели к радиоактивному загрязнению окружающей среды. Для обеспечения радиационной безопасности населения необходим мониторинг техногенных радионуклидов в природных водах и санитарно-защитных зонах радиационно-опасных предприятий. Для своевременного принятия мер необходимы методы определения с низким пределом обнаружения радионуклидов.

Разработан метод определения Sr-90 в природных водах с минимально определяемой активностью 0.02 Бк/л. Для концентрирования стронция использован карбонатсодержащий гидроксид циркония марки Т-3К производства АО «Неорганические сорбенты» [1]. Установлена зависимость выхода стронция в концентрат от соотношения объёма пробы и массы сорбента в колонке, скорости пропускания раствора, условий десорбции. Определены количества элюата в кювете на измерение и время измерения в зависимости от удельной активности Sr-90 в пробе, обеспечивающие требуемую погрешность измерения.

Метод апробирован при проведении радиоэкологического мониторинга природных вод на территории Свердловской и Челябинской областей, а также в пробах вод из контрольно-наблюдательных скважин ПХРО Свердловского отделения ФГУП «ФЭО». По результатам анализа 23 проб установлена зависимость выхода стронция от концентрации кальция в водных пробах и общей жёсткости воды.

Показано, что выход Sr-90 из проб объёмом 2 л сохраняется постоянным  $81 \pm 2$  % до концентрации кальция в пробе 76 мг/л. Для сокращения трудозатрат метод может быть использован без постоянного контроля выхода Sr-90 в концентрат с использованием установленной зависимости выхода Sr-90 от концентрации кальция в пробе.

Результаты мониторинга показали, что из 23 проб наиболее загрязненными радионуклидом Sr-90 оказались пробы р. Теча (в районе автотрассы) и Нижне-Исетского пруда (г. Екатеринбург). Для вод р. Теча удельная активность Sr-90 (в равновесии с Y-90) составила  $51 \pm 1$  Бк/л, Нижне-Исетского пруда —  $0.16 \pm 0.02$ . Во всех остальных исследованных пробах активность Sr-90 ниже и не превышает уровень вмешательства 4.9 Бк/л. Загрязнение р. Теча связано со сбросом в реку технологических стоков с ПО «Маяк» в 50-е годы, Нижне-Исетского пруда, предположительно, выпадениями после аварии на Чернобыльской АЭС. Для Нижне-Исетского пруда проведен сезонный мониторинг Sr-90.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области, проект 20-43-660055.*

*Выражаю благодарность научному руководителю Ворониной Анне Владимировне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.*

**Литература**

1. Voronina A.V., Belokonova N.V., Suetina A.K., Semenishchev V.S. Sorption of Sr-90 by a T-3K carbonate-containing zirconium dioxide. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 331, p. 4021–4030 (2022)





## Экстракция иттербия растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в гексане

Бобровская К.С.<sup>1</sup>, Кузнецов Р.А.<sup>1</sup>, Горбачев Н.С.<sup>1,2</sup>

Научный сотрудник

<sup>1</sup>Научно-исследовательский технологический институт им. С.П.Капицы УлГУ,  
Ульяновск, Россия

<sup>2</sup>Дмитровградский инженерно-технологический институт, филиал НИЯУ МИФИ,  
Дмитровград, Россия

E-mail: [Ks.bobrovskay@yandex.ru](mailto:Ks.bobrovskay@yandex.ru)

Технология получения радионуклида <sup>177</sup>Lu квалификации «без добавления носителя» предусматривает облучение нейтронами изотопно-обогащенного иттербия с последующим отделением микроколичеств лютеция от макроколичества иттербия. Одним из известных способов разделения этой пары РЗЭ является экстракционная хроматография с применением сорбентов на основе экстрагента моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) [1]. Авторы данного способа показали, что эффективность разделения иттербия и лютеция существенно снижается при увеличении количества перерабатываемого материала. К сожалению, подробные исследования по оценке влияния макрокомпонента (Yb) на поведение микрокомпонента (Lu) как при экстракции, так и при их хроматографировании, в доступной нам литературе не описаны. Поэтому в рамках работ по разработке способа выделения <sup>177</sup>Lu из облученного иттербия нами изучались закономерности изменения коэффициентов распределения иттербия при экстракции раствором НЕН[ЕНР] в гексане при варьировании кислотности водной фазы и загрузки экстрагента по иттербию.

Экспериментально показано, что изменение концентрации металла в пределах 0.1–1 г/л не приводит к заметному изменению коэффициентов распределения во всем диапазоне исследуемых кислотностей от 0.65 до 2 моль/л и концентраций экстрагента от 0.5 до 2 моль/л. Увеличение нагрузки экстрагента по металлу от 1 до 5 г/л приводит к значительному уменьшению коэффициента распределения иттербия. Важно отметить, что это явление имеет место как при концентрации экстрагента 0.5 моль/л (когда на изменение коэффициента распределения может оказывать влияние исчерпание емкости экстрагента), так и при его более высокой концентрации. Полученные результаты свидетельствуют о непостоянстве значений коэффициента распределения при накоплении металла в органической фазе. Вполне вероятно, что аналогичное явление будет наблюдаться и при экстракционно-хроматографическом выделении, что неизбежно приведет к отклонению формы выходных кривых от гауссиана.

Характер зависимостей  $lgD(Yb) = f(lg[HNO_3])$  изменяется как с увеличением концентрации экстрагента, так и с увеличением концентрации металла. В диапазоне концентраций металла 0.1–1 г/л, исследуемая зависимость носит линейный характер с тангенсом угла наклона равным –3 при концентрации экстрагента в диапазоне 0.5–1.5 моль/л. Увеличение концентрации экстрагента до 2 моль/л приводит к изменению тангенса угла наклона до значения –2.5, что может свидетельствовать о сольватации молекулами экстрагента экстрагируемого комплекса. В свою очередь, увеличение концентрации металла от 1 до 5 г/л также приводит к уменьшению абсолютного значения тангенса угла наклона прямой, причем во всем диапазоне исследуемых концентраций экстрагента. Это позволяет предположить, что при увеличении количества экстрагируемого металла имеет место изменение состава экстрагируемого комплекса.

### Литература

1. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. A process for the separation of <sup>177</sup>Lu from neutron irradiated <sup>176</sup>Yb targets. // Appl. Radiat. Isot. 2005. Vol. 63. P. 23–36



**Последствия хронического радиационного воздействия на *Apis mellifera*, L., 1758****Бовтенко Г.И.**

Студент, 4 курс специалитета

ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина», факультет ветеринарной медицины, Москва, Россия

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

**Введение.** В последние годы во всем мире и, особенно, на радиоактивно загрязненных территориях по неизвестным причинам наблюдается массовая гибель *Apis mellifera*. Существует дефицит научной информации о экологической валентности *Apis mellifera* в условиях радиоактивного загрязнения биоконплексов после аварии на Чернобыльской АЭС [1]. Исследование клеточных механизмов защитных реакций насекомых даст возможность приблизиться к решению задачи повышения радиорезистентности *Apis mellifera* L. в условиях радиоактивного загрязнения. Сложившиеся обстоятельства требуют повышения уровня знаний о последствиях хронического радиационного воздействия на *Apis mellifera*.

Цель исследования – изучить последствия хронического радиационного воздействия на *Apis mellifera*.

**Материалы и методы исследований.** Объект исследования — *Apis mellifera* L., 1758. Для решения поставленных задач использовались современные методы исследования: дозиметрический, спектрометрический, гистологический, микроскопический, описательный, статистический.

**Результаты исследований.** Мощность экспозиционной дозы в Плавском районе составила  $15.7 \pm 1.0$  мкР/ч, а на площадках Суворовского района статистически значимо ниже и равна  $8.5 \pm 1.0$  мкР/ч. Плотность загрязнения по *Cs-137* населённых пунктов Плавского района составила  $6.697 \cdot 10^5$  Бк/м<sup>2</sup>, а в Суворовском районе –  $1.11 \cdot 10^4$  Бк/м<sup>2</sup>. Дозиметрический контроль показал, что на пасаках села Первого мая мощность экспозиционной дозы у пчелиных ульев составила  $54 \cdot 0 \pm 7.6$  мкР/ч.

Передний и задний отделы кишечника *Apis mellifera* L. с внутренней стороны выстланы хитиновым покровом, а средний отдел - покрыт эпителием. Средний отдел кишечника имеет толстые стенки, основную часть слизистой оболочки занимают крипты, разделенные тонкими прослойками ткани.

В условиях радиоактивного загрязнения у пчел в клетках среднего кишечника присутствовали признаки дегенерации. Отмечены типичные дистрофические преобразования эпителиоцитов, порой встречалась множественная вакуолизация цитоплазмы. В клетках наблюдали гиперхромность ядер. Отмечали признаки ядерного лизиса. Такие изменения обусловлены влиянием ионизирующей радиации на эпителий среднего отдела кишечника пчелы.

**Заключение.** В Плавском районе, подверженном техногенно-радиационному воздействию после аварии на Чернобыльской АЭС, хроническое ионизирующее излучение в зимний период индуцирует в эпителиальных клетках средней кишки *Apis mellifera* L. 1758 деструктивные клеточные изменения.

**Литература**

1. Биологические эффекты хронического облучения *Apis mellifera* L. Студенты – науке и практике АПК: Материалы 107-й Международной научно-практической конференции студентов и магистрантов, Витебск, 20 мая 2022 г. : в 2 частях / УО ВГАВМ ; редкол. : Н. И. Гавриченко (гл. ред.) [и др.]. – Витебск : ВГАВМ, 2022.





## Влияние концентрации азотной кислоты на селективность экстракции металлов растворами краун-эфиров

Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Александров Т.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st052691@student.spbu.ru](mailto:st052691@student.spbu.ru)

Разработка новых методов переработки жидких радиоактивных отходов (РАО) является одной из наиболее актуальных проблем, стоящих перед радиохимической промышленностью в настоящее время. Одним из основных методов фракционирования РАО является жидкостная экстракция.

К наиболее радиотоксичным изотопам, содержащимся в РАО, относятся  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , в связи с чем их выделение из основной массы отходов является первостепенной задачей. В качестве экстрагентов для данных элементов хорошо подходят краун-эфиры, в связи с их эффективностью, селективностью и радиационной устойчивостью.

К наиболее важным характеристикам экстракционного процесса относится селективность. При этом влияние на данный параметр состава водной фазы исследовано слабо[1].

В данной работе были изучены коэффициенты разделение пар Cs/Rb и Sr/Ba при их совместной экстракции из азотнокислых растворов нитратов металлов при различной концентрации кислоты (от 0.1 до 5 моль/л) растворами 4,4'(5')-ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) и 4,4'(5')-ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) в фторсодержащих органических растворителях – бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонате (БК-1) и бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)метане (FN-1)

Установлено, что экспериментальные данные можно описать, исходя из уменьшения активности воды (Рис.2).

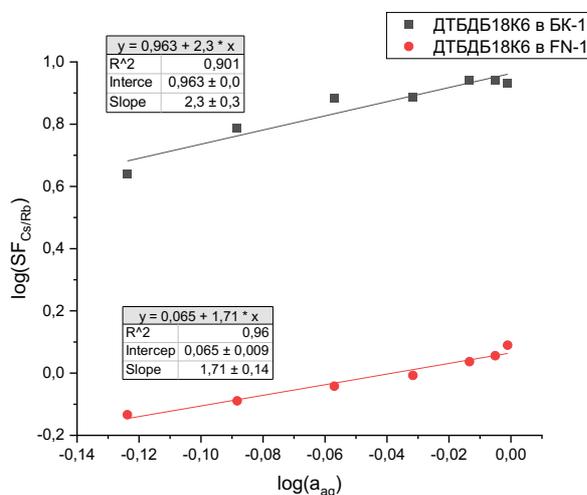


Рис.1 Зависимость коэффициента разделения пары Cs/Rb от концентрации азотной кислоты в билогарифмических координатах

При этом, на вид зависимости не влияет используемый растворитель, исходя из чего можно сделать вывод о возможности оценивания влияния изменения состава водной фазы на селективность экстракции металлов.

Выражаю благодарность Ермоленко Юрию Евгеньевичу и Смирнову Игорю Валентиновичу за научное руководство.

### Литература

1. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. / ed. Kislik V.S. Oxford: Elsevier, 2012.





## Показатели состава молока коров в условиях радиоактивного загрязнения

**Введенская Е.М.**

*Студент, 5 курса специалитета*

*ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина», факультет ветеринарной медицины, Москва, Россия*

*E-mail: [yvedenskayalena2000@yandex.ru](mailto:yvedenskayalena2000@yandex.ru)*

**Введение.** В РФ производство молока растет в том числе и за счет вовлечения в оборот животноводства ранее изъятых радиоактивно загрязненных земель Брянской и других областей. Несмотря на изученность проблемы экологической патологии животных, многие аспекты требуют дальнейшего изучения, особенно это касается вопросов изучения биоресурсного потенциала продуктивных животных в условиях радиоактивного загрязнения [1].

**Цель исследования** – изучить показатели состава молока коров в условиях радиоактивного загрязнения.

**Материалы и методы исследований.** Объект исследования – молоко коров. Исследования проведены в сельскохозяйственном производственном кооперативе СПК «Ударник» Новозыбковского района, Брянской области. Основной вид деятельности СПК «Ударник» – разведение молочного крупного рогатого скота и производство сырого молока. Рационы для коров были сбалансированы по всем питательным веществам. В хозяйстве эпизоотологическая ситуация по инвазионным и инфекционным заболеваниям была благополучной. Для решения поставленных задач использовались современные методы исследования: дозиметрический, спектрометрический, ультразвуковой, описательный и статистический.

**Результаты исследований.** В декабре 2022 г. в окрестностях с. Каташин радиационный фон составил  $12.0 \pm 0.4$  мкР/ч. Процессы самоочищения почв от радионуклидов идут медленно, обусловлено это тем, что загрязнение произошло в том числе и  $^{137}\text{Cs}$ . Плотность радиоактивного загрязнения почвы составила  $10.4 \text{ Ки/км}^2$ .  $^{137}\text{Cs}$  поступает в организм коров с рационом, и основная дозовая нагрузка приходится на внутреннее облучение. Удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в сене составила  $202.3 \pm 40.7$  Бк/кг, коэффициент вариации составил 45 %, что подтверждает мозаичность загрязнения территорий хозяйства.

Органолептические и физико-химические показатели молока соответствовали ТР ТС 033/2013. Установлено, что удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в пробах молока коров составила  $19.2 \pm 0.6$  Бк/л.

Свойства молока обуславливаются свойствами компонентов, содержащихся в нём, и любые изменения в содержании и состоянии составных частей молока сопровождаются изменениями его физико-химических показателей. Установлено, что в пробах молока коров массовая доля жира составила  $4.4 \pm 0.5$  %, а массовая доля белка –  $3.1 \pm 0.1$  %. Для демонстрации общих зависимостей в молоке между содержанием жиром и белками рассчитывали коэффициент корреляции Пирсона, который показал, что между массовой долей жира и белка была установлена достоверная сильная отрицательная зависимость. Биоресурсный потенциал продуктивного крупного рогатого скота СПК «Ударник» в условиях радиоактивного загрязнения Брянской области имеет ограниченные резервы для получения молока.

### Литература

1. Лысенко, Н. П. Повышение радиационной устойчивости организма животных при применении препаратов природного происхождения / Н. П. Лысенко, Л. В. Рогожина, И. И. Ковалев // Известия Международной академии аграрного образования. – 2018. – № 42-1. – С. 49-54. – EDN YTUIMH.





## Газофазная конверсия толерантного топлива на основе силицида урана и сплавов урана с молибденом и цирконием

Волгин М.И.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, Москва, Россия

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

Волоксияция ядерного топлива, иными словами его окисление при нагревании в кислородсодержащей атмосфере, является перспективной операцией при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Волоксияция позволяет удалить летучие продукты деления из объёма отработавшего топлива, а также диспергировать его для лучшего растворения в азотной кислоте. Данный процесс проработан в отношении традиционного топлива на основе  $UO_2$ , однако недостаточно изучен для перспективных толерантных (снижающих ущерб аварийных ситуаций) топлив на основе  $U_3Si_2$  и сплавов урана с молибденом и цирконием. В связке с волоксияцией перспективным для внедрения является процесс газофазного нитрирования окисленного топлива в парах азотной кислоты, являющийся альтернативой растворению.

Поведение силицида урана при окислении на воздухе подробно исследовано в диапазоне от 25 до 1000 °С, в области более высоких температур данных недостаточно. Поведение сплавов урана с молибденом и цирконием при окислении на воздухе освещено менее полно. Конверсия продуктов окисления таких материалов в парах азотной кислоты также исследована недостаточно. Таким образом целью данной работы стало исследование окисления  $U_3Si_2$  и сплавов U-10%Mo и U-10%Zr на воздухе в широком интервале температур и проведение конверсии продуктов окисления в парах азотной кислоты.

Образцы  $U_3Si_2$  и сплавов U-10%Mo и U-10%Zr получали сплавлением рассчитанных количеств простых веществ в электродуговой печи. В случае  $U_3Si_2$  образцы для окисления представляли собой порошок, для U-10%Mo тонкие пластины, для U-10%Zr компактные фрагменты. Окисление образцов исследовали с помощью прибора синхронного термического анализа в двух режимах. Вначале проводили окисление образцов при нагреве от 40 до 1500 °С со скоростью 10 °С/мин, затем по полученной термогравиметрической кривой определяли температуру, соответствующую завершению окисления. На втором этапе проводили изотермическое окисление образца при выбранной температуре в течение пяти часов. Далее исследовали поведение полученных в ходе изотермического окисления продуктов в атмосфере паров  $HNO_3$  при 130 °С. Для исследования продуктов окисления и конверсии использовали рентгенофазовый анализ (РФА).

Показано, что окисление изучаемых соединений заканчивается в интервале температур 800–900 °С, окисление  $U_3Si_2$  при этом протекает более активно. Для изотермического окисления  $U_3Si_2$  была выбрана температура 800 °С, для U-10%Zr 850 °С и для U-10%Mo 900 °С. Основными продуктами окисления при этом для силицида урана являются  $U_3O_{8-x}$  и Si, сплава урана-молибден —  $U_3O_{8-x}$  и  $UO_2MoO_4$ , сплава уран-цирконий —  $U_3O_{8-x}$ , смешанный оксид урана и циркония и  $ZrO_2$ . Продукты конверсии оксидных фаз в парах азотной кислоты содержат водорастворимый  $UO_2(NO_3)_2$ . При этом Mo, Zr и Si концентрируются в нерастворимых продуктах конверсии.

Работа выполнена при финансовой Министерством Науки и Образования России, грант АААА-А18-118021990023-6. Термический анализ и РФА измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.



**Радионуклидная диагностика комплексов наноалмаз-биополимер-мирамистин****Вотякова В.С.***Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия**E-mail: [valerialerka@bk.ru](mailto:valerialerka@bk.ru)*

Ксеногенные биологические протезы клапанов сердца на основе бычьего перикарда активно используются в медицине. Для того, чтобы придать протезу механическую стабильность и подавить иммунный ответ реципиента, ткань перикарда предварительно обрабатывают глутаровым альдегидом, но из-за данного покрытия появляется проблема кальциноза. Для решения этой проблемы выглядит перспективным покрытие другими материалами.

Наноалмазы детонационного синтеза являются перспективным материалом для использования как потенциальную платформу-носитель лекарственных средств. Функционально развитая поверхность детонационных наноалмазов и наличие на ней преимущественно кислородсодержащих функциональных групп позволяет проводить их химическую модификацию, а также использовать их в качестве сорбентов. В дальнейшем видится перспективным нанесение на бычий перикард различных лекарственных средств, адсорбированных на наноалмазы для решения проблем бактериальных инфекций после операционных действий.

В настоящей работе провели адсорбционную модификацию поверхности наноалмазов последовательно двумя препаратами, обладающими антимикробной активностью, и с принципиально разной структурой: лизоцим – глобулярный белок, фермент, антибактериальный агент класса гидролаз и мирамистин – катионный антисептик, проявляющий поверхностно-активные свойства. Исследовали наноалмазы, обладающие в водной суспензии положительным электрокинетическим потенциалом. Для определения адсорбции мирамистина на поверхности комплекса наноалмазов с лизоцимом использовали меченные тритием вещества, полученные с помощью метода термической активации трития. Использование меченных тритием веществ и жидкостной сцинтилляционной спектрометрии позволило определить количество мирамистина, непосредственно связанного с поверхностью комплекса наноалмаз – лизоцим.

Для описания изотерм адсорбции веществ на поверхности наноалмаза использовали модели адсорбции Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича для понимания механизма адсорбции веществ на поверхности наноалмаза.

Комплекс наноалмаз – лизоцим – мирамистин дальше наносили на матрицы для дальнейшего изучения этого покрытия. Результаты обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00019).*





## Установление состава и свойств продуктов взаимодействия церия с карбонат-содержащими растворами

*Выхованко Д.В., Кузенкова А.С.*

*Студент, 1 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [denisrud1234@mail.ru](mailto:denisrud1234@mail.ru)*

Диоксид церия является одним из наиболее востребованных в современных технологиях материалом. Ожидается, что в будущем производство диоксида церия, особенно в форме наночастиц, будет только увеличиваться в связи с неоднократно доказанной возможностью применения данного материала в составе УФ-фильтров, твердооксидных топливных элементов, а также в биомедицине. Такое массовое производство неизбежно ведёт к попаданию и накоплению диоксида церия в окружающей среде, в частности в составе сточных вод. Помимо всего прочего церий является нерадиоактивным аналогом плутония и других четырёхвалентных актинидов, так как кристаллизуется в  $\text{CeO}_2$  со структурным типом флюорита с практически идентичными  $\text{PuO}_2$  параметрами ячейки 5.41 Å и 5.43 Å для оксида церия и плутония соответственно, и при этом нерадиоактивен.

Карбонат – один из важнейших анионов в окружающей среде, который чаще всего встречается в составе подземных вод. При этом, в литературе крайне мало информации о поведении церия, и, тем более плутония, в карбонатных средах и об образовании карбонат-содержащих твёрдых фаз. Чаще всего в литературе встречается упоминание о фазе гидрокарбоната церия ( $\text{Ce}(\text{OHCO}_3)$ ), как о прекурсором  $\text{CeO}_2$  [1]. Информация о поведении церия и плутония в карбонатных средах необходима для предсказания поведения этих элементов в условиях окружающей среды. Поэтому целью данной работы является установление состава и свойств продуктов взаимодействия церия с карбонат-содержащими растворами.

В ходе работы проводилось химическое осаждение диоксида и карбоната церия из растворов солей  $\text{Ce}(\text{III})$  и  $\text{Ce}(\text{IV})$  раствором 0.1 М  $\text{NaHCO}_3$  при pH 7–10 с гидротермальной обработкой. Было обнаружено, что из растворов трёхвалентного церия образуются фазы  $\text{Ce}(\text{OHCO}_3)$  и  $\text{CeO}_2$ , что было доказано при помощи рентгенофазового анализа. По результатам сканирующей электронной микроскопии удалось установить, что фаза гидрокарбоната церия кристаллизуется в форме палочек размером 1–2 мкм, а частицы диоксида формируют кубики. Для определения агрегативной устойчивости частиц, проводился постоянный контроль  $\zeta$ -потенциала в системах. Было обнаружено, что при осаждении из трёхвалентного церия после гидротермальной обработки, значения  $\zeta$ -потенциала значительно снижаются и становятся по модулю  $>30$  мВ, что указывает на высокую агрегативную стабильность частиц. Из растворов  $\text{Ce}(\text{IV})$  наблюдалось осаждение диоксида церия разного размера в зависимости от pH.

Для изучения возможности переформирования наночастиц диоксида церия, был проведён синтез  $\text{CeO}_2$  методом быстрого химического осаждения из раствора соли церия водным раствором аммиака. Образование частиц  $\text{CeO}_2$  было подтверждено методом рентгенофазового анализа, а с использованием формулы Шерера был определён размер наночастиц: 2 нм. На втором этапе проводилась гидротермальная обработка наночастиц  $\text{CeO}_2$  в среде 0.1 М  $\text{NaHCO}_3$  при pH 7–10. Обнаружено, что частицы не претерпевают переформирование и остаются в виде наночастиц  $\text{CeO}_2$  размером 2 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10056*

### Литература

1. S. Wang, F. Gu, C. Li, and H. Cao. Shape-controlled synthesis of  $\text{Ce}(\text{OHCO}_3)$  and  $\text{CeO}_2$  microstructures // J Cryst Growth, 2007, №307(2), pp. 386–394



## Ионные жидкости в качестве «зеленого» растворителя для экстракционных систем на основе N,O-донорных лигандов для выделения и разделения An(III)/Ln(III)

Герасимов М.А., Матвеев П.И., Евсюнина М.В., Борисова Н.Е.

Аспирант, 2 год обучения

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

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

Одна из главных проблем современной радиохимии – обращение с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися в ходе переработки отработавшего ядерного топлива с помощью PUREX-процесса. Концепция фракционирования, разработанная для снижения суммарной радиоактивности захораниваемых отходов, подразумевает разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III), что является сложной задачей, поскольку данные элементы обладают близкими физико-химическими свойствами [1,2]. Наиболее подходящим методом для решения данной задачи в химической технологии является жидкостная экстракция.

При переработке ВАО возможен разогрев экстракционной системы за счет радиоактивного распада компонентов. Необходимо, чтобы система была пожаро- и взрывобезопасной, что в первую очередь относится к растворителю, поскольку он является основной частью органической фазы.

Одним из классов перспективных разбавителей являются ионные жидкости – это расплавы органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они не горючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров, термической и химической стабильностью, низкой (по сравнению с традиционными растворителями) токсичностью, проводят электрический ток. И главное – сочетание ионной жидкости с экстрагентами в некоторых случаях улучшает параметры экстракционных систем [3].

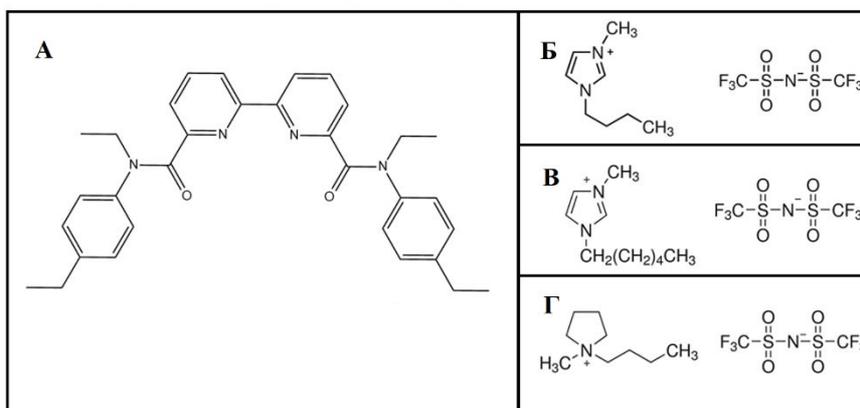


Рис. 1. А ди-(N-этил-4-этиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновая кислота (Дур-9); Б BMIm<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>; В HMIm<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>; Г BMP<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>

В данной работе были изучены экстракционные системы для разделения *f*-элементов на основе тетрадентатного N,O-донорного лиганда (Рис.1, А) в сочетании с различными ионными жидкостями (Рис. 1, Б – Г). Особое внимание было уделено формам нахождения минорных актинидов и лантаноидов в исследуемых системах.

### Литература

1. Alyapyshev, M.Y., Babain, V.A., Ustynyuk, Y.A.: Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85. P. 943.
2. Morss L.R., Edelstein N.M. F.J. The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements. 2006. Vol. 3. P. 1397.
3. Li, Y., Yang, X., Ren, P., Sun, T., Shi, W., Wang, J., Chen, J., Xu, C. Substituent Effect on the Selective Separation and Complexation of Trivalent Americium and Lanthanides by N,O Hybrid 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligands in Ionic Liquid // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60 (7). P. 5131–5139

**Определение коэффициентов распределения РЗЭ при экстракции растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в гексане****Горбачев Н.С.<sup>1</sup>, Бобровская К.С.<sup>1,2</sup>, Кузнецов Р.А.<sup>2</sup>***Студент, 5 курс специалитета*<sup>1</sup>*ДИТИ НИЯУ МИФИ, Димитровград, Россия*<sup>2</sup>*НИТИ им. С.П. Капицы УлГУ, Ульяновск, Россия**E-mail: [n-gorbachev@bk.ru](mailto:n-gorbachev@bk.ru)*

Процедура определения коэффициентов распределения элементов,  $D$ , при экстракции органическими растворителями предполагает определение равновесного содержания распределяемого компонента в водной/органической фазе. При этом точность определения равновесного содержания элемента в водной фазе существенно влияет на точность определения  $D$  и напрямую зависит от эффективности удаления органической фазы из водной. Целью данной работы являлась отработка методики определения коэффициентов распределения иттербия при экстракции растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) в гексане, обеспечивающей определение параметра  $D$  с минимальной погрешностью. Данное исследование проводилось в рамках работы по созданию способа выделения радионуклида  $^{177}\text{Lu}$  из облученной иттербиевой мишени.

Эксперименты проводились при концентрации экстрагента в диапазоне 0.5–2.0 моль/л, кислотности водной фазы 0.5–2.0 моль/л и начальной концентрации иттербия в водной фазе 0.1–5.0 г/л. Отношение объемов органической и водной фаз составляло 1 : 5, время установления равновесия 1 час. При отработке методики определения  $D$  применяли «стандартную» процедуру разделения фаз — центрифугирование, которая была дополнена процедурой промывки водной фазы гексаном после отделения основной части органической фазы.

Определение концентрации иттербия в равновесной водной фазе проводили методом атомно-эмиссионного анализа с индукционно-связанной фазой с использованием спектрометра Agilent 5800. Абсолютная случайная погрешность определения коэффициентов распределения иттербия,  $\Delta D$  вычислялась по формуле:

$$\Delta D = \pm \frac{C_{\text{H}} \cdot V_{\text{B}}}{C_{\text{B}}^2 \cdot V_0} \cdot \Delta C_{\text{B}}$$

где  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{B}}$  — исходная и равновесная концентрации иттербия в водной фазе, соответственно;  $V_{\text{B}}$ ,  $V_0$  — объемы водной и органической фаз, соответственно;  $\Delta C_{\text{B}}$  — абсолютная случайная погрешность определения равновесной концентрации иттербия в водной фазе, вычисляемая по формуле:

$$\Delta C_{\text{B}} = \sqrt{\Delta^2 C_{\text{разв}} + \Delta^2 C_{\text{экс}} + \Delta^2 C_{\text{АЭС исп}}}$$

где  $\Delta C_{\text{разв}}$  — неопределенность, обусловленная разведением аналитической пробы;  $\Delta C_{\text{экс}}$  — неопределенность, обусловленная присутствием следов экстрагента в водной фазе;  $\Delta C_{\text{АЭС исп}}$  — неопределенность, обусловленная погрешностью метода ИСП-АЭС.

Было установлено, что при использовании «стандартной» процедуры разделения и промывки фаз относительная случайная погрешность измерения  $D$  иттербия варьировалась в диапазоне от 2 до 50 %, при этом изменения значений коэффициентов распределения носили явно нелогичный характер, что можно объяснить попаданием следов органической фазы в водную фазу при отборе аликвот водной фазы для проведения анализа. Введение в процедуру дополнительной операции фильтрования водной фазы через бумажный фильтр (после промывки гексаном) существенно увеличило эффективность удаления следов экстрагента при пробоподготовке. При этом относительная случайная погрешность определения коэффициентов распределения иттербия не превысила 10–15 %. Это позволяет уточнить параметры распределения металла при экстракции, что важно для построения модели распределения и разделения элементов методом экстракции и/или экстракционной хроматографии.



**Квантово-химическое моделирование свойств комплексов с Cu(II) и Pb(II)****Гребенкина А.А., Замуруева Л.С., Митрофанов А.А.**

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [nastyagreb@yandex.ru](mailto:nastyagreb@yandex.ru)

Радиофармацевтические препараты, представляющие из себя комплексы с изотопами  $^{64}\text{Cu}(\text{II})$ ,  $^{67}\text{Cu}(\text{II})$ , активно используются для терапии раковых опухолей и в позитронно-эмиссионной томографии, а комплексы с изотопами Pb(II) представляют интерес в области радиоиммунной терапии. Одной из важных характеристик комплекса, используемого в ядерной медицине, является его термодинамическая стабильность.

Известно, что макроциклические молекулы, содержащие пиколинатные и карбоксильные фрагменты, являются хорошими лигандами для связывания катионов Cu(II) и Pb(II) [1]. Для получения теоретически рассчитанных значений термодинамических констант устойчивости комплекса лиганда L (рис. 1А) с металлами мы провели конформационный анализ с помощью гамильтониана PM7 и выявили наиболее выгодные конформации лиганда в водном растворе. На уровне PM7 мы оценили возможные геометрии комплекса в растворе. Мы оптимизировали геометрию комплексов с использованием квантово-химических расчетов в программе ORCA 5.0 [2] методом DFT, сравнив различные функционалы: PBE, wB97X, TPSSH, B3LYP, а также сравнив базисные наборы: def2-SVP, def2-TZVP. Значения констант устойчивости комплексов с медью и со свинцом мы также установили методом потенциометрического титрования.

Таким образом, рассчитанные значения энергии Гиббса образования комплекса с медью мы подтвердили экспериментально. При использовании пары PBE/def2-SVP мы получили наименьшую ошибку по сравнению с экспериментальными данными, а также определили структуру комплекса (рис. 1В).

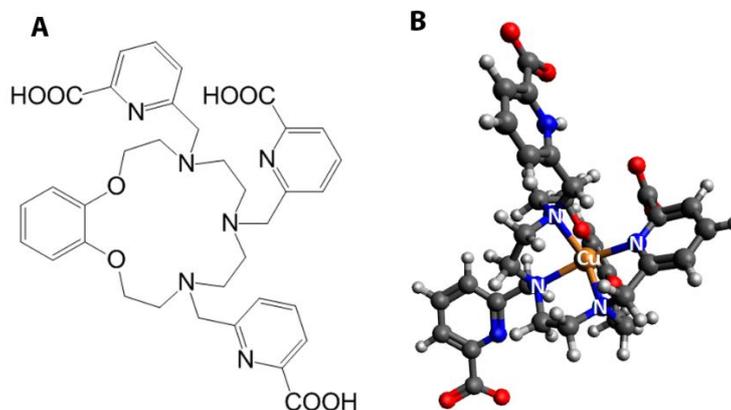


Рис. 1. А структура молекулы L;  
В 3D структура комплекса L с медью после оптимизации геометрии

**Литература**

1. Zubenko A. D. et al. Out-cage metal ion coordination by novel benzoazacrown bisamides with carboxyl, pyridyl and picolinate pendant arms //Tetrahedron. 2019. Vol. 75. №19. P. 2848-2859.
2. Neese F. et al. The ORCA quantum chemistry program package //The Journal of chemical physics. 2020. Vol. 152. №22. P. 224108.



## Ферментативная минерализация гидрогелей фосфатами кальция для создания носителей $^{90}\text{Y}$

Гутман Д.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [gutman.daniil@yandex.ru](mailto:gutman.daniil@yandex.ru)

Методы исследования клеток и тканей *in vitro* являются одними из традиционных при изучении рака и разработке методов его диагностики и лечения. Однако, те исследования, которые проводятся с отдельными клетками, часто противоречат результатам, полученным в ходе клинических испытаний. Это свидетельствует о том, что для доклинических исследований необходима модель, которая будет больше соответствовать сложным по структуре опухолям человека. Наиболее близкими к реальным биологическим объектам являются трехмерные тканево-инженерные модели, а именно пористые каркасы выполненные из биосовместимого, биорезорбируемого вещества, с закреплёнными на них клетками, заполненные пористой средой, поддерживающей метаболизм клеток – скаффолды [1]. Такие модели позволяют более достоверно исследовать влияние различных воздействий, в частности радионуклидов, на клетки. В качестве материала для каркаса часто выбирают полимеры, керамику, для среды – гидрогели. Для прикрепления и роста клеток часто в систему добавляют гидроксиапатит. Целью работы является получение полимерных композитов с заданными характеристиками способом ферментативной минерализации гидрогелей. Под характеристиками имеются ввиду сорбционные и кинетические параметры процессов связывания и выхода тестового радионуклида.

В данной работе была исследована минерализация альгината натрия в присутствии хлоридов кальция и стронция а также нитрата иттрия. В результате были получены альгинатные сферы миллиметрового размера и проведен ферментативный синтез гидроксиапатита внутри данных сфер гидролизом глицерофосфата кальция под действием щелочной фосфатазы. Установлено, что плотность и размер альгинатных сфер зависит от концентрации альгината натрия и размера иглы шприца. Размер сфер незначительно снижается от воздействия ультразвука. Была исследована кинетика выхода щелочной фосфатазы из альгинатной сферы в водную среду по гидролизу модельного субстрата (паранитрофенилфосфат), а также с использованием щелочной фосфатазы меченой тритием. Также был исследован изотопный обмен в альгинатных сферах между природным иттрием в альгинатной сшивке и  $^{90}\text{Y}$ .

### Литература

1. Mondal S., Pal U. 3D hydroxyapatite scaffold for bone regeneration and local drug delivery applications // J. of Drug Deliv. Sci. and Tech. 2019 V. 53, 101131.



## Сольватно-анионообменный механизм жидкостной экстракции: увеличенная ёмкость по U(VI) тетрадентантными лигандами на основе фенантролина

Гуторова С.В., Безбородова А., Матвеев П.И.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru](mailto:svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru)

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является важной задачей в рамках экологии и рационального использования природных ресурсов. Для решения этой задачи используются методы жидкостной экстракции. N,O-донорные лиганды на основе фенантролина **L1** и пиридина **L2** (Рис. 1) являются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Ранее было показано, что такие лиганды эффективно экстрагируют U(VI) и Th(IV) в условиях избытка лиганда над металлом с образованием комплексов 1:1 со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+(NO_3)^-\}$  и  $ThL(NO_3)_4$  [1,2]. Однако, детальный механизм экстракции в условиях избытка металла над лигандом слабо изучен. Поэтому целью данной работы было исследовать экстракцию макроколичеств урана и тория с использованием выбранных N,O-донорных лигандов на основе фенантролина и пиридина.



**Рис. 1.** Структурные формулы изучаемых в работе лигандов на основе фенантролина (**L1**), пиридина (**L2**) и растворителя F3.

В первую очередь были построены изотермы насыщения по U(VI) и Th(IV) выбранными лигандами в растворителе F3 (Рис. 1). Показана высокая ёмкость по U(VI) для тетрадентантных лигандов на основе фенантролина, соответствующая содержанию уран:лиганд 2:1 в органической фазе. Совокупностью спектроскопических методов (спектрофотометрия видимого и УФ света, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения, Рамановская спектроскопия) и квантово-химических расчетов методом функционала электронной плотности было показано образование комплексов состава  $\{[UO_2LNO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$  непосредственно в органической фазе и в твердой фазе. Также показано, что экстракция актинил-катионов объемными тетрадентантными лигандами на основе фенантролина в полярных средах происходит по новому механизму, который является комбинацией сольватного и анионообменного механизмов. В то время как тридентантные лиганды на основе пиридина экстрагируют актиниды (U(VI), Th(IV)) по сольватному механизму с образованием комплексов со стехиометрией 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации грант №075-15-2022-1107.

### Литература

- Xiao C.-L., Wang, C.-Z., Yuan, L.-Y. et al. Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard–Soft Donor Combined Strategy // *Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 53. P. 1712–1720.
- Gutorova S. V., Matveev P. I., Lempert P. S. et al. Structural Insight into Complexation Ability and Coordination of Uranyl Nitrate by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61. P. 384–398.

**Сорбционное поведение нептуния в донных осадках Японского моря и озера Ханка****Железнова А.О., Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В.***Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [anastasiia.zheleznova@chemistry.msu.ru](mailto:anastasiia.zheleznova@chemistry.msu.ru)*

Вопрос прочности удержания актинидов, в частности нептуния, донными осадками актуален, поскольку иммобилизация радионуклидов рассматривается как один из источников загрязнения среды. Также, интересной представляется задача оценки влияния морской и пресной среды на поведение нептуния. Изотоп  $^{237}\text{Np}$  является одним из основных радионуклидов в отработавшем ядерном топливе [1]. Однако миграция нептуния в окружающей среде является одной из наименее изученных из-за трудности его селективного извлечения и ультранизких концентраций в природных объектах. В качестве объектов исследования выбраны залив Петра Великого (Японское море) и озеро Ханка, расположенные в Приморском крае. Донные осадки были отобраны авторами в результате полевых работ 2021 года, предварительно высушены и привезены на кафедру Радиохимии Химического факультета МГУ.

Проведены кинетические эксперименты, построены зависимости от pH и изотерма сорбции. Для проведения сорбционных экспериментов выбраны образцы донных осадков верхнего горизонта колонки массой  $\approx 0.15$  г. Для морских осадков — 0–3 см, для пресных осадков — 0–3.5 см. Установление отношения твёрдая/жидкая фаза 1/20 проводилось в дистиллированной воде. Для кинетических и экспериментов с pH во все флаконы добавляли  $^{237}\text{Np}$  активностью 15 Бк, для построения изотермы —  $^{237}\text{Np}$  активностью от 0.3 до 300 Бк. Определение содержания  $^{237}\text{Np}$  в растворах проводили методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (Quantulus-1220) с использованием режима альфа- и бета-дискриминации для отделения от дочернего  $^{233}\text{Pa}$ .

Изучен элементный и минералогический состав донных осадков. В морских осадках Японского моря по сравнению с пресными осадками озера Ханка содержится больше железа (12.2 % к 4.9 %), алюминия (21 % к 15.2 %), магния (2.3 % к 0.7 %) и серы (1.3 % к 0.1 %). В пресных донных осадках выше содержание кремния (64.2 % к 48.8 %) и кальция (3.4 % к 1.9 %). Донные осадки Японского моря примерно на половину состоят из кварца ( $\text{SiO}_2$ ), на пятую часть – из альбита ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), а также в небольших количествах содержат парагонит ( $\text{NaAl}_2(\text{OH})_2$ ), доломит ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ), галит ( $\text{NaCl}$ ), магнезиоферрит ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Пресные донные осадки озера Ханка также процентов на 80 состоят из кварца и альбита, также содержат лейцит ( $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ ) и в небольших количествах доломит и известь ( $\text{CaO}$ ).

Установлено, что  $^{237}\text{Np}$  сорбируется на морских осадках преимущественно по механизму комплексообразования с  $\text{SiO}_2$ , а на пресных – по механизму ионного обмена при  $\text{pH} < 8$  и комплексообразования с  $\text{SiO}_2$  при  $\text{pH} > 8$ . Изучена кинетика сорбции, на морских осадках равновесие достигается за 1.5 час, на пресных – за сутки. Замечено, что при одинаковых значениях pH  $^{237}\text{Np}$  лучше сорбируется на морских донных осадках, чем на пресных. Так, при pH  $\sim 10$  значение сорбции на морских осадках в течение недели находится в районе 90–80%, а на пресных – в районе 50 %. Кривые сорбции в зависимости от pH на обоих типах осадков относятся к характерному для  $^{237}\text{Np}$  S типу. Коэффициенты сорбции ( $K_d$ ) Np на донных осадках составляют: от 70 до 700 для морских осадков; от 360 до 860 для пресных осадков.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 21-43-00025.*

**Литература**

1. Yoshida Z. et al. Neptunium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. 2007. 699–812 p.



**Растворимость наночастиц  $\text{PuO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  в водных средах различного состава****Есипенко П.А.***Студент 2 курс специалитет**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [pol.esipenko@mail.ru](mailto:pol.esipenko@mail.ru)*

Изучение свойств нанодисперсных диоксидов металлов является важной задачей как для промышленности, так и для решения проблем экологической безопасности. Распространение и биодоступность металлов в окружающей среде во много определяется их первичной физико-химической формой и ее изменением с течением времени.

Плутоний является высоко радиотоксичным элементом, который попал в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия и аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла. В последние годы неоднократно показано, что диоксид плутония ( $\text{PuO}_2$ ) может образовываться в условиях близких к окружающей среде в результате сорбции на поверхности минералов или в результате процессов гидролиза Pu в растворе. Диоксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) является нерадиоактивным аналогом  $\text{PuO}_2$  ввиду схожести структур диоксидов и близкого окислительно-восстановительного поведения в восстановительных средах. Помимо химической аналогии с  $\text{PuO}_2$  диоксид церия интересен как перспективный функциональный материал. Широкое применение диоксида церия в промышленности влечет за собой его попадание в окружающую среду в составе сточных вод. Целью данной работы стало исследование процесса растворения наночастиц  $\text{PuO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  в водных растворах различного состава.

В данной работе наночастицы  $\text{PuO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  были синтезированы методом быстрого химического осаждения. Для синтеза наночастиц  $\text{CeO}_2$  к избытку 3М водного раствора аммиака добавляли раствор нитрата церия (III). Для синтеза диоксида плутония было проведено осаждение наночастиц  $\text{PuO}_2$  из раствора Pu(III, V) путем добавления раствора NaOH до pH=12. Степень окисления плутония в исходном растворе была подтверждена методом спектрофотометрии. Образование  $\text{PuO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  в ходе химического осаждения было подтверждено методом рентгеновской дифракции.

В ходе экспериментов по изучению растворимости, для определения концентрации церия в растворе был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Концентрация плутония в растворе была измерена посредством метода жидкостной-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС). Измерения церия и плутония в растворе проводили после отделения твердой фазы путем длительного центрифугирования.

Растворение  $\text{PuO}_2$  проводили в средах природного и биологического значения: в 0.01 М фосфатном буферном растворе, в синтетической легочной жидкости (раствор Гэмбла), в природной воде, а также в присутствии растворимого природного органического вещества (концентрация фульвокислоты 0.07 г/л). Концентрацию плутония в указанных средах определяли через 1, 2, 4 недели. Эксперименты по растворению наночастиц  $\text{PuO}_2$  также проводили в растворе 0,01М  $\text{NaClO}_4$  в диапазоне pH 2–11. Была получена зависимость концентрации плутония в растворе от значения pH. Концентрация плутония в растворе над осадком существенно зависит от значений pH среды растворения и уменьшается с  $10^{-5}$  М до  $10^{-9}$  М при увеличении значений pH от 2.5 до 7.5. Результаты по растворению  $\text{PuO}_2$  в различных средах сравнивали с данными по растворению  $\text{CeO}_2$  в аналогичных системах.





## Особенности кристаллизации гексагалогенидных комплексов технеция

*Загидуллин К.А.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*ИФХЭ РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [zagidullink@yandex.ru](mailto:zagidullink@yandex.ru)*

Технеций является макрокомпонентом технологических растворов продуктов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Гексагалогениды технеция – основные компоненты переработки топлива жидкосольевых реакторов (ЖСР).

Технология переработки топлива ЖСР в настоящее время проходит стадию испытаний и процесс полностью не регламентирован. При разработке необходимо выяснять и предусматривать особенности и отдельные нюансы данного процесса.

С этой целью в настоящей работе рассматривается влияние различного рода катионов на кристаллизацию и структуру соединений технеция, а так же рения и платины как модельных объектов. В том числе, изучаются особенности кристаллических структур образующихся гексагалогенидных солей (Рис.1). Получение и исследование подобных структур позволяет смоделировать поведение фармпрепаратов (в том числе радиофармпрепаратов) в живых тканях.

В ходе работы было синтезировано 6 соединений технеция, рения и несколько соединений платины и в дальнейшем исследованы их структурные особенности и закономерности.

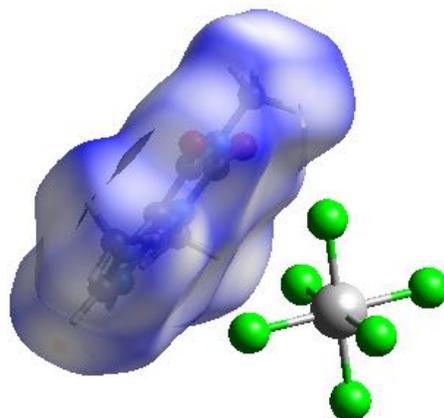


Рис. 1. Типовая структура соединений с анионами  $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  с катионом кофеиния, представленным поверхностью Хиршвельда.



## Сорбционное взаимодействие меченной тритием гиалуроновой кислоты и гидроксиапатитом с различной текстурой

*Зайцева Е.А.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [4kuchem@gmail.com](mailto:4kuchem@gmail.com)*

Модифицирование гидроксиапатита (ГАП) биополимерами, в том числе полисахаридами, является весьма актуальной задачей, поскольку данная модификация может решать сразу несколько важных проблем. В частности, применение в качестве такого агента природного полисахарида – гиалуроновой кислоты (ГК) позволит создать композиты (ГАП-ГК) для лечения парадонтоза и парадонтита, а также для ускорения заживления костных дефектов [1]. Комплексы ГАП-ГК могут быть использованы для связывания медицинских радионуклидов как в качестве защитного покрытия от перехелатирования их в организме человека, так и создания самостоятельных радиофармпрепаратов – например ГАП-ГК- $^{188}\text{Re}$  для лечения артрита коленных суставов. При изучении особенностей связывания исходных компонентов в комплекс возникает сложность определения содержания ГК в растворе традиционными аналитическими методами, которая приводит к необходимости использования радионуклидной метки. На кафедре радиохимии давно используется способ введения трития в молекулу полимера с помощью метода термической активации с получением препаратов с удельной радиоактивностью 26–52 ГБк/г [2].

В рамках данной работы использовали гиалуроновую кислоту с высокой молекулярной массой 2.37 МДа. В результате проведения процедуры введения  $^3\text{H}$  и очистки был получен меченный препарат ГК ( $^3\text{H}$ ГК) с удельной радиоактивностью 35 ГБк/г. Разбавленный носителем до удельной радиоактивности 28 МБк/г препарат  $^3\text{H}$ ГК был применен при проведении сорбционного связывания ГК различной концентрации с двумя формами ГАП (порошок и суспензия) по методике, использованной в работе [3] с регистрацией остаточной радиоактивности в надосадочной жидкости методом ЖСС. Предварительно было установлено, что активное перемешивание раствора высокомолекулярной ГК способно приводить к ее самопроизвольной адсорбции на стенках реакционного сосуда, поэтому все последующие эксперименты проводили в статических условиях с однократным перемешиванием и контролем за исходным раствором  $^3\text{H}$ ГК. Данным способом была изучена кинетика сорбции ГК на ГАП из растворов с концентрацией 1 и 0.1 г/л. Показано, что процесс выходит на стационарный режим примерно в течение 24 ч. Экспериментальные кинетические данные были обработаны по модели псевдопервого и псевдovторого порядков. Также проведено исследование изотермы связывания ГАП с  $^3\text{H}$ ГК в диапазоне концентраций последней – до 1 г/л. Показан линейный характер подобной изотермы. Определены параметры процесса и максимальное количество связанной гиалуроновой кислоты.

### Литература

1. Сарычев В.В. Экспериментальное изучение остеопластических свойств новых гелиевых композиций на основе гиалуроновой кислоты для замещения дефектов челюстной кости. Дисс. на соиск. уч. степени к.м.н. Москва, 2005. С. 149.
2. Синолиц А.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. Получение меченной тритием гиалуроновой кислоты методом термической активации трития // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 395-400.
3. Северин А.В., Бадун Г.А., Чернышева М.Г. Выявление особенностей взаимодействия наногидроксиапатита с альбуминами с помощью радионуклидно-микроскопической диагностики // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2011. Т.52. №11. С. 449–455.



## Синтез и характеристика соли трёхвалентного урана

Зубкова В.В.

Студентка, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [anya.volfman@bk.ru](mailto:anya.volfman@bk.ru)

Наиболее характерные степени окисления для урана +4 и +6. Однако в водных растворах уран способен проявлять степени окисления от +3 до +6. Наименее устойчивой является степень окисления +3. До конца 1960-х годов исследовались почти исключительно бинарные тригалогениды урана (3+) в связи с тем, что в то время все известные соединения трёхвалентного урана были в значительной степени чувствительны к окислению. Развитие новых препаративных методов позволило синтезировать около 200 соединений трёхвалентного урана. Однако до сих пор хорошо изученными остаются лишь галогениды и комплексные галогениды урана. Примечательно, что ввиду структурных особенностей двойные сульфаты трёхвалентных актиноидов оказываются достаточно устойчивыми, что и сыграло ключевую роль в выборе метода синтеза.

Таким образом, целью данной работы является синтез и изучение структуры соединения, отличного от галогенидов и комплексных галогенидов урана, отличающегося относительной устойчивостью, а именно,  $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез был основан на электрохимическом восстановлении U(VI) до U(III). Через раствор U+6 и HCl пропускали электрический ток до появления светло-фиолетовой окраски. Контроль осуществлялся с помощью спектрофотометрии (Рис. 1а), являющейся наиболее удобным способом характеристики соединений урана в разных степенях окисления, полученных в ходе синтеза. На конечном этапе синтеза добавляли раствор  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  для осаждения двойного сульфата. Через 1.5 минуты при постоянном пропускании электрического тока наблюдали образование мелкодисперсных тёмно-зелёных частиц.

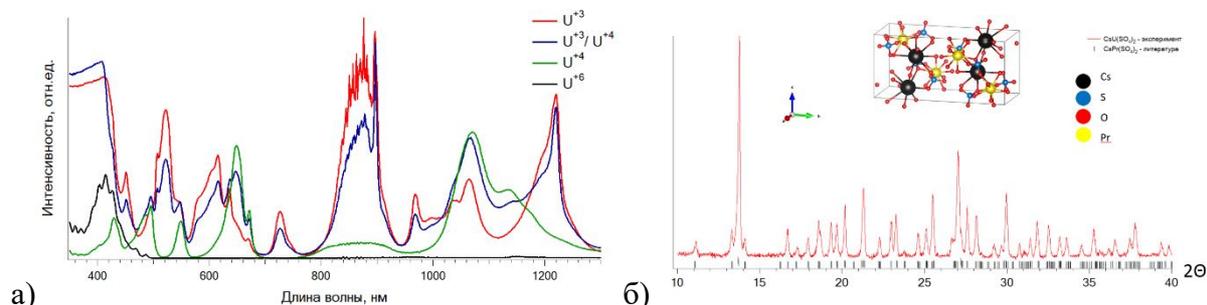


Рис. 1. а) Результаты спектрофотометрии соединений урана в течении синтеза.  
б) Сравнение структуры  $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с веществом сходной структуры  $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2$ .

Структуру полученного вещества  $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  доказали с помощью сравнения дифракционных данных полученного вещества с литературными данными для структуры  $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2$  (Рис. 1б).



## Влияние оксидов $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}^{4+}$ на структуру и радиационную стойкость боросиликатных матриц

*Иванов Д.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ), Москва, Россия*

*E-mail: [id6800@mail.ru](mailto:id6800@mail.ru)*

Обращение с высокоактивными отходами (ВАО) является важной проблемой современной атомной энергетики. Захоронение ВАО производится с использованием многобарьерной системы защиты, включающую этап иммобилизации отходов в подходящую по физико-химическим и радиационным свойствам матрицу. В настоящее время самыми распространёнными для иммобилизации ВАО являются матрицы на основе боросиликатных стёкол с добавлением оксидов различных элементов. К преимуществам данного подхода относится то, что такие составы имеют высокую гидролитическую, химическую, термическую и радиационную устойчивость. Кроме того, важными достоинствами боросиликатных стёкол являются их высокая способность к растворению широкого диапазона элементов, возможность гибкого подбора состава матрицы под определённый тип отходов и относительная простота промышленного производства.

Ввиду высокой активности включённых в стеклянную матрицу компонентов необходимо прогнозировать радиационную стойкость стекла на всё время захоронения, которое может достигать сотен тысяч лет. Экспериментально отслеживать изменения радиационной устойчивости матрицы в течение такого продолжительного периода невозможно. Решить данную проблему можно использованием методов теоретического моделирования.

Моделирование процессов синтеза и облучения матрицы заданного состава было выполнено методами молекулярной динамики в программе DLPOLY 4[1]. Был создан компьютерный код, позволяющий отслеживать структурные изменения в стекле при радиационной нагрузке. Результаты теоретического моделирования были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для стеклянной матрицы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{SiO}_2$  и при включении в нее оксидов  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  до и после облучения высокоэнергетическими электронами. Изучение структуры и состава стекла было проведено с помощью различных физико-химических методов анализа, в том числе твердотельного ЯМР, XANES и рамановской спектроскопии.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова.*

### Литература

1. Todorov I. T. et al. DL\_POLY\_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism //Journal of Materials Chemistry. – 2006. – Т. 16. – №. 20. – С. 1911-1918

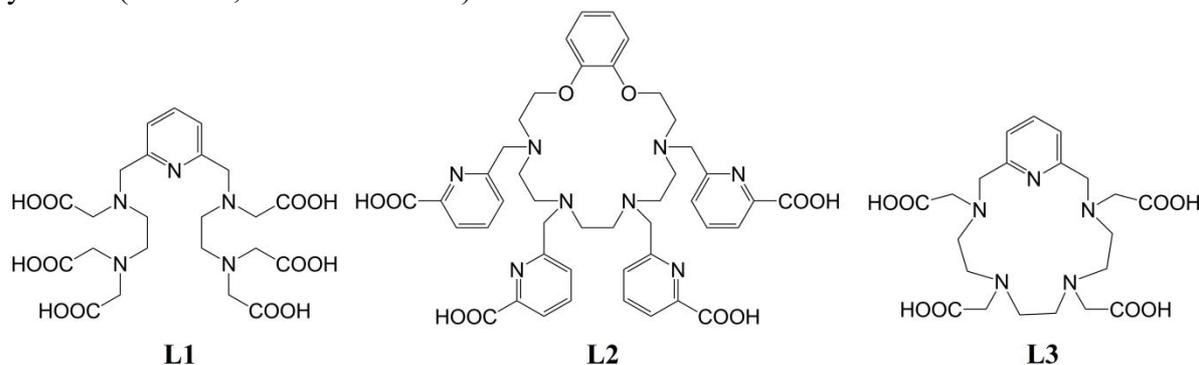


**Связывание  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  ацетатными и пиколинатными лигандами****Иконникова И.С.<sup>1</sup>, Щукина А.А.<sup>2</sup>, Пашанова А.В.<sup>2</sup>, Замуруева Л.С.<sup>1</sup>**

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, МоскваE-mail: [ikonnikova.i.s@mail.ru](mailto:ikonnikova.i.s@mail.ru)

Визуализация и терапия раковых заболеваний основана на точной доставке радионуклида к очагу поражения. Изотопы меди и иттрия обладают высоким потенциалом для применения в ядерной медицине. С точки зрения теории ЖМКО катион  $\text{Y}^{3+}$  ( $R = 1.02 \text{ \AA}$ ) жесткий и хорошо связывается жесткими донорными атомами кислорода, а катион  $\text{Cu}^{2+}$  ( $R = 0.73 \text{ \AA}$ ) относится к пограничным катионами и проявляет сродство как к жестким атомам кислорода, так и к атомам азота аминогрупп, в том числе более мягким ароматическим. Одним из подходов для улучшения кинетики связывания и стабильности комплексов с катионами металлов является введение в структуру хелатора ацетатных и пиколинатных фрагментов. В связи с чем в качестве объектов исследования были выбраны комплексы катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  с ациклическим лигандом L1, содержащим шесть ацетатных групп, а также с азакраун-эфирами с пиколинатными и ацетатными группами (L2 и L3, соответственно).



В данной работе методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования были определены константы устойчивости исследуемых комплексов.

Были получены меченные  $^{88/90}\text{Y}$  комплексы иттрия и  $^{64}\text{Cu}$  комплексы меди с L1-L3. Для определения эффективности мечения, оптимальных концентраций лигандов, а также анализа стабильности данных комплексов в среде катионов микроэлементов использовали метод ТСХ. Исследована устойчивость исследуемых комплексов в конкурентной среде сывороточных белков. Для меченого  $^{64}\text{Cu}$  комплекса с L2 были проведены эксперименты *in vivo*, а также исследована устойчивость данного комплекса в присутствии фермента супероксиддисмутазы.

Ациклический гексаацетатный лиганд L1 не образует устойчивые комплексы с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ , однако, комплекс с  $\text{Y}^{3+}$  оказался устойчив в среде сывороточных белков 80–90 % после 24 ч инкубирования. При этом тетрапиколинатный лиганд L2 образовывал инертный комплекс с  $\text{Cu}^{2+}$ : более 95 % комплекса оставались несвязанными с белками по истечению 24 ч. L3 образует устойчивый комплекс с катионами  $\text{Y}^{3+}$ , в данном случае через сутки более 95 % радионуклида оставалось в составе комплекса.

L1 является высокоосновным и содержит в своей структуре шесть карбоксильных групп, жесткие донорные атомы которых эффективно связывают жесткие катионы  $\text{Y}^{3+}$ . Атомы азота пиколинатных фрагментов L2 прочно удерживают пограничные по жесткости катионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Лиганд L3 имеет схожую структуру с лигандом L1, однако, является макроциклическим, что положительно влияет на стабильность образуемых комплексов. Комплекс лиганда L3 с катионами  $\text{Y}^{3+}$  более устойчив в конкурентной среде сывороточных белков по сравнению с комплексом лиганда L1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант №18-73-10035





**Адсорбция додецилсульфата натрия и N-лаурилсаркозината натрия на активированных углях по данным метода радиоактивных индикаторов**

**Истомина Л.Д., Кангина О.А.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [8162015@gmail.com](mailto:8162015@gmail.com)*

В состав жидких радиоактивных отходов АЭС входят канализационные воды, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ). Попадая в природные водные системы, они затрудняют процесс очистки вод от радиоактивных веществ. Основными загрязнителями являются анионногенные ПАВ, входящие в состав порошков и средств гигиены. На поверхности водоемов образуются пузырьки и пленки, что объясняется их высокой вспенивающей способностью. Они препятствуют воздухообмену и могут повлиять на снижение популяции живых организмов. Поэтому целью является поиск наиболее эффективного способа удаления данных загрязнений из воды.

Предельно простой и распространенный метод – адсорбционная очистка. Эффективность адсорбции определяет правильно подобранный сорбент, способный очистить воду и предотвратить попадание радиоактивных продуктов в окружающую среду. Интерес представляют пористые сорбенты с малой величиной пор, так как в них наблюдается эффект наложения поверхностных сил стенок пор. Таким образом, цель данной работы провести и изучить адсорбцию додецилсульфата натрия и N-лаурилсаркозината натрия на активированных углях.

Исследование адсорбции анионногенных поверхностно-активных веществ – додецилсульфата натрия ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) и N-лаурилсаркозината натрия ( $C_{15}H_{28}NO_3Na$ ) – проводилось на двух образцах активированных углей. Выбранные адсорбенты обладают практически одинаковыми параметрами пористой структуры, однако, первый имеет более высокую степень дисперсности и большую величину удельной поверхности, что должно положительно сказаться на процессе адсорбции. Для определения адсорбции использовались меченые тритием соединения в качестве радиоактивных индикаторов. Тритиевая метка вводилась с помощью метода термической активации, основанном на обработке атомарным тритием вещества, что позволяет вводить метку в органические соединения. В качестве контроля и определения активности использовали метод жидкой сцинтилляционной спектроскопии (ЖСС).

Тритиевая метка вводилась в раствор исследуемого ПАВ при температуре 1800 К. Во время реакции с атомами трития мишень охлаждали жидким азотом. Активность препарата измеряли на ЖСС. Для детального изучения и построения изотермы адсорбции были приготовлены растворы ПАВ необходимой концентрации. После проведения смачивания активированных углей водой в каждый образец добавили по 1 мл раствора ПАВ. Полученные образцы оставляли на 3 недели для достижения равновесия в системе. Образцы центрифугировали, отбирали по 100–200 мкл на измерение активности препарата. В результате, по полученным данным были построены изотермы адсорбции с использованием уравнения Ленгмюра.

В результате были получены меченные тритием анионные ПАВ и исследована адсорбция на модифицированных активированных углях. Проведенные исследования подтвердили эффективность использования угольной очистки от ПАВ с различными концентрациями.





## Сорбция U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов

Кадакина А.В.

Студентка, I курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [alyonakad50@gmail.com](mailto:alyonakad50@gmail.com)

Активное развитие атомной энергетики во второй половине XX века привело к накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО). Наибольшую опасность представляют высоко- и среднеактивные отходы, поскольку они содержат долгоживущие радионуклиды. В ряде случаев их распад происходит с высоким тепловыделением, что приводит к повышению температуры на границе контейнера с барьером РАО вплоть до 80 °С [1]. Для надежной изоляции компонентов РАО разработана концепция глубинного захоронения, включающая создание барьеров безопасности с использованием природных глин. Целью данной работы является определение влияния повышения температуры на сорбцию U(VI) на глинах – кандидатах компонентов инженерных барьеров в разрабатываемом пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в Нижнеканском массиве.

Уран – один из основных компонентов РАО. В окислительных условиях наиболее стабильной его формой является U(VI), который при нейтральных и щелочных pH склонен к комплексообразованию с карбонат-ионами, повсеместно присутствующими в природных водах, что делает его высококомобильным. Для оценки пригодности различных глин при создании ПГЗРО необходимо исследование механизмов взаимодействия компонентов РАО, в частности U(VI), с барьерными материалами в широком диапазоне условий.

В работе были проведены сорбционные эксперименты на порошках глин месторождений Кантатское, Таганское и 10-й Хутор в растворе 0.01 М NaClO<sub>4</sub> при температурах 25 и 75 °С в широком диапазоне значений pH. Показано, что сорбция U(VI) на всех исследуемых образцах не меняется в течение двух месяцев и достигает равновесия за 10 дней. Снижение сорбции U(VI) со временем при pH 2–3 для всех исследуемых глин может быть обусловлено обратимостью сорбции U(VI) в кислой среде. Наиболее высокая сорбция U(VI) при pH > 7 достигается на глине Кантатского месторождения, что может быть обусловлено содержанием анатаза (TiO<sub>2</sub>) в образце.

Выявлено, что при повышении температуры сорбция U(VI) на глинах всех месторождений подчиняется одинаковым закономерностям. При pH < 7 сорбция U(VI) практически не зависит от температуры. Увеличение сорбции U(VI) с ростом температуры при pH > 7 на всех глинах обусловлено одновременным протеканием эндотермического процесса сорбции, а также экзотермических процессов растворения CO<sub>2</sub> и образования водных карбонатных комплексов UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и тройных комплексов Ca–UO<sub>2</sub>–CO<sub>3</sub> [2].

Исследования, проведенные в 0.01 М NaClO<sub>4</sub>, показали существенную десорбцию U(VI) с образца Таганского месторождения при 25 и 75 °С.

### Литература

1. Kautenburger R., Brix K., Hein C. Insights into the retention behaviour of europium(III) and uranium(VI) onto Opalinus Clay influenced by pore water composition, temperature, pH and organic compounds // Appl. Geochemistry. Elsevier, 2019. Vol. 109, № December 2018. P. 104404.
2. Estes S.L., Powell B.A. Response to comment on “enthalpy of uranium adsorption onto hematite” // Environ. Sci. Technol. 2021. Vol. 55, № 5. P. 3444–3446.



## Механизм сорбции урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания

Каёткин В.Е., Титова С.М.

Аспирант, 1 курс обучения

Уральский государственный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

E-mail: [vadim.kaetkin@urfu.ru](mailto:vadim.kaetkin@urfu.ru)

В настоящее время ведутся работы по освоению уранового месторождения Добровольное методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ). Извлечение урана из руд осуществляется растворами серной кислоты, однако продуктивные растворы (ПР) для данного месторождения отличаются повышенным содержанием хлорид-ионов до 7–9 г/дм<sup>3</sup>. Уран концентрируют из сернокислотных ПР СПВ сорбцией на анионитах. Из-за конкурентной сорбции хлорид-ионов аниониты, применяемые в настоящее время в урановой технологии, будут не эффективны. В условиях повышенного содержания хлорид-ионов удовлетворительные емкостные характеристики по урану проявил анионит марки АМП-п (ГП «Смолы», Россия).

Целью данной работы являлось определение механизма сорбции урана анионитом АМП-п (в хлоридной форме) из сернокислых ПР СПВ с содержанием хлорид-ионов до 7–9 г/дм<sup>3</sup> методом ИК-спектроскопии. Регистрацию ИК-спектров анионита до и после сорбции урана (Рис. 1) проводили с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70.

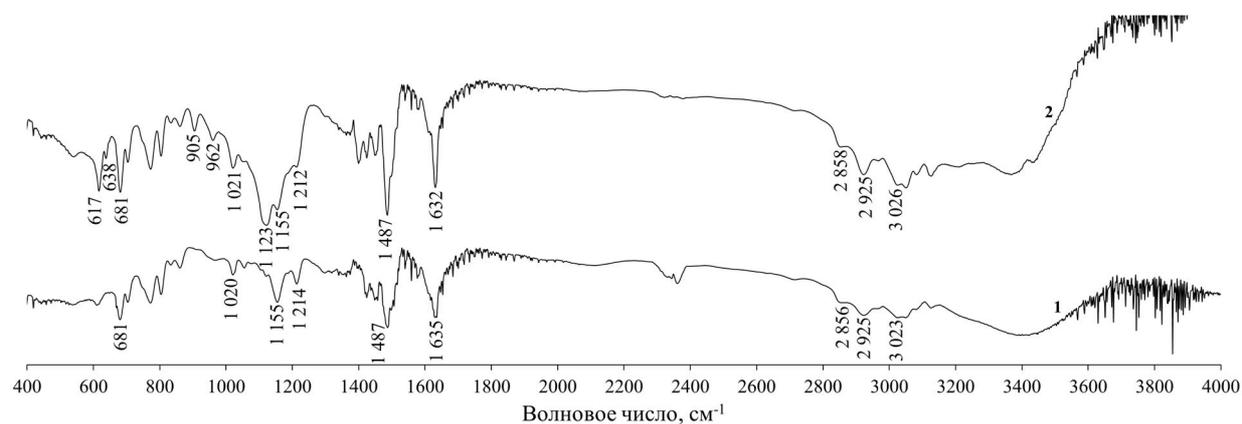


Рис.1. ИК-спектры анионита АМП-п в Cl<sup>-</sup> форме до сорбции (1) и после сорбции (2) урана из сернокислых ПР СПВ с содержанием хлорид-ионов 7–9 г/дм<sup>3</sup>

В полученных ИК-спектрах большинство пиков соответствуют колебаниям группировок матрицы анионита и его функциональных групп. После сорбции урана в спектре анионита АМП-п появляются пики поглощения ассиметричных трижды вырожденных колебаний [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-группы (617, 1123 см<sup>-1</sup>) и антисимметричных валентных колебаний связи U-O сульфатного комплекса уранила (905 см<sup>-1</sup>). Пик в области 905 см<sup>-1</sup> указывает на связывание атома урана пятью лигандами, а 638 см<sup>-1</sup> — на связывание атомов урана кислородным мостиком. Следовательно, уран сорбируется в виде комплексов [U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> по реакции ионного обмена. Пик в области 962 см<sup>-1</sup> указывает на колебания связи U-O молекулы уранилхлорида. Согласно диаграммам состояния, при концентрации хлорид-ионов 7–9 г/дм<sup>3</sup> уран находится в растворе в виде катионов UO<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, которые могут сорбироваться анионитом в хлоридной форме по реакции присоединения.

Таким образом, по результатам ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что уран сорбируется анионитом АМП-п в хлоридной рабочей форме по двум механизмам: в виде сульфатного комплекса [U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> по реакции ионного обмена, а также в виде комплекса UO<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> по реакции присоединения.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н., проф. Рычкову Владимиру Николаевичу за помощь при проведении научно-исследовательской работы.



## Сорбция циркония на $\alpha$ -кварце

*Киселёва С.С.*

*Студентка, 5 курс специалитета*

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: [sophiekiselyova@ya.ru](mailto:sophiekiselyova@ya.ru)*

Атомные электростанции в настоящее время являются одним из наиболее эффективных и экологически чистых источников энергии. Конструкционные материалы твэлов и стержней системы управления и защиты ядерных реакторов в основном состоят из циркониевых сплавов. Во время работы реакторов огромное количество радиоактивного циркония накапливается в результате нейтронной активации конструкционных материалов и деления урана и плутония. Одним из образующихся изотопов циркония является долгоживущий  $^{93}\text{Zr}$  с периодом полураспада 1,61 миллиона лет [1]. Образование долгоживущего изотопа циркония значительно усложняет дальнейшее использование материалов и требует особого внимания к обращению с содержащими его радиоактивными отходами.

Безопасность хранилищ радиоактивных отходов определяется способностью радионуклидов к миграции. Одним из факторов, определяющих поведение ионов металлов в окружающей среде, является их сорбция на природных минералах.

Вопрос о способах захоронения цирконийсодержащих радиоактивных отходов до сих пор не решён, поскольку миграционное поведение циркония практически не изучено. Данное исследование посвящено изучению сорбции циркония на кварце как одном из широко распространённых природных минералов.

Целью данной работы было определение механизма и параметров сорбции циркония на  $\alpha$ -кварце из водного раствора. Механизмы сорбции и ее количественные характеристики были исследованы экспериментальными методами и расчетами DFT и связаны в единую математическую модель. Экспериментальные данные по степени сорбции получены при ионной силе 0.1 М и начальной концентрации  $\text{Zr(IV)} 10^{-7}$  М в интервале значений рН 0–12. При расчётах также учтены кислотно-основные взаимодействия поверхностных групп кварца и гидролизные формы  $\text{Zr(IV)}$ . Полученные данные по сорбции циркония на кварце могут быть использованы для дальнейших исследований миграционного поведения циркония.

### Литература

1. Kondev, F.G., Wang M., Huang W. J., Naimi S., Audi G. The NUBASE2020 evaluation of nuclear physics // Chinese Phys. C. 2021. V. 45(3).





**Фундаментальные и прикладные свойства лигандов  
пиридин-дифосфонатов на примере связывания катионов  
Ln(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II)**

**Конопкина Е.А.<sup>1</sup>, Матвеев П.И.<sup>1</sup>, Сумянова Ц.Б.<sup>1</sup>, Курсанов Д.О.<sup>2</sup>, Борисова Н.Е.<sup>1</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация;*

*E-mail: [konopkina.kate@gmail.com](mailto:konopkina.kate@gmail.com)*

Перспективным классом соединений для жидкостной экстракции являются фосфорсодержащие органические лиганды. Поиск новых фосфорорганических экстрагентов с заданными свойствами важная фундаментальная и прикладная задача разделительной и координационной химии.

При создании новых классов экстрагентов можно опираться на изученные свойства известных лигандов, комбинируя их. Высокая эффективность и селективность экстракции фенантролин-фосфиноксидами [1] и фенантролин-дифосфонатами [2], а также синтетическая доступность пиридиновых лигандов [3] позволили создать новый класс лигандов - пиридин-дифосфонаты. В предыдущей работе [4], исследовались экстракционные свойства этих лигандов для разделения пары Am(III)/Eu(III). Так же предложена закономерность между структурой и свойствами этих экстрагентов.

В данной работе мы использовали несколько методик (EXAFS, ЯМР и спектрофотометрическое титрование) для описания координации этих лигандов с Ln(III) непосредственно в органических растворах. Были установлены такие параметры как стехиометрия, координационное окружение и устойчивость комплексов. Описание структурных особенностей для комплексов в растворе особенно интересно с фундаментальной точки зрения. Также описаны экстракционные свойства пиридин-дифосфонатов по отношению ко всему ряду Ln(III).

Были исследованы сенсорные и экстракционные свойства пиридин-дифосфонатов по отношению к катионам Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в азотнокислой среде. Показана возможность экспрессного определения катионов этих металлов с использованием потенциометрических сенсоров, где пиридин-дифосфонаты выступают в качестве чувствительного компонента мембран. Также показана возможность последующего выделения катионов Cd(II) и Pb(II) методом жидкостной экстракции с использованием пиридин-дифосфонатов, что позволяет значительно расширить область применения этих лигандов.

*Работы выполнены при поддержке гранта РФФ 20-73-10076*

#### **Литература**

1. Kharcheva A. V. et al. Synthesis and photophysical properties of europium complexes with heterotopic hexadentate ligands based on 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxamide // *Mendeleev Commun. Elsevier Srl*, 2017. Vol. 27, № 5. P. 459–461.
2. Mitrofanov A. et al. An(III)/Ln(III) solvent extraction: Theoretical and experimental investigation of the role of ligand conformational mobility // *J. Mol. Liq. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 325. P. 115098.O
3. Matveev P.I. et al. A first phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 48, № 8. P. 2554–2559.
4. Konopkina E.A. et al. Pyridine-di-phosphonates as chelators for trivalent f-elements: kinetics, thermodynamic and interfacial study of Am(III)/Eu(III) solvent extraction // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 51. P. 11180–11192.





## Структура комплексов уранила на глинистых минералах группы смектитов

*Крот А.Д.<sup>1</sup>, Власова И.Э.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [anna.d.krot@gmail.com](mailto:anna.d.krot@gmail.com)*

Низкая водопроницаемость и хорошие сорбционные свойства по отношению ко многим радионуклидам позволяют рассматривать глины как перспективный материал для барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов. Кроме того, ввиду широкой распространенности глин в природе, при исследовании поведения радионуклидов в окружающей среде возникает задача изучения их взаимодействия с глинами, а именно: структуры образуемых поверхностных комплексов, их устойчивости и миграционных свойств. Особенное внимание уделяется техногенному урану как наиболее частому загрязнителю окружающей среды в результате деятельности в области ядерной промышленности за последние десятилетия.

Действенным методом для определения типов поверхностных комплексов является спектроскопия рентгеновского поглощения. Анализ области дальней тонкой структуры (EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structure) позволяет определить типы атомов в локальном окружении урана и расстояния до них. Основываясь на этих данных, можно строить предположения о характере образуемых комплексов, их устойчивости и миграционных свойствах. Для исследования сорбированных комплексов этот элемент-селективный метод оказывается уникальным, поскольку такие системы с крайне низкой концентрацией урана и отсутствием упорядоченности структуры изучать другими методами затруднительно.

В рамках работы методом спектроскопии рентгеновского поглощения были определены параметры локального окружения урана в сорбированных комплексах на глинах группы смектитов месторождений Зырянское, Таганское, Катч, Вайоминг, в разных условиях pH среды и концентраций урана. В зависимости от состава глины, межатомные расстояния варьируются в характерных диапазонах. Анализ главных компонент показал, что спектры для глинистых минералов разных месторождений в широком диапазоне pH и исходных концентраций уранила описываются одним спектрально значимым компонентом, представляющим собой усреднение по нескольким наиболее устойчивым комплексам. Экваториальная координационная сфера расщеплена на две с расстояниями 2.24–2.31 Å и 2.40–2.46 Å. Координационные сферы атомов Si/Al поверхности глины расположены на расстояниях, изменяющихся в более широких пределах: ~ 3.15, 3.4 и 3.6 Å для бидентатной и монодентатной координации. Полученные результаты согласуются с расчетными структурами наиболее устойчивых комплексов уранила на глинистых минералах.

Проведенный анализ спектров рентгеновского поглощения L<sub>3</sub>-края U для модельных образцов уранила, сорбированного на глинистых минералах группы смектитов различных месторождений в диапазоне pH 3–8 и концентраций уранила 10<sup>-5</sup>–10<sup>-7</sup> М позволяет сделать вывод об отсутствии значимого влияния структуры глины в пределах группы смектитов и внешних условий в исследуемых диапазонах на образующиеся поверхностные комплексы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования, грант №075-15-2021-1353. Авторы выражают благодарность проф. Кристине Квашиной и к.х.н. Елене Базаркиной за помощь с измерениями в Европейском центре синхротронных исследований.*



**Окислительно-восстановительное поведение Pu(VI) и Pu(V) в водных растворах****Кузенкова А.С.**

Аспирант, 3 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, РоссияE-mail: [kyznastyaya@mail.ru](mailto:kyznastyaya@mail.ru)

Плутоний – один из самых сложных для изучения элементов, так как он может присутствовать в растворе одновременно в нескольких степенях окисления, причём химическое поведение каждой из них отличается. Ранее в статье Квашниной с соавторами [1] было показано, что образование наночастиц  $\text{PuO}_2$  из растворов Pu(VI) путём добавления аммиака происходит через формирование и последующее растворение фазы  $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ . А в работе Ницше с соавторами [2] наблюдалось формирование фаз состава  $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$  из Pu(V) и Pu(VI) в растворах, имитирующих природные подземные воды. Несмотря на возможность образования представленных твёрдых фаз Pu(V) в естественных условиях, в литературе до сих пор нет подробной информации об этих соединениях.

В рамках данной работы поведение Pu(VI) изучалось в водных растворах на воздухе в диапазоне pH от 2 до 12. Было приготовлено несколько растворов с начальной концентрацией Pu(VI)  $10^{-4}$  М с использованием NaOH для корректировки pH. В течение эксперимента контролировалась степень осаждения плутоний-содержащих фаз и изменение pH. Также проводился контроль окислительно-восстановительных реакций посредством измерения Eh, определение степеней окисления Pu в растворе методом жидкостной экстракции (ДЭГФК) и спектрофотометрии.

В растворах наблюдалось образование различных гидролизных форм Pu(VI), а также увеличение количества Pu(V) со временем. Через 10–20 дней в растворах с  $\text{pH} > 6$  наблюдалось образование твёрдой фазы предположительного состава  $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$ , что было определено при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Параметры решётки полученных твёрдых фаз уточнялись по порошковой дифракции по методу Ритвельда. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) обнаружено, что данная твёрдая фаза кристаллизуется в виде крупных гексагональных кристаллов размером  $\sim 1$  мкм. Для определения влияния катиона на стабильность и структуру получаемых карбонатов Pu(V) были проведены синтезы при  $\text{pH} = 8$  с использованием NaOH, KOH или  $\text{NH}_4\text{OH}$  в качестве осадителя.

Благодаря спектроскопии рентгеновского поглощения удалось установить, что в твёрдой фазе плутоний присутствует преимущественно в пятивалентной форме (XANES спектроскопия). При моделировании полученных спектров EXAFS удалось описать локальное окружение плутония в структуре карбоната. Было обнаружено, что расстояние между плутонием и кислородом в аксиальной плоскости в структуре плутонила  $\text{PuO}_2^+$  равно 1.81 Å, что значительно отличается от значений 1.94 Å, рассчитанных по порошковой дифракции Эллингером и Захариасеном [3].

По истечении более продолжительного времени с начала эксперимента в зависимости от значения pH наблюдалось растворение  $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$  и образование наночастиц  $\text{PuO}_2$ , при этом размер частиц увеличивался с уменьшением pH начального раствора.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-23-00292.*

**Литература**

1. Kvashnina K.O. et al. A novel meta-stable pentavalent plutonium solid phase on the pathway from aqueous Pu(VI) to  $\text{PuO}_2$  nanoparticles // *Angewandte Chemie*. 2019, №58(49), p. 17558 - 17562
2. Nitsche H. et al. Long term plutonium solubility and speciation studies in a synthetic brine // *Radiochimica Acta*. 1994, №66/67, p. 3 – 8
3. F.H. Ellinger and W.H. Zachariasen. The crystal structure of  $\text{KPuO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$  and  $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$  // *The Journal of Physical Chemistry*. 1954, №58(5), p. 405-408.





## Разработка экстракционных систем на основе аминокарбоксамидина для извлечения пертехнетат-аниона

*Лексина У.М.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [leksina\\_ulyana@mail.ru](mailto:leksina_ulyana@mail.ru)*

Технеций – единственный d-металл, не имеющий стабильных изотопов, обладает наиболее устойчивой степенью окисления +7 и присутствует в высокоактивных отходах (ВАО) как анион  $TcO_4^-$ . В процессах фракционирования, направленных на разделение ВАО, пертехнетат-анион выступает как мешающий компонент, распространяющийся по схеме выделения и накапливающийся в органической фазе при большом числе циклов экстракции. Пертехнетаты мало сорбируемы на скальных и солевых минеральных породах и высоко подвижны в поверхностных и приповерхностных слоях земной коры. В сочетании с большим периодом полураспада ( $^{99}Tc$  ( $T_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5$  лет,  $\beta$ -излучатель, массовая активность  $6.3 \cdot 10^2$  Бк/мкг), это делает пертехнетат-ион одним из наиболее опасных радиоактивных загрязнителей. [1, 2]. Выделение технеция – важная стадия при переработке высокоактивных отходов (ВАО).

Исследование новых высокоэффективных, экологичных и селективных комплексообразователей для связывания пертехнетат-аниона — проблема, представляющая большой интерес как с технической, так и с фундаментальной точки зрения.

В настоящей работе автор представляет обобщение работ, проведенных ранее в области экстракции пертехнетат-аниона низкомолекулярными рецепторами, в которых была доказана эффективность, селективность экстракции пертехнетат-аниона и полнота его обратного извлечения из органической фазы в водную. Также были получены новые результаты, связанные с использованием в качестве рецепторов на пертехнетат-анион глубоких эвтектических растворителей на основе низкомолекулярных NH-рецепторов. Глубокие эвтектические растворители (DES) – это перспективный класс экологичных соединений, простых в синтезе, которые могут быть использованы для решения задач экстракции металлов и органических соединений, проведения электрохимических превращений, а также в качестве катализаторов различных реакций. В частности, в литературе обсуждается полная замена классических (крайне токсичных) органических растворителей на DES [3].

Показано, что эффективность и селективность экстракции технеция сохраняется при переходе от рецептора в среде 3-нитробензотрифторида («Ф-3»), использованного нами ранее, к рецепторам в форме DES. Интерпретированы данные рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) на L1 и L3-краях поглощения атома рения как аналога технеция, находящегося в комплексе с рецепторами в разных средах. Установлено, что для рецепторов как в среде Ф-3, так и в форме DES степень окисления рения +7. Также на основе XAS сделаны выводы о координации пертехнетат-аниона в данных условиях.

### Литература

1. Rohal, Kristina M., Van Seggen, Dawn M., Clark, Jennifer F. et al. Solvent extraction of pertechnetate and perrhenate ions from nitrate-rich acidic and alkaline aqueous solutions// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996, №14(3). p. 401-416.
2. Desai A. V. et al. A water-stable cationic metal-organic framework as a dual adsorbent of oxoanion pollutants //Angewandte Chemie. 2016, T. 128. №. 27. p. 7942-7946.
3. Perna F. M., Vitale P., Capriati V. Deep eutectic solvents and their applications as green solvents //Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2020. – T. 21. – С. 27-33.



**Переформирование наночастиц диоксида церия в фосфатных средах***Листова А.Л.<sup>1</sup>, Кузенкова А.С.<sup>2</sup>**Студент, 1 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: [alvovna@yandex.ru](mailto:alvovna@yandex.ru)*

Церий является одним из самых распространенных редкоземельных металлов в земной коре. От остальных лантаноидов его отличает стабильность соединений в двух положительных степенях окисления: Ce (III) и Ce (IV). Во многом это обуславливает то, что соединения церия имеют множество применений: их используют в катализаторах, топливных элементах, стеклах, УФ-фильтрах и т. д.

За последние десятилетия особенно активно развивается использование наночастиц диоксида церия, уже на данный момент количество выбросов на разных стадиях производства, из автомобильных газов, отходов электроники или другими способами достигает 10000 тонн в год и с течением времени будет лишь увеличиваться [1]. Таким образом, попадая в окружающую среду, соединения церия с учетом предсказанного повышения выбросов могут накапливаться в воде и почве, тем самым представляя опасность для живых организмов [2].

Согласно исследованиям [3], присутствие растворимых фосфатов оказывает значительное влияние на свойства соединений церия: растворимость, транспорт, химические и физические свойства. Информация о поведении фосфатов церия в природе крайне скудна и отчасти изучена лишь для фосфатов Ce (III). Ввиду ожидаемого в ближайшие десятилетия увеличения количества выбросов церия в окружающую среду вопрос об изучении свойств фосфатов церия является актуальным и требует дальнейших исследований.

Для изучения данного вопроса на первом этапе был проведён синтез наночастиц CeO<sub>2</sub> методом быстрого химического осаждения из раствора Ce (IV) водным раствором аммиака. Далее проводилась гидротермальная (ГТ) обработка наночастиц диоксида церия в 1 М натрий-, калий- и аммоний-фосфатных буферных растворах при pH ~5 и ~7. Продукты переформирования были характеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Дифракционные картины образовавшихся твердых фаз, полученные методом РФА, для аммоний- и калий-фосфатных буферов схожи с известным в литературе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, в то время как структура твердой фазы, образовавшейся при переформировании в натрий-фосфатном буфере значительно отличается и на данный момент неизвестна. Сделанные микрофотографии позволяют увидеть при разных pH отличие в морфологии твердых фаз, полученных в калиевых системах. Так, при pH = 4.8 частицы имеют сферическую форму, а при pH = 7.6 кристаллизуются в виде гексагональных бипирамид. До и после ГТ обработки проводилось определение агрегативной устойчивости частиц путём измерения дзета-потенциала. Обнаружено, что при высоких значениях pH во всех системах образовались устойчивые частицы, а в случае аммоний-фосфатного буфера устойчивость наблюдается и при высоком, и при низком pH.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10056.*

**Литература**

1. Bernd Giese, Fred Klaessig. Risks, Release and Concentrations of Engineered Nanomaterial in the Environment // Sci. Rep. 2018. Vol. 8(1) P. 1565-1583.
2. Jessica T. Dahle, Yuji Arai. Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. Vol. 12 P. 1253-1278.
3. Jessica T. Dahle, Ken Livi. Effects of pH and phosphate on CeO<sub>2</sub> nanoparticle dissolution // Chemosphere. 2014. Vol 119. P. 1365-1371





## Извлечение пертехнетат-иона из водных растворов природными углями: особенности взаимодействия

**Макаров А.В., Сафонов А.В.,**

*Аспирант, 4 год обучения*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [ya.alexmakar@yandex.ru](mailto:ya.alexmakar@yandex.ru)*

В современной атомной энергетике остро стоит проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО). В соответствии со стратегией Госкорпорации «Росатом» по созданию пункта глубинного захоронения РАО предполагается строительство объекта окончательного захоронения отходов 1 и 2 класса [1]. Для решения данной задачи требуется создание системы многобарьерной безопасности хранилища. Одной из составляющих этой системы является инженерный барьер на основе бентонитовых глин, препятствующий распространению радионуклидов в биосферу. Однако данные глины не способны задерживать анионные формы радионуклидов, например,  $^{99}\text{Tc}$  в форме пертехнетат-иона  $\text{TcO}_4^-$ . Для решения данной задачи предлагается введение углеродной добавки в барьерный материал для улучшения его задерживающей способности [2]. Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств природных углей по отношению к пертехнетат-иону и выявление особенностей их взаимодействия.

В качестве изучаемых объектов были использованы углеродосодержащие материалы различного происхождения: антрациты различных марок и месторождений и коксующийся уголь Кузнецкого угольного бассейна, а также шунгит месторождения Максово.

Установлено, что наилучшей способностью к извлечению пертехнетат-иона из водного раствора обладают антрациты Листвянского разреза, коксующийся уголь и шунгит с коэффициентами межфазного распределения от  $10^3$  до  $10^4$   $\text{см}^3/\text{г}$ . При исследовании характера взаимодействия показана окислительно-восстановительная природа процесса на шунгите: при проведении последовательного выщелачивания технеций был обнаружен на стадии извлечения железосодержащей фракции, а при предварительном извлечении железа из минерала дитионитом иммобилизация технеция отсутствовала. Характер взаимодействия технеция с углями напоминает поверхностную адсорбцию, однако она происходит практически необратимо. При предварительной обработке схожими по размеру и свойствами ионами степень сорбции значительно падает. Предположительный механизм – адсорбция в порах определённого размера без возможности обратимости процесса (например, в скрытых и щелевых порах).

Таким образом, показана перспективность использования природных углеродосодержащих материалов в инженерных барьерах безопасности хранилищ РАО при наличии в них технеция.

### Литература

1. Крюков О. В. Стратегия создания пункта глубинного захоронения РАО // Радиоактивные отходы. – 2018. – №. 2. – С. 114-120.
2. Makarov A. V. et al. Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Т. 401. – С. 123436.





## Матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов, содержащих цирконий и ниобий

*Матвеевко А.В.*

*инженер*

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [avd.msk11@mail.ru](mailto:avd.msk11@mail.ru)*

После эксплуатации и временного хранения на АЭС топливных каналов (ТК) и каналов средств управления и защиты (СУЗ) РБМК на внутренней поверхности их труб появляются отложения, обусловленные оседанием продуктов коррозии первого контура реактора. В основном это следующие виды достаточно долгоживущих  $\gamma$ -излучающих радионуклидов: Nb-94, Nb-95, Zr-95, Mn-54 и Co-60. В связи с этим, после переработки ТК и каналов СУЗ, целесообразно разделение смеси радионуклидов на четыре вида РАО по отдельным радионуклидам. При этом продукты коррозии легко удаляются, а основное усилие требует разделение и иммобилизация циркония и ниобия. При рассмотрении возможных матриц стоит обратить внимание на природные минералы ниобия и циркония, поскольку они просуществовали в условиях окружающей среды без заметного изменения в течение сотен тысяч лет.

В данной работе в качестве матриц были рассмотрены минералоподобные композиты NZP, циркон и магний-калий фосфатная матрица (МКФ), а также цемент, так как он используется в хранилищах РАО как основной конструкционный материал [1,2]. Были получены образцы, содержащие до 10 масс.% оксидов ниобия и циркония в качестве имитаторов отхода.

Для синтеза NZP навески исходных реагентов NaCl, ZrO<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [3] с добавлением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> перетирали в агатовой ступке в течение 10 мин, после чего переносили в фарфоровый тигель. Полученную смесь отжигали в течение 8 ч сначала при 600 °С, затем при 800 °С с перетиранием между стадиями отжига.

Циркон готовили, совместно перетирая со спиртом (10 мл на 10 г) смесь оксидов кремния и циркония [4] с избытком ZrO<sub>2</sub>, затем сушили в течение часа при 700 °С, прессовали в таблетки и спекали их при 1300 °С в течение 8 часов.

Образцы МКФ матрицы синтезировали из заранее подготовленных компонентов при массовом соотношении MgO : H<sub>2</sub>O : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> как 1 : 2 : 3 при комнатной температуре [5] с добавлением на стадии совместного перетирания сухих компонентов ZrO<sub>2</sub>.

Для приготовления цементных образцов с включением оксида циркония использовали портландцемент и дистиллированную воду в массовом соотношении 2 : 3 [6].

С целью описания и сравнения образцов использовали рентгенофазовый анализ при помощи рентгеновского дифрактометра Ultima-IV фирмы Rigaku (Япония). Судя по полученным данным, сами матрицы представлены типичными для них минеральными фазами.

### Литература

1. Craeye B. et al. Cement-waste interactions: Hardening self-compacting mortar exposed to gamma radiation // *Progress in Nuclear Energy*. 2015. Vol. 83. P. 212–219.
2. Orlov V.K. et al. Extra-Heavy Concrete and Cermet: Protective Materials with Enhanced  $\gamma$ -Ray Absorption // *Atomic Energy*. 2015. Vol. 117, № 4. P. 243–250.
3. Савиных Д.О. и др. Синтез и тепловое расширение фосфатов Na-Zr-Cu и Ca-Zr-Cu. Неорганические материалы, 2020. Т. 56. № 4. С. 408-414.
4. Spearing D.R., Huang J.Y. Zircon Synthesis via Sintering of Milled SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> // *JACerS*. 1998. Vol. 81, № 7. P. 1964–1966.
5. Vinokurov S.E. et al. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // *Nucl. Eng. Technol.* 2019. Vol. 51, № 3. P. 755–760.
6. IAEA, Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 350, IAEA, Vienna (1993)







## Влияние комбинированного действия гамма-излучения и ультразвука на свойства комплекса щелочная фосфатаза – ингибитор

*Михайлов Г.С., Сараницев А.В.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [georgii.mikhailov@chemistry.msu.ru](mailto:georgii.mikhailov@chemistry.msu.ru)*

Создание индивидуальных схем терапии онкологических заболеваний – одно из магистральных направлений современной медицины. Общим методом решения этой проблемы служит разработка комбинированных методов лечения. Перспективность комбинированного применения ионизирующего излучения и ультразвука в терапии злокачественных опухолей определяется взаимным дополнением терапевтических потенциалов двух методов. Ультразвук разрушает мембраны клеток и сосудов опухоли, повышает эффективный коэффициент диффузии лекарств (в т.ч. радиофармпрепаратов). Гипертермический эффект усиливает терапевтическое действие ионизирующего излучения. Ионизирующее излучение может приводить к прямой деструкции биологически значимых молекул внутри клеток, нарушению проницаемости ядерных и митохондриальных мембран. Комбинация методов приводит к повышению вероятности формирования первичных повреждений и снижению способности к репарации опухолевых клеток.

Ранее было изучено комбинированное действие гамма-излучения и ультразвука на фермент щелочная фосфатаза (ЩФ). Было установлено, что при последовательном действии ультразвука и гамма-излучения на биомакромолекулу наблюдается синергетический эффект, зависящий от порядка воздействий, который отсутствует на молекулярном уровне. Целью данной работы является оценка влияния комбинированного последовательного действия гамма-излучения и ультразвука на природу комплекса щелочная фосфатаза – ингибитор – следующий (модельный) уровень биологической организации.

ЩФ (ЕС 3.1.3.1) – субъединичный фермент, содержащийся в клеточных структурах и локализованный на мембранах клеток. Изменение активности ЩФ в результате воздействий может свидетельствовать об изменении состояния мембранных структур, что используется в медицине, в том числе для ранней диагностики онкологических заболеваний. В качестве ингибитора ЩФ выбраны гуминовые вещества (ГВ) – супрамолекулярный высокополидисперсный ансамбль продуктов окисления биопрекурсоров. Использование ГВ в медицине становится всё более распространенным – исследовано, в том числе *in vivo*, их влияние на рост раковых клеток. Представляет интерес исследование комбинированного действия УЗ и ионизирующего излучения на свойства комплекса ГВ и ЩФ, являющегося, в данном случае, моделью биологической структуры.

ЩФ охарактеризовали методами электрофореза, измерения поверхностного натяжения, размера, заряда и дзета-потенциала частиц. В работе использованы два препарата ГВ – гумат калия из леонардита и фульват натрия из торфа, которые охарактеризованы методами эксклюзионной хроматографии,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, УФ-видимой-спектроскопии, масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса, динамического и статического светорассеяния.

Изучено взаимодействие ГВ и ЩФ в растворе. Для гумата и фульвата установлено наличие взаимодействия между ферментом и ГВ. Это взаимодействие медленное, предполагаемый комплекс формируется в течение нескольких суток, причём время формирования и характер взаимодействия зависит от соотношения ЩФ – ГВ. Во всех случаях ферментативная активность ЩФ в комплексе превышает активность нативного фермента, динамика изменения активности имеет экстремум во времени.





**Фазовый и химический состав твердых радиоактивных отходов  
приповерхностного хранилища конверсионного уранового производства**  
*Наливайко К.А., Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Семеничев В.С.*

*Аспирант, 4 год обучения*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [k.a.nalivaiko@urfu.ru](mailto:k.a.nalivaiko@urfu.ru)*

Приповерхностное хранилище № 1 АО «ЧМЗ» (г. Глазов, Удмуртская Республика) с 1951 по 1980 г использовалось для хранения отходов уранового, кальциевого и циркониевого производств предприятия. За это время было накоплено порядка 2 млн тонн радиоактивных отходов (РАО), которые в настоящее время ожидают кондиционирования. С целью снижения удельной активности шлама и создания физического барьера для предотвращения пылеуноса радиоактивных частиц с поверхности хранилища в ходе его эксплуатации осуществлялось смешение отходов различных производств. Поэтому состав твердых РАО отличается высокой степенью неоднородности, как по зонам размещения отходов в приповерхностном хранилище, так и по глубине их залегания.

Толщина рекультивационного слоя грунта приповерхностного хранилища составляет 3–4 м. Более чем на 60 масс.% он состоит из кварца. В фазовый состав также входят алуноген, анортит, альбит, жисмондин, мусковит, кальцит, гипс. Помимо элементов, характерных для установленных соединений, в грунте наблюдается повышенное содержание Fe (2–6 масс.%) и Ti (0.3–0.6 масс.%), что указывает на присутствие в рекультивационном слое титан- и железосодержащих минералов.

На глубине 4–7 метров РАО на 50–90 % состоят из сульфата кальция. Это обусловлено нейтрализацией кислых сульфатных растворов уранового производства известковым молоком. Содержание урана в РАО составляет 0.01–0.1 масс.%, при этом он распределен равномерно по всему объему шлама. При обработке стоков уранового производства известковым молоком уран переходит в осадок преимущественно в результате адсорбционного и изоморфного соосаждения. Значительное содержание в отходах Fe (1.0–4.0 масс.%), K (0.2–1.3 масс.%), As (0.1–0.4 масс.%), P (0.1–0.3 масс.%), Pb (около 0.1 масс.%) обусловлено минеральным составом поступавших на переработку урановых руд. Присутствие в шламах Mn (1.4–3.8 масс.%) и F (0.4–4.7 масс.%) связано с применявшимися на предприятии технологиями переработки урановых руд и концентратов.

В одной из областей хранилища на глубине 4–5 м находится слой отходов циркониевого производства, основными фазами которого являются кальцит (60–75 масс.%) и фторид кальция (около 30 масс.%). Содержание в шламе циркония составляет порядка 0.9 масс.%, молибдена — 0.3 масс.%, ниобия — 0.1 масс.%.

Также обнаружены зоны размещения отходов кальциевого производства. В одной из них они составляют лишь небольшой слой на глубине 3–4 м, в другой — являются основой шлама, залегающего ниже рекультивационного слоя грунта. Фазовый состав отходов кальциевого производства более чем на 63 % представлен кальцитом. Химический состав шлама отличается повышенным содержанием Mg (6–10 масс.%), Ni (0.2–0.4 масс.%), Cu (0.2–0.9 масс.%) и Cl (более 0.5 масс.%), что являются характерной особенностью отходов производства металлического кальция. Содержание урана в шламе составляет до 0.5 масс.%. Он присутствует как в связи с кальцитом, так и в виде отдельных фаз: уранофан-альфа (0.8–1.2 масс.%) и уранкалкарит (0.7 масс.%). Уранофан-альфа является частью нескрытых урановых минералов, уранкалкарит образовался в процессе формирования твердой фазы отходов из перенасыщенных кальцитом водных растворов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846,  
<https://rscf.ru/project/22-29-00846/>*



## Лабораторный спектрометр рентгеновского поглощения для анализа структуры соединений актинидов

Новичков Д.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [danylo.novichkov@gmail.com](mailto:danylo.novichkov@gmail.com)

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) в настоящее время является передовым методом исследования структуры веществ и электронного состояния [1,2].

Одним из преимуществ метода является выявление даже незначительных изменений в структурных и электронных свойствах исследуемых образцов.

Эксперименты обычно проводятся на синхротронах, однако ограниченный доступ к синхротронному времени существенно уменьшает возможность проведения исследований. Особенную сложность представляют исследования соединений актинидов, изучение которых на синхротронах могут быть произведены только на специально оборудованных измерительных станциях [4]. Кроме того, транспортировка радиоактивных образцов требует специальных мер безопасности.

В связи с этим лабораторные спектрометры [5] уже активно используются в области исследований различных материалов и показывают хорошие результаты. На кафедре радиохимии МГУ имени М.В. Ломоносова был собран рентгеновский лабораторный спектрометр.

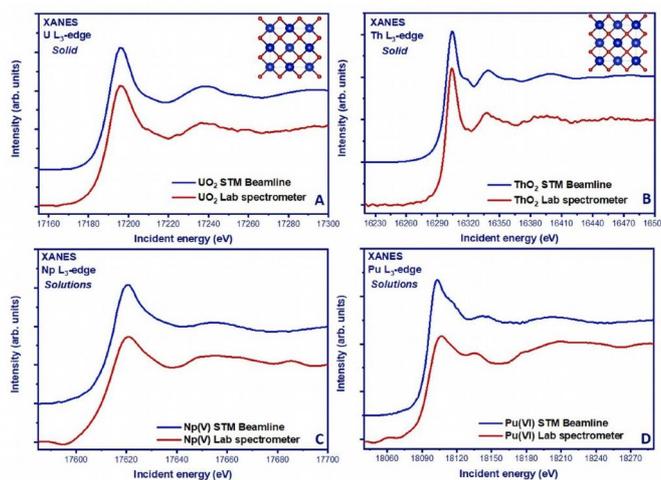


Рис. 1. Сравнение экспериментальных спектров XANES зарегистрированных на  $L_3$  краях на лабораторном спектрометре (красный) и на синхротроне (синий)

Полученные данные на спектрометре обладают таким же разрешением, что и на синхротроне. Лабораторный спектрометр имеет большой потенциал особенно в области актинидов, где требуются значительные усилия для безопасного проведения эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации грант № 075-15-2022-1107.

### Литература

1. Bianconi A., "Surface X-Ray Absorption Spectroscopy: Surface Exafs and Surface Xanes." Appl. Surf. Sci., vol. 6, no. 3–4, pp. 392–418, 1980, doi:10.1016/0378-5963(80)90024-0.
2. Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Martin, P. & Glatzel, P. Chemical state of complex uranium oxides. Phys. Rev. Lett. 111, 253002 (2013).
4. Scheinost, A. C. et al. ROBL-II at ESRF: a synchrotron toolbox for actinide research. J.Synchrotron Radiat. 28, 333–349 (2021).
5. Honkanen, A. P. et al. Johann-type laboratory-scale x-ray absorption spectrometer with versatile detection modes. Rev. Sci. Instrum. 90, (2019).



**Экспериментальное моделирование процесса обогащения изотопа бор-10  
химическим обменом в системе жидкость-жидкость**

**Панюкова Н.С., Иванов П.И.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*

*E-mail: [nat.panyukova@gmail.com](mailto:nat.panyukova@gmail.com)*

В продолжение комплекса работ [1-4] по разделению изотопов бора методом химического обмена в системах жидкость-жидкость рассмотрены результаты экспериментального моделирования прямоугольного каскада, состоящего из статических ячеек, по обогащению изотопа бор-10. В качестве рабочей системы использовалась «водный раствор борной кислоты с добавлением гидроксикарбоновой кислоты – раствор комплекса бор-амин в ксилоле». В качестве комплексообразующего агента использовали три-н-октиламин.

Процесс разделения изотопов бора осуществлялся в динамических условиях в противоточном режиме в течение 30 часов. По изменению концентрации изотопа бор-10 была определена эффективность статической ячейки с использованием графического метода  $x-y=f(x)$  диаграммы и аналитического метода Коэна.

*Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении исследований.*

**Литература**

1. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1099. P. 012006.
2. Ivanov P.I., Khoroshilov A.V., Ryanin D.V. Inversion of boron isotope effect during chemical exchange in extraction systems // Материалы XVII Международной научной конференции и школы молодых ученых «Физико-химические процессы в атомных системах». М. НИЯУ МИФИ. 2019. С. 56.
3. Иванов П.И., Хорошилов А.В. Разделение изотопов бора методом химического обмена с использованием борной кислоты // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 2. С. 276-280.
4. Khoroshilov A. V., Ivanov P. I. Boron isotope separation by extraction method: features of the phase composition and flow reflux // J. Phys.: Conf. Ser.: Modern Problems in Physics of Separation in Nuclear Fuel Cycle, Virtual, Online. 2021. P. 012018.



## Предсказание константы устойчивости комплексов металлов с помощью графовой нейронной сети Пикулин И.С.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: [ivan.pikulin@chemistry.msu.ru](mailto:ivan.pikulin@chemistry.msu.ru)

Для эффективного экстракционного разделения при переработке отработавшего ядерного топлива необходимо подбирать лиганды, обеспечивающие высокую константу устойчивости комплексов с металлами. Для экспериментального определения констант устойчивости комплексов требуется достаточно много времени и ресурсов. В связи с этим представляется актуальной задача теоретического предсказания констант устойчивости комплексов различных металлов с органическими лигандами.

В последние годы графовые нейронные сети с успехом применялись для решения различных прикладных химических задач [1,2]. В рамках данной работы была исследована возможность использования подобной архитектуры для предсказания констант устойчивости комплексов металл-лиганд.

Разработанная архитектура нейронной сети (рис. 1) позволяет по известному катиону металла и двумерной формуле органического лиганда предсказать значение константы устойчивости их комплекса (состава 1:1). В ходе работы подобраны оптимальные значения гиперпараметров.

С использованием подобранных гиперпараметров обучены 2 модели: одна для комплексов переходных металлов ( $R^2 > 0.9$ ), другая для комплексов f-элементов (для большинства доступных актиноидов  $R^2 > 0.8$ ).

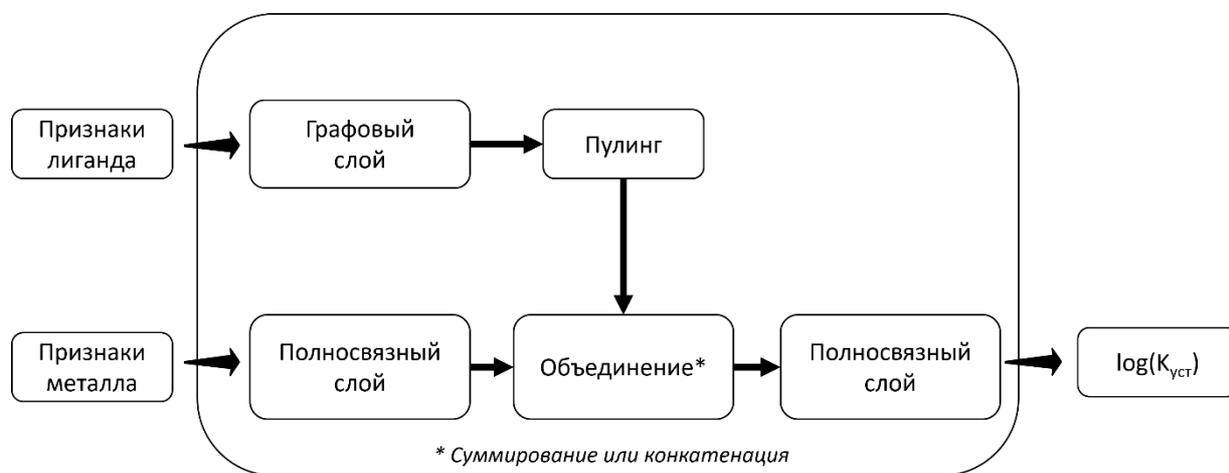


Рис. 1. Архитектура нейронной сети

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова.

### Литература

1. Chen C. et al. Graph Networks as a Universal Machine Learning Framework for Molecules and Crystals // Chemistry of Materials. American Chemical Society, 2019. Vol. 31, № 9. P. 3564–3572.
2. Korolev V. et al. Graph Convolutional Neural Networks as “general-Purpose” Property Predictors: The Universality and Limits of Applicability // J Chem Inf Model. American Chemical Society, 2020. Vol. 60, № 1. P. 22–28.



## Получение соединений, меченных висмутом, в среде сшитого декстрана

**Польняков Г.А.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [gleb.polniakov@chemistry.msu.ru](mailto:gleb.polniakov@chemistry.msu.ru)*

В последнее время замечен огромный прогресс в сфере ядерной медицины, нашедшей применение в таких областях, как кардиология (46 % от общего числа диагностических исследований), онкология (34 %), неврология (10 %). В онкологии (радиобиология опухолей) ядерная медицина выполняет такие задачи, как выявление опухолей, метастазов и рецидивов, определение степени распространенности опухолевого процесса, дифференциальная диагностика, лечение опухолевых образований и оценка эффективности противоопухолевой терапии.

В настоящее время в медицине применяются различные радионуклиды; их выбор определяется такими параметрами, как селективность нуклида или его соединений к различным органам и тканям, тип излучения в зависимости от характера исследования, период полураспада. Одним из перспективных для медицинского использования радионуклидом является  $^{213}\text{Bi}$ , отделяемый от материнского  $^{225}\text{Ac}$ . Удобным представляется вариант разделения этих радионуклидов на двухколоночном генераторе, где материнский радионуклид сорбируется на первом сорбенте, а дочерний — на втором, в качестве которого можно использовать сшитый декстран. Он имеет ряд преимуществ по отношению к традиционному «прямому» одноколоночному генератору, а именно, более высокую радиационную стойкость и более эффективную очистку как от материнского радионуклида, так и от продуктов распада долгоживущей примеси  $^{227}\text{Ac}$ , часто сопутствующей  $^{225}\text{Ac}$ . Кроме того такая система позволяет проводить хелатирование или мечение конъюгата непосредственно во второй колонке, что существенно экономит время, это особенно важно в случае короткоживущего  $^{213}\text{Bi}$  (46 мин).

Селективность сшитого декстрана к неорганическим ионам проявляются тогда, когда в качестве элюента используется только водный раствор. Сшитый полисахарид исследовали с точки зрения взаимодействия с гидрофобными участками гелевой матрицы, а также гидрофильными функциональными группами. Некоторые исследователи предположили, что гидрофобная часть гелевых матриц играет важную роль в сорбции неорганических анионов. Например, разрушающие структуру анионы имеют большее сродство к сшитому декстрану, чем к структурообразующим анионам.

В настоящем исследовании было показано, что сорбция  $\text{Bi}$  реализуется лучше всего в слабokonцентрированных растворах солей (к примеру, используем в медицине 0.15 М растворе  $\text{NaCl}$ ), а десорбция реализуема в растворах хелаторов (ДТПА) и биоконъюгатов (ДТПА–nimotuzumab), которые в дальнейшем можно использовать для комбинированного лечения злокачественных опухолей.

### Литература

1. Ermolaev S., Skasyrskaya A., Vasiliev A. A Radionuclide Generator of High-purity Bi-213 for Instant Labeling //Pharmaceutics. – 2021. – Т. 13. – №. 6. – С. 914.





## Определение оптимальных параметров (режимов) экспериментальной установки по выходу радионуклидов в газовую фазу

*Рагулин И.Ю., Кощеева А.М., Родин А.В*

*Специалист*

*Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, Москва, Россия*

*E-mail: [ragulin@secnrs.ru](mailto:ragulin@secnrs.ru)*

На предприятиях топливного цикла не исключены аварии, связанные с выходом радионуклидов в газообразную фазу в случае нарушения целостности оборудования. Из-за чего образовавшиеся радиоактивные аэрозоли и/или газообразные радиоактивные продукты могут поступать в окружающую среду. Основными источниками выброса могут быть трубы, вентиляционные шахты, аэрационные фонари, газоходы, воздухопроводы, места загрузки, выгрузки или хранения сырья, материалов, продукции и веществ, неплотности технологического оборудования, через которые радиоактивные вещества (РВ) поступают в атмосферный воздух [1, 2]. Перечень тех РВ, в отношении которых на обязательной основе применяется нормирование, установлен распоряжением Правительства Российской Федерации [3] и включает в себя потенциально опасные 94 радионуклида в выбросах в атмосферный воздух. Среди которых наибольший интерес представляют РН, обладающие высокой миграционной способностью, включая стронций (иттрий), цезий, рутений, технеций, минорные актиниды.

В настоящей работе, с учетом вышеизложенного, в ФБУ «НТЦ ЯРБ» была создана экспериментальная установка по улавливанию отдельных химических элементов, которые в случае нарушений нормальной эксплуатации способны перейти в газовую фазу и нанести значительный вред окружающей среде. Основными параметрами, влияющими на скорость испарения с поверхности жидкости, являются: температура теплоносителя, скорость подачи воздуха через насосы, высота тефлоновых трубок в исследуемых образцах над поверхностью жидкости и в ловушке, объем образца в ловушке, время улавливания, площадь поверхности, состав исследуемого раствора и т.д. Данные параметры были отработаны на экспериментальной установке, где в качестве исследуемых образцов использовали однокомпонентные растворы нитратов металлов. Полученные результаты позволили достичь оптимальных условий проведения процесса улавливания, вышедших с поверхности жидкости РН, и выйти на нормальный режим работы установки.

Таким образом, в ходе проведенных исследований были определены оптимальные параметры экспериментальной установки, которые позволили рассчитать скорость выхода РН в газовую фазу. Полученные данные в дальнейших исследованиях будут опробованы на растворах-имитаторах технологических сред.

### Литература

1. Строганов А. А., Курындин А. В., Шаповалов А. С., Орлов М. Ю. О нормировании выбросов радиоактивных веществ в атмосферный воздух // Ядерная и радиационная безопасность. 2013. № 2 (68). С. 3 – 6. ISSN 2218-8665.
2. Курындин А. В., Шаповалов А. С., Орлов М. Ю., Тимофеев Н. Б. Развитие системы государственного нормирования выбросов и сбросов радиоактивных веществ в Российской Федерации // Ядерная и радиационная безопасность. 2022. № 2 (104). С. 50 – 61. DOI: 10.26277/SECNRS.2022.104.2.003.
3. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды: утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.07.2015 г. № 1316-р.





**Разработка радиационно-стойких композиций  
на основе растворов макроциклических полиэфиров,  
применимых для создания радионуклидного генератора  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$**

**Рычков П.В.<sup>1,2</sup>, Закурдаева О.А.<sup>2</sup>, Нестеров С.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 5 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail: [rychkovpvski@gmail.com](mailto:rychkovpvski@gmail.com)*

Одним из перспективных вариантов получения  $^{90}\text{Y}$ , используемого для создания радиофармацевтических препаратов для лечения ряда онкологических заболеваний и ревматоидного артрита, является экстракционное [1] и/или экстракционно-хроматографическое [2] извлечение материнского изотопа  $^{90}\text{Sr}$  из радиоактивных отходов, накапливающихся при переработке ТВЭЛ, с последующим разделением пары Sr/Y. Для данных целей могут быть использованы селективные макроциклические комплексообразователи – краун-эфиры (КЭ), в частности, дициклогексанозамещенные КЭ, однако существенным недостатком описанных в литературе систем является вымывание экстрагента в водную фазу. Известно, что устойчивость макроцикла к вымыванию можно повысить, используя в качестве растворителя 1,1,7-тригидрододекаперфторгепатнол [3]. Соответственно, в рамках данной работы были протестированы системы на основе изомеров *цис-син-цис*-ДЦГ-18-краун-6 и *цис-анти-цис*-ДЦГ-18-краун-6 в 1,1,7-тригидрододекаперфторгепатноле и оценены важные для радиохимических приложений параметры, такие как растворимость в органической фазе, экстрагируемость  $\text{HNO}_3$  и радиационную стойкость.

С использованием оригинальной экстракционно-спектрофотометрической методики была определена растворимость индивидуальных стереоизомеров ДЦГ18К6 в предложенном растворителе. Была изучена экстрагируемость азотной кислоты 1,1,7-тригидрододекаперфторгепатнолом и его растворами. Оказалось, что сам растворитель обладает высокой экстракционной способностью по отношению к  $\text{HNO}_3$  в области ее высоких концентраций. С другой стороны, существенное влияние стереоизомерии ДЦГ18К6 на данный процесс отсутствовало.

Анализ результатов ЭПР-спектроскопического исследования низкотемпературного (77 К) радиолиза 1,1,7-тригидрододекафторгептанола и его растворов, содержащих *цис-син-цис*-ДЦГ18К6, позволил заключить, что радиационной деструкции преимущественно подвергался растворитель, тогда как радиолиз растворённого макроцикла в выбранных экспериментальных условиях был незначителен.

*Работа в ИСПМ РАН была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, тема FFSM-2021-0004.*

#### **Литература**

1. Chuang J. T., Lo J. G. The solvent extraction of carrier-free  $^{90}\text{Y}$  from  $^{90}\text{Sr}$  with crown ethers // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1995. – Vol. 189. № 2. – P. 307-317.
2. Pichestapong P., Sriwiang W., Injarean U. Separation of Yttrium-90 from Strontium-90 by extraction chromatography using combined Sr Resin and RE Resin // Energy Procedia. – 2016. – Vol. 89. – P. 366 – 372.
3. Ворошилов Ю. А., Логунов М. В., Смольянихин К. В., Яковлев Н. Г. Стендовые испытания технологии совместного извлечения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из жидких высокоактивных отходов экстрагентом на основе краун-эфиров // Вопросы радиационной безопасности. – 2013. – № 2. – С. 23-33.



**Реакционная способность гидрида пентакарбонила технеция (I)****Сахоненкова А.П.<sup>1,2,3</sup>, Мирославов А.Е.<sup>1,2,3</sup>, Шатковский Д.П.<sup>2</sup>**

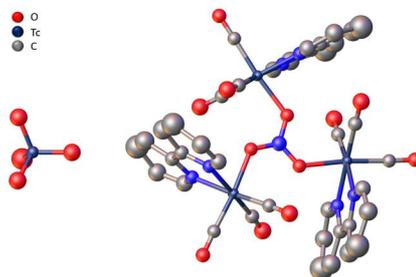
Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup>Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Челябинская область, Озерск, РоссияE-mail: [annash000@gmail.com](mailto:annash000@gmail.com)

Недавно наша научная группа обнаружила  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в следовых количествах при гидролизе  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  [1]. Позже нами был найден метод синтеза  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  в макроколичествах, заключающийся в восстановлении пентакарбонилгалогенидов технеция-99 боргидридом натрия в спирте. ИК-спектр  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , гексан): 2021.3 (с.,  $\nu(\text{CO})$ ), 2016.4 (ср.  $\nu(\text{CO})$ ); EI масс-спектр продукта расщ. для  $[M^+]$ :  $m/z$  240.1 а.е.м., найден.: 239.9 а.е.м.

Мы установили, что  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  легко окисляется даже слабыми окислителями, например,  $\text{I}_2$ , с образованием  $[^{99}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ . Гидрид пентакарбонила технеция-99 вступает во взаимодействия с сильными кислотами, например при действии  $\text{F}_3\text{CCOOH}$  образуется  $[^{99}\text{Tc}(\text{F}_3\text{CCOO})(\text{CO})_5]$ , однако со слабыми кислотами, такими как,  $\text{HCOOH}$  не реагирует.

Карбонильные группы в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$ , в отличие от пентакарбонилгалогенидов технеция, с трудом замещаются другими лигандами. При взаимодействии  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  с избытком имидазола при нагревании образуется трикарбонильный комплекс  $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{imid})_3]^+$ .  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  взаимодействует с бидентатными азотсодержащими лигандами, 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином, только при нагревании до 70 °С и в присутствии воздуха, при этом образуются трикарбонильные комплексы с пертехнетатным противоионом  $[\text{TcO}_3(\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}))_3]\text{TcO}_4$  ( $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}, \text{phen}$ ). Структура данного комплекса приведена на рисунке.

Рис. 1. Структура  $[\text{TcO}_3(\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy}))_3]\text{TcO}_4$  по данным РСА

$[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  стабилен в инертной атмосфере при нагревании до 80 °С, но в присутствии влаги воздуха при комнатной температуре медленно тримеризуется с образованием  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ , а при нагревании до 80 °С в течение часа  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  переходит в  $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ . При 270 °С  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  легко разлагается до металлического технеция, это свойство гидрида пентакарбонила технеция позволяет применять его в качестве исходного вещества для нанесения технециевых покрытий методом термического осаждения из газовой фазы.

Таким образом, связь  $^{99}\text{Tc}-\text{H}$  в  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  прочная ковалентная,  $[^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5]$  вступает в реакции окисления, а также замещения карбонильных групп.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057, <https://rscf.ru/project/22-13-00057/>

**Литература**

1. Miroslovov A.E., Shishkina A.P., Sidorenko G.V. et. al. Hydrolysis of Hexacarbonyltechnetium(I) Cation: Formation and Structure of Technetium Carbonyl Hydride  $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$  // Inorg. Chem. 2020, Vol. 13, P. 9239-9243



### Взаимодействие производных замещённых фосфиноксидов с актинидами в различных степенях окисления.

*Сиволан А.А.<sup>1,2</sup>, Федосеев А.М.<sup>1</sup>*

*Студентка, 2 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

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

Органические соединения, содержащие фосфорильную группу, играют очень важную роль в химии f-элементов благодаря высокому сродству фосфорильных атомов кислорода к их катионам. Подобного рода соединения уже достаточно давно изучаются и применяются в технологических процессах. Поэтому представляется целесообразным изучение новых органических лигандов, а именно влияние природы заместителей при атоме фосфора и в бензольных кольцах, и взаимодействия этих лигандов с различными валентными формами f-элементов.

В настоящей работе исследовано комплексообразование актинидов U(IV, VI), Np(IV, V, VI) и Pu(VI), с органическими лигандами — диэтил(5-этил, 2-гидроксифенил)фосфонатом, диэтил(5-этил, 2-гидрокси, 3-нитрофенил)фосфонатом и N-аллил-1-(дифенилфосфорил)-метантиоамидом.

Структура комплексов U(VI) и Np(VI), выделенных в кристаллическом виде, определена методом РСА. Проведено спектрофотометрическое титрование растворов Np(VI), Pu(VI) в ацетонитриле растворами лигандов. Установлено формирование в растворе комплексов Np(V) и Pu(VI) с N-аллил-1-(дифенилфосфорил)метантиоамидом. Приведены электронные спектры поглощения некоторых полученных кристаллических соединений.





**Исследование влияния условий синтеза кристаллических матриц для иммобилизации РАО на основе муратаита на их свойства и структуру**  
**Скворцов М.В.<sup>1,2</sup>, Стефановская О.И.<sup>1</sup>, Князев О.А.<sup>1</sup>, Родин А.В.<sup>1,2</sup>**

*Научный сотрудник*

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,  
Москва, Россия*

*E-mail: [mkskvortsov@secnrs.ru](mailto:mkskvortsov@secnrs.ru)*

Одной форм для надежной иммобилизации ВАО является керамика, вследствие ее высокой химической и радиационной устойчивости. Для долгоживущих радионуклидов актинидов (Np, Pu, Am, Cm) предпочтительны устойчивые кристаллические матрицы, в том числе на основе муратаита [1].

В данной работе изучены образцы, полученные двумя методами: кристаллизацией из расплава методом индукционного плавления в Холодном тигле (ИПХТ) и спеканием методом прямого нагрева в печи сопротивления. Составы керамики в таб. 1.

Таблица 1. Расчетные составы образцов TZ-10, 11, 12

№	оксиды									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> масс. %	CaO масс. %	TiO <sub>2</sub> масс. %	MnO масс. %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> масс. %	ZrO <sub>2</sub> масс. %	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> масс. %	CeO <sub>2</sub> масс. %	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> масс. %	
Tz-10	5	10	50	10	5	10		10		
Tz-11	5	10	55	10	5	5	5		5	
Tz-12	5	10	50	10	5	10			10	

В печи сопротивления образцы синтезировали при температурах 1300, 1350, 1400 °С. При температуре 1300 °С получились хрупкие образцы, претерпевшие фазовые превращения не полностью, в то время как при температурах свыше 1350 получились прочные спечённые образцы. Синтез образцов путем кристаллизации из расплава методом ИПХТ, при средней температуре 1700 °С, в результате которого получились однородные монолитные образцы.

Фазовый состав изучали с помощью рентгенофазового анализа на приборе EMPYREAN (2 theta= 10–90°). Полученные образцы исследовали на устойчивость по методике РСТ при температуре 90 °С в опытах длительностью 7 суток.

Установлено, что оба метода синтеза позволяют получить образцы плотностью 3.5–4.94 г/см<sup>3</sup>, содержащие муратаит. Фаза муратаита становится преобладающей при температурах синтеза выше 1350 °С. В образцах составов Tz-10,12 с повышенным содержанием ZrO<sub>2</sub> помимо основной фазы — муратаита, присутствуют цирконолит и кричтонит. Перовскит образуется в TZ-10 при температуре синтеза менее 1350 °С и в TZ-12 — при температуре синтеза 1300 °С, при увеличении температуры спекания доля муратаита в матрице повышается. В образце состава Tz-11, кроме преобладающей фазы муратаита присутствуют включения перовскита и примесь кричтонита, при увеличении температуры спекания в образцах повышается концентрация муратаита и уменьшается перовскита, что улучшает химическую устойчивость матрицы.

По результатам определения скорости выщелачивания, которая составила по Gd и Ce <10<sup>-7</sup> г/см<sup>2</sup>·сут, муратаит-содержащие матрицы, синтезированные спеканием в печи сопротивления при температуре выше 1350 °С и плавлением в холодном тигле, химически устойчивы, и могут рассматриваться для надежной иммобилизации ВАО.

#### Литература

1. П. Лаврова, С. В. Юдинцев, С. В. Стефановский, Б. И. Омеляненко, Б. С. Никонов, Муратаитовые матрицы актинидных отходов Радиохимия, 2011, т. 53, N 3, с. 196–207.



**Исследование механизмов сорбции Np(V) на почвах с различным составом****Скрылева П.И.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [polina.skryleva@chemistry.msu.ru](mailto:polina.skryleva@chemistry.msu.ru)*

Изолирование от окружающей среды радиоактивных отходов (РАО), нарабатываемых в результате функционирования предприятий ядерного топливного цикла, является актуальной проблемой ядерной энергетики. В долгосрочной перспективе основными дозообразующими компонентами РАО будут долгоживущие радионуклиды, к которым относится  $^{237}\text{Np}$ . При этом опасность представляет встречающаяся в широком диапазоне условий окружающей среды высокомолекулярная физико-химическая форма Np – диоксокатион  $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ . Для прогнозирования миграции нептуния при возможном попадании в окружающую среду важно понимание и численное описание (константа скорости реакции, вклад в сорбцию различных компонентов) его взаимодействия с различными природными объектами. Целью данной работы стало определение механизмов сорбции Np(V) на образцах хорошо охарактеризованных почв.

В данной работе в качестве источников получения информации о механизмах сорбции  $^{237}\text{Np(V)}$  использовались зависимости сорбции от pH, времени, ионной силы раствора, данные спектроскопических методов, а также метод последовательного выщелачивания, заключающийся в проведении последовательных обработок образца в порядке усиления агрессивности условий воздействия для получения распределения активности элемента по фракциям. В качестве используемой методики была выбрана модифицированная методика Тессьера [1], в которой выделяется шесть фракций, различающихся по степени лёгкости попадания в окружающую среду.

Были проведены эксперименты по сорбции Np(V) в различных условиях на горизонтах торфянисто-подзолисто-глеевой почвы Центрально-лесного природного биосферного заповедника: O, EL<sub>1hg</sub>, EL<sub>g</sub>, EL<sub>CNg</sub>, ПВG<sub>g</sub>. Горизонты почв характеризуются различным минеральным составом, содержанием природного органического вещества, железа, обменных катионов. Установлено, что на расположенных ниже остальных рассматриваемых горизонтов сорбция реализуется по механизму комплексообразования, зависит от значения pH, увеличиваясь в диапазоне от 2 до 8, причём подвижное равновесие в системе устанавливается менее чем за неделю. Для верхних горизонтов почвы с повышенным содержанием природного органического вещества наблюдалось более сложное сорбционное поведение. Постепенное увеличение сорбции в исследуемом диапазоне значений pH было представлено на всех верхних горизонтах, однако время достижения подвижного равновесия для данных систем значительно различалось (от менее чем одного дня до нескольких месяцев). Предполагаемым объяснением такого сорбционного поведения является восстановление Np(V) до Np(IV). Также проведены модельные эксперименты по долговременному взаимодействию нептуния с горизонтами почв в условиях, имитирующих природные (периодическое повышение влажности, температура 8 °C). Получено распределение активности нептуния по фракциям почвенного горизонта, свидетельствующее о разных формах нахождения радионуклида на различных горизонтах. Показано, что предпочтительными фракциями практически для всех горизонтов являются легкодоступные и неудерживаемая, однако для верхних горизонтов заметно повышение доли нептуния в недоступной фракции.

*Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".*

**Литература**

1. Tessier P.A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, № 7. P. 844-851.





## Градуировка по энергии радиографической системы с запаасающими пластинами

Смирнова А.Д.

Студентка, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: [SAlexa2807@mail.ru](mailto:SAlexa2807@mail.ru)

«Горячие» частицы, представляющие собой скопление радионуклидов с радиоактивностью, превышающей активность окружающей среды, возникают в окружающей среде из-за атмосферных и наземных ядерных испытаний или в результате аварийных ситуаций на атомных электростанциях. Для человека они представляют потенциальную опасность при попадании в организм с водой или в виде аэрозолей (размер частицы от 1 до 15 мкм). «Горячие» частицы могут существовать в различных средах, переходить из почвы в аэрозоли, попадать в поверхностные и грунтовые воды, распространяться в форме аэрозоля на значительные расстояния.

Один из наиболее распространенных методов поиска и анализа «горячих» частиц в загрязненных объектах (почвах, растениях) является цифровая радиография с использованием запаасающих гибких частиц многократного использования (Imaging Plate). Этот метод является качественным, но благодаря калибровке становится возможным его использование в полуколичественном анализе, тем самым возможно определение доли активности, запасенной в «горячих» частицах относительно активности пробы.

Регистрируемая с помощью этого метода интенсивность зависит от коэффициента регистрации и активности рассматриваемого нуклида. В работе была проведена радиография стандартных образцов одинаковой активности различных нуклидов для оценки возможности калибровки по энергии излучения (рис.1), показаны уравнения прямых, по которым соответственно были рассчитаны коэффициенты регистрации для каждой серии растворов нуклидов.

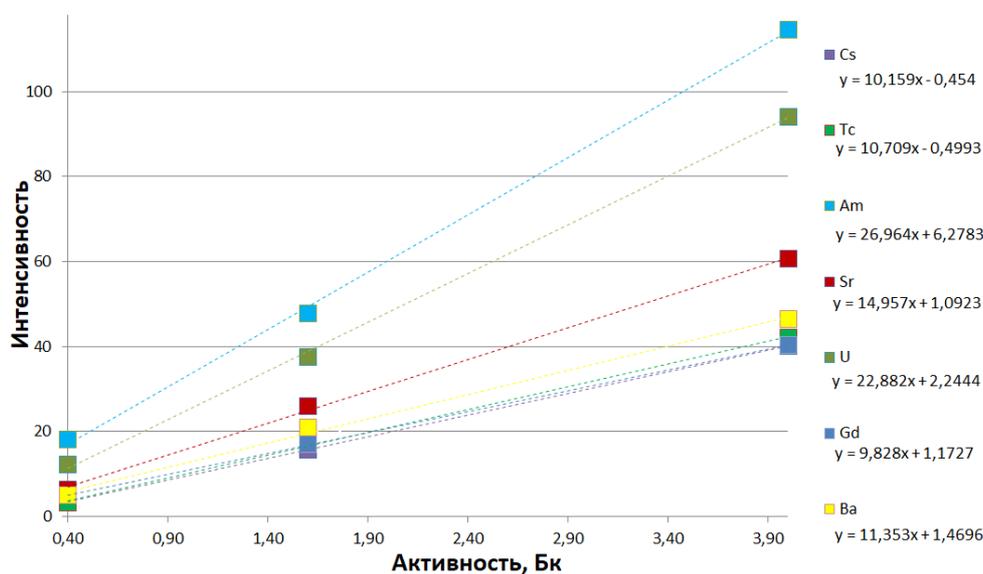


Рис.1. Зависимость интенсивности излучения от активности нуклидов

Коэффициенты регистрации различаются для радионуклидов с различной энергией прямо пропорционально, что позволяет использовать данный метод для полуколичественного анализа.



**Кинетика растворимости  $UO_{2.05}$  в жидкостях биологического значения****Строганов Н.А.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [210211rrr@mail.ru](mailto:210211rrr@mail.ru)

При различных сценариях поступления радионуклидов в окружающую среду, таких как ядерные взрывы и аварии с разрушением активной зоны реактора, одной из основных форм радионуклидов являются «горячие» частицы. Они представляют значительную опасность для людей в связи с возможностью попадания внутрь (преимущественно при дыхании или проглатывании). Это обуславливает важность исследования скорости растворения окисленных форм урана в биологических жидкостях для определения потенциальной опасности для организма человека урановых «горячих» частиц.

Данная работа посвящена исследованию кинетики растворения  $UO_{2.05}$  в имитаторах различных жидкостей биологического значения: желудочной, кишечной и легочной (в дальнейшем для сравнения был так же проведён эксперимент с 0.01M HCl).

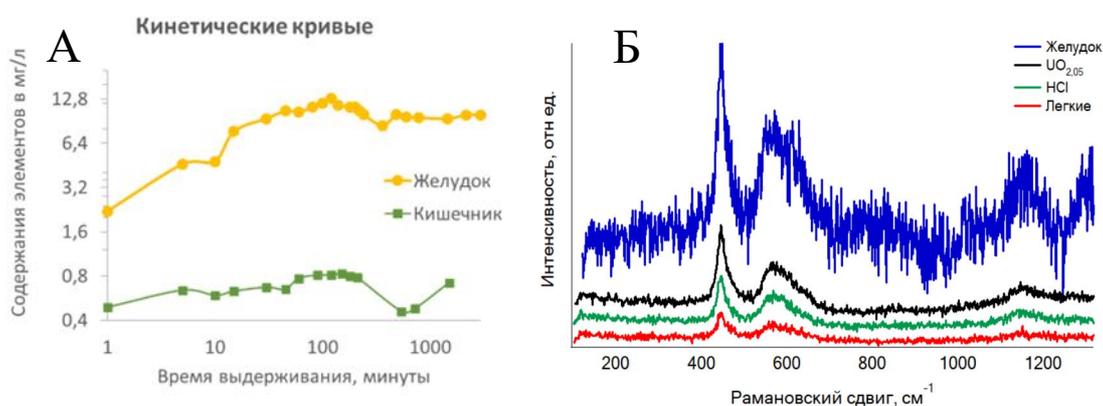


Рис. 1. А. Кинетические кривые для желудочной и кишечной жидкости; Б. Рамановские спектры осадков

Для имитаторов желудочной и кишечной жидкостей были получены зависимости (рис.1А), схожие между собой. Спустя примерно 3–4 часа после начала эксперимента достигается максимум концентрации, после чего происходит её падение (по изначальному предположению — в связи с образованием новой фазы) с дальнейшим возрастанием и выходом на плато. Итоговая концентрация для желудочной жидкости составила около 9.8 мг/л, для кишечной — около 0.72 мг/л.

Нерастворившиеся остатки после кинетического эксперимента были исследованы методом рамановской спектроскопии (рис.1Б).

Пики исследованных осадков совпадают с характерными для  $UO_{2.05}$  (445, 520 и 1150  $cm^{-1}$ ), из чего можно сделать вывод об отсутствии в них других примесей и образования новой фазы, но не позволяет объяснить кинетические кривые.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что наблюдающиеся на кинетических кривых минимумы концентрации объясняются не появлением новой твёрдой фазы, а связыванием урана с органическим веществом, содержащимся в имитаторе жидкостей организма, например, пепсином или цитратами. Этот вопрос требует дальнейшего исследования изменений, происходящих в твердой фазе.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант номер 19-73-20051.



## Выбор матрицы для иммобилизации циркония

**Суркова У.В.**

Аспирант 1 г/о

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

E-mail: [uvsurkova@gmail.com](mailto:uvsurkova@gmail.com)

Иммобилизация и безопасное захоронение высокорadioактивных отходов, образующихся при облучении ядерного топлива, является актуальной проблемой атомной энергетики. Одним из долгоживущих компонентов радиоактивных отходов является  $^{93}\text{Zr}$  ( $T_{1/2} = 1.62 \cdot 10^6$  лет), который является продуктом активации циркониевых оболочек твэлов и продукта реакции деления. Одним из наиболее перспективных подходов к иммобилизации циркония является его изоморфное включение в устойчивые (химически, механически, радиационно) минералоподобные матрицы.

На основании обзора литературы выбрано два типа матриц: NZP (Sodium Zirconium Phosphate ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ) и цемент. Спекание NZP-керамик проводили при различных температурах ( $T_1 = 500$  °C,  $T_2 = 750$  °C,  $T_3 = 1000$  °C) с целью определения наиболее оптимальных условий протекания синтеза. Также протестирована известная жаропрочная композиция цемента на основе диоксидов циркония.

Выбранные матрицы были синтезированы и охарактеризованы: определены их минеральный состав, механические характеристики, выщелачивание циркония. Механическая прочность всех полученных матриц соответствует НП-019-15 ( $> 9$  МПа). Результатом данной работы является подтверждение возможности использования исследованных материалов в качестве матриц для иммобилизации циркония.



**Формирование твердых фаз Np(V) в карбонат-содержащих растворах в присутствии катионов щелочных и щелочно-земельных металлов****Тетерин Ю.А.<sup>1,2</sup>, Кузенкова А.С.<sup>1</sup>***Студент, 3 курс специалитета; аспирант, 3 год обучения*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия**E-mail: [iurii.teterin@chemistry.msu.ru](mailto:iurii.teterin@chemistry.msu.ru)*

Захоронение радиоактивных отходов является важной научной и социальной задачей, которую еще предстоит полностью решить. Одним из способов решения этой задачи является захоронение радиоактивных отходов в глубинных геологических хранилищах. Зачастую защитными барьерами в таких хранилищах служат глины и бетон, которые содержат большое количество карбонатных минералов. Одним из требований к таким хранилищам служит долговечность и устойчивость перед вымыванием, которое может привести к миграции радионуклидов на значительные расстояния. Поведение ионов в окружающей среде в значительной степени контролируется реакциями адсорбции во внутренней и внешней сферах, ионного обмена, соосаждения или структурного включения в минералы. Таким образом для обеспечения безопасности хранилища радиоактивных отходов, необходимо понимание миграционного поведения радионуклидов на молекулярном уровне.

Нептуний является высокорadioактивным и токсичным радионуклидом, который входит в состав ядерных отходов уранового топливного цикла. Исследования его поведения в карбонат-содержащих средах позволят предсказывать область распространения нептуния в окружающей среде с учетом его физико-химических форм. Таким образом, целью работы стало исследование поведения Np(V) в карбонат-содержащих растворах в присутствии катионов натрия, кальция и аммония.

В рамках работы были синтезированы фазы карбонатов Np(V) с натрием с различными соотношением Np/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Синтез фаз проводили из раствора Np(V) концентрацией 10<sup>-3</sup>–10<sup>-2</sup>М путем добавления 0.05 М NaHCO<sub>3</sub> и NaOH до pH ~8. Были проведены эксперименты по исследованию возможности катионного обмена твёрдой фазы Na-Np-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> с катионами кальция и аммония в растворе. Для этого твёрдая фаза Na-Np-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> хранилась в растворах 0.1 М хлоридов кальция или аммония в течение трех дней. Твёрдые фазы были характеризованы методами синхротронной рентгеновской дифракции (РФА), спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS), растровой электронной микроскопией (РЭМ) и термогравиметрии (ТГ).

Было выяснено, что соотношение Np/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в синтезе влияет на состав карбонатов нептуния. При соотношении Np/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 1 образуется твёрдая фаза, дифракционная картина которой совпадает с известной фазой Na<sub>0.6</sub>NpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.8</sub>·xH<sub>2</sub>O, а при увеличении количества карбонатов в системе до соотношения Np/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 0.04 образуется фаза состава NaNpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3.5H<sub>2</sub>O. В результате экспериментов по катионному обмену обнаружено, что кальций полностью замещает натрий в структуре карбоната, что было доказано при помощи РЭМ.

Возможность образования кальций карбонатных фаз Np(V) также исследовалась в режиме недонасыщения. К 0.1 М раствору CaCl<sub>2</sub> добавляли раствор Np(V) (финальная концентрация Np(V)= 0.001 М), после чего устанавливали значение pH ~8 при помощи NaOH. В процессе осаждения нептуния из раствора проводился постоянный контроль значений pH и Eh раствора, а также оценивалась степени осаждения с использованием жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10056.*



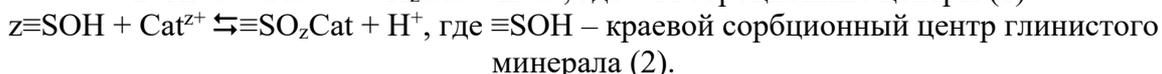
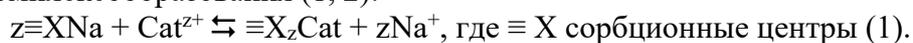
**Влияние температуры на сорбцию Cs, Sr и Np на бентонитовых глинах****Тонян И.Р.***Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [iton612@yandex.ru](mailto:iton612@yandex.ru)*

Важной задачей при захоронении высокоактивных отходов (ВАО) является создание защитной системы инженерных барьеров, предназначенных для долгосрочного обеспечения безопасности хранилища. Для данных целей предполагается использование барьерных материалов, которые ввиду высокой сорбционной способности и низкой водопроницаемости способны предотвратить поступление радионуклидов в окружающую среду – например, природные глины. Предполагается, что за счет радиоактивного распада компонентов ВАО температура на границе контейнера с барьером может достигнуть 80 °С. Повышение температуры может привести к частичному растворению глин [1], и изменению состава раствора, что необходимо учитывать при исследовании сорбционного поведения радионуклидов.

В работе было изучено влияние температуры на минеральный состав образцов глин, состав раствора, и сорбцию  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{237}\text{Np}$ . Эксперименты проводились на образцах природных глин месторождений 10 Хутор, Таганское и Кантатское при температурах 25 и 75 °С в широком диапазоне рН.

В ходе работы было изучено влияние температуры и времени на состав раствора, контактирующего с исследуемыми образцами, и минеральный состав глин. Для всех образцов глин наблюдается увеличение концентрации  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  в растворе при увеличении температуры и времени контакта с образцом. Наблюдаемый эффект может быть связан с растворением глины, причем скорость данного процесса увеличивается с увеличением температуры.

Механизмы сорбции выбранных радионуклидов различается. Для  $\text{Cs}^+$  характерно взаимодействие путем ионного обмена (1), для  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{NpO}_2^+$  по механизмам ионного обмена и комплексообразования (1, 2):



Обнаруженные различия температурных зависимостях могут быть связаны с различиями в механизмах сорбции и энергии гидратации катионов. Для  $\text{Cs}^+$  наблюдается снижение сорбции при повышении температуры и увеличении длительности выдерживания. Подобное поведение  $\text{Cs}^+$  обусловлено повышением подвижности иона в растворе при повышении температуры в виду низкой энергии гидратации, что вызывает десорбцию с поверхности глины [2]. Увеличение температуры и времени слабо влияют на сорбцию  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{NpO}_2^+$ , но выдерживание в течение длительного времени при 75 °С снижает сорбцию  $\text{Sr}^{2+}$  при рН<4. Слабое влияние температуры обусловлено близкими по энергии затратами на дегидратацию и связывание ионов с поверхностью [3].

**Литература**

1. Rozalén M., Brady P. V., Huertas F.J. Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc., 2009. Vol. 333, № 2. P. 474–484.
2. Shahwan T., Akar D., Eroğlu A.E. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs<sup>+</sup> ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 285, № 1. P. 9–17.
3. Tertre E. et al. Experimental sorption of Ni<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Ln<sup>3+</sup> onto a montmorillonite up to 150°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, № 21. P. 4937–4948.





**«2+1» трикарбонильные комплексы технеция-99 и рения с N,N'-бидентантными лигандами и метил-11-изоцианоундеканоатом**  
**Тюпина М.Ю.<sup>1,2</sup>, Сахоненкова А.П.<sup>1,2,3</sup>, Мирославов А.Е.<sup>1,2,3</sup>, Сидоренко Г.В.<sup>1</sup>**

*Начальник лаборатории*

<sup>1</sup>Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Озерск, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

В настоящее время трикарбонильные комплексы технеция и рения активно исследуются для разработки новых радиофармпрепаратов, в частности, препаратов на основе жирных кислот, позволяющих изучать метаболические процессы в миокарде. Для этой цели используются дорогостоящие йодсодержащие препараты. Для замены препаратов на основе йода-123 мы предполагаем изучить «2+1» подход для введения технеция-99m в жирные кислоты. Ранее нами были синтезированы «2+1» трикарбонильных комплексов технеция-99m и рения с N,N'-бидентантными лигандами и 2-этилизоцианацетатом, используемого в качестве модельного соединения. Комплексы выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами [1].

В данной работе мы изучили возможность использования выбранной нами «2+1» системы для введения технеция-99 и рения в молекулу реальной жирной кислоты CN(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOMe. Схема синтеза представлена ниже.

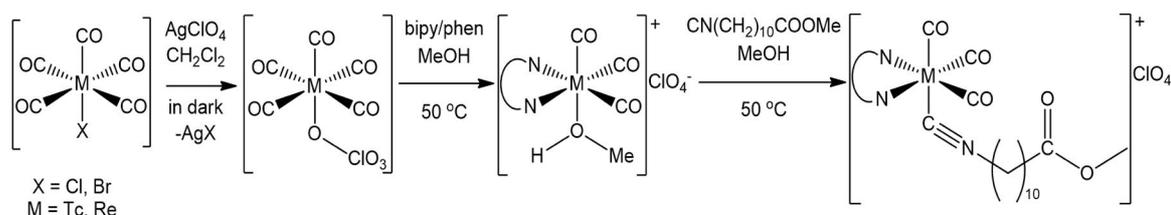


Схема 1. Синтез  $[M(CO)_3(N^N)CN(CH_2)_{10}COOMe]ClO_4$ , где M = Tc или Re, N^N = 2,2'-бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen)

Комплексы  $[M(CO)_3(N^N)CN(CH_2)_{10}COOMe]ClO_4$  выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопией и элементным анализом. ИК спектр в области валентных колебаний CO-групп имеет типичную трикарбонильную структуру: три интенсивных полосы в интервале от 2040 до 1940 см<sup>-1</sup>. Координация электронодонорной изоцианидной группы подтверждается данными спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР (смещение на 0.07 м.д. относительно свободного лиганда) и ИК спектроскопии (сдвиг на 70 см<sup>-1</sup> относительно свободного лиганда). Изучена устойчивость полученных «2+1» трикарбонильных комплексов к трансхелатированию с гистидином.

Таким образом, нами получены и охарактеризованы «2+1» трикарбонильные комплексы технеция-99 и рения с комбинацией монодентантного лиганда метил-11-изоцианоундеканоата и бидентантных лигандов. Установлено, что комплексы  $[Tc(CO)_3(N^N)CN(CH_2)_{10}COOMe]ClO_4$  и  $[Re(CO)_3(bipy)CN(CH_2)_{10}COOMe]ClO_4$  устойчивы в спиртовых растворах по отношению к трансхелатированию с гистидином, а комплекс  $[Re(CO)_3(phen)CN(CH_2)_{10}COOMe]ClO_4$  оказался неустойчивым. Полученные результаты показывают, что предложенный подход может быть использован для разработки радиофармпрепаратов на основе технеция-99m для изучения метаболических процессов в миокарде.

Выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-13-00057.

### Литература

1. Tyupina M.Yu., Miroslovov A.E., Sidorenko G.V., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P. 2+1 rhenium tricarbonyl complexes with N,N'-bidentate ligands and ethyl isocyanoacetate: synthesis, structure, and properties // Russian Journal of General Chemistry 2022. Vol. 92. P. 69.



**Влияние природного органического вещества на сорбцию Pu(V) на гетите и иллите****Фаддеева А.С.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [annafaddeeva@yandex.ru](mailto:annafaddeeva@yandex.ru)*

С начала атомной эры перед человечеством остро встал вопрос о предотвращении загрязнения окружающей среды радионуклидами. Поэтому одной из самых актуальных и современных задач является изучение миграционного поведения радионуклидов в загрязненных объектах окружающей среды. В России с 1960-х годов эксплуатируются бассейны-хранилища жидких радиоактивных отходов различного состава. Ввиду специфики эксплуатации в них создаются особые геохимические условия, которые определяют возможные пути миграции радионуклидов из них. При этом важно обеспечить безопасность таких объектов на весь срок их эксплуатации, а также продумать меры по дальнейшей реабилитации этих объектов и территории вокруг них.

Плутоний – один из наиболее токсичных техногенных радионуклидов, при этом обладает крайне сложными химическими свойствами. В окружающей среде, основными реакциями, определяющими поведение плутония, являются реакции сорбции, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции. Целью данной работы стало исследование поведения в системах Pu(V)-гетит-природное органическое вещество, Pu(V)-иллит-природное органическое вещество, в том числе в условиях эксплуатации бассейнов-хранилищ ЖРО.

В работе в качестве материалов были использованы синтезированный и охарактеризованный образец гетита ( $\alpha$ -FeOOH) и стандартные образцы гуминовых (гумат калия (Powhumus, Humintech) и фульвокислот (Fulvagra, Humintech). В ходе работы было исследовано влияние времени и значения pH на сорбцию Pu(V) в индивидуальных и тройных системах. Эксперименты проводили в диапазоне pH от 2.0 до 11.5 в растворе 0.05 М NaNO<sub>3</sub>.

Для изучения коллоидных свойств систем было проведено измерение  $\zeta$ -потенциала в диапазоне pH от 2.0 до 11.5. В результате этого эксперимента было выявлено, что коллоидная система гумат калия – гетит устойчива при значениях pH от 4 и выше, система гумат калия устойчива при pH выше 9, система гетита устойчива при pH ниже 3 и выше 8. Для контроля растворения природных органических веществ была использована спектрофотометрия. Для фульвокислоты не было выявлено зависимости растворимости от pH, однако для гумата калия наблюдается увеличение растворения с увеличением значения pH.

В результате работы были получены зависимости сорбции Pu(V) в двойных и тройных системах, содержащих гуминовые и фульвокислоты и коллоидные частицы гетита, а также твердую фазу иллиата. Было установлено изменение величины сорбции со временем, что свидетельствует о протекании в системе окислительно-восстановительных реакций во всех системах. Также удалось установить, что присутствие природных органических веществ сильно влияет на сорбцию Pu(V) и агрегативную устойчивость коллоидной системы с гетитом. Результаты последовательного выщелачивания показали, что формы нахождения плутония в тройной системе с гетитом схожи с формами нахождения в бассейне-хранилище ЖРО.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-13-00076.*



**Жидкостная экстракция урана(VI) тетраалкилдифосфониевыми основаниями****Фоминых А.Ю., Матвеев П.И., Борисова Н.Е.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Четвертичные аммониевые и фосфониевые основания активно применяются для извлечения различных металлов из растворов благодаря таким характеристикам, как относительно лёгкий синтез из недорогих реагентов и химическая устойчивость [1]. Тем не менее, эффективность экстракции урана(VI) при использовании в качестве экстрагентов данных соединений достаточно низка [2,3]. Так как экстракция в данном случае протекает по механизму анионного обмена, с целью повышения эффективности извлечения урана в настоящей работе была синтезирована серия тетраалкилдифосфониевых оснований, а также были исследованы их экстракционные свойства относительно актинидов (Схема 1).

Синтез проводился из трибутилфосфина и соответствующих дибромалканов при нагревании до 110 °С в толуоле. Выход веществ составил от 80 до 90 %.

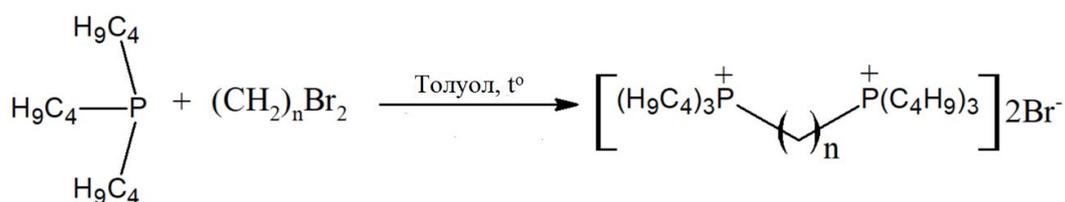


Схема 2. Синтез тетраалкилдифосфониевых оснований, n=2–4.

Для исследования экстракции при насыщении органической фазы приготовили растворы, содержащие от 0.025 до 1 М уранилнитрата в 3 М азотной кислоте, экстрагировали равным объёмом растворов дифосфониевых оснований в Ф-3 в течение 30 минут. Полученные результаты свидетельствуют о том, что соотношение металл:лиганд при больших концентрациях урана для экстрагента с n=3 составляет 3 : 2, однако для экстрагентов с коротким и длинным углеродным мостиком эффективность экстракции резко снижается при концентрациях урана более 0,5 М. Также была исследована зависимость эффективности экстракции урана от концентрации лиганда в диапазоне от 0.01 до 0.3 моль/л, в результате чего установлено, что коэффициенты распределения для экстрагента с n=3 на порядок выше, чем для остальных соединений. Содержание урана в водной фазе после экстракции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Для изучения селективности экстракции аналогичный эксперимент был проведён для тория(IV). Было установлено, что только экстрагент с n=3 экстрагирует уран более эффективно, чем торий, однако максимальный коэффициент разделения составил 3.5. С целью установления оптимальных условий разделения данных металлов была изучена эффективность экстракции в зависимости от концентрации азотной кислоты.

**Литература**

1. Razi M. et al. Solvent extraction of metals: Role of ionic liquids and microfluidics // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V., 2021. Vol. 262, № January. P. 118289.
2. Landgren A., Liljenzin J.O. Extraction behaviour of technetium and actinides in the aliquat-336/nitric acid system // Solvent Extr. Ion Exch. 1999. Vol. 17, № 6. P. 1387–1401.
3. Rout A., Ramanathan N. Cyphos nitrate: A potential ionic liquid for the extraction and selective separation of plutonium (IV) from other metal ions present in nitric acid // J. Ion. Liq. 2022. Vol. 2, № 1. P. 100029.





## Иммобилизация имитатора хлоридных радиоактивных отходов в среднетемпературные стеклокомпозитные материалы

**Фролова А.В.**

*Аспирант 3 года обучения*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [annav1805@gmail.com](mailto:annav1805@gmail.com)*

Технология переработки смешанного уран-плутониевого отработавшего топлива (ОЯТ) реактора БРЕСТ-ОД-300, рассматриваемая в рамках реализации проекта «Прорыв» Госкорпорации Росатом, предлагает РН (Pyro-Hydro)-процесс включающий пироэлектрохимическую переработку топлива, на которой происходит отделение U, Np и Pu от продуктов деления и гидрометаллургическую переработку для аффинажа целевых продуктов (U, Pu, Np, Am). При анодном растворении ОЯТ в расплаве хлоридов щелочных металлов будут образовываться радиоактивные отходы (РАО) с высоким содержанием хлоридов [1]. Такие отходы не могут быть иммобилизованы в высокотемпературное стекло по причине летучести хлоридов. Препятствовать включению хлоридов также может их низкая растворимость в стеклах, например, в боросиликатном стекле менее 1.5 % [2].

Целью работы являлось изучение возможности иммобилизации хлоридных отходов в железофосфатные стеклокомпозитные материалы (СКМ), синтезируемые при средних температурах (650–750 °С).

Были синтезированы образцы СКМ, содержащие 10 масс.% смеси хлоридов состава  $Li_{0.4}K_{0.28}La_{0.08}Cs_{0.016}Sr_{0.016}Ba_{0.016}Cl$ , как имитатора отработавшего электролита. Для синтеза СКМ предварительно варили стекла состава, мол. %:  $40Fe_2O_3-60P_2O_5$  и измельчали их до фракции меньше 0.071 мм. К измельченному порошку добавляли смесь хлоридов, и из полученной шихты прессовали таблетки диаметром 10 мм под давлением 4 МПа. Таблетки спекали при температурах 650 и 750 °С в течение 6 часов на подложке из нержавеющей стали.

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что образец, синтезированный при 650 °С, образован остаточной аморфной фазой и ортофосфатом железа, при этом компоненты добавленных имитаторов отходов образовали смешанные пирофосфатные фазы. Образец, синтезированный при 750 °С, полностью закристаллизован, состоит из основных орто- и пирофосфатных фаз. По данным сканирующей электронной микроскопии подтверждено, что основу образцов в обоих случаях составляет кристаллическая макрофаза с равномерным распределением компонентов в ней, характеризующаяся большим содержанием железа, чем в расчетном составе. При этом в образцах, синтезированных как при 650 °С, так и при 750 °С присутствуют микрофазы отличного от основной фазы состава из-за перехода в состав компонентов подложки из нержавеющей стали при синтезе.

Водоустойчивость образцов исследовали по статической методике РСТ [3]. Скорости выщелачивания как структурообразующих компонентов, так и компонентов имитатора отработавшего электролита имели низкие значения (ниже  $1 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-29-01523, <https://rscf.ru/project/22-29-01523/>)*

### Литература

1. Шадрин А. Ю. и др. //Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – №. 3. – С. 234-241.
2. Donald I. W. et al. //Journal of nuclear materials. – 2007. – Т. 361. – №. 1. – С. 78-93.
3. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia, 1994.





**Комплексообразование тербия-161 с селективно направленным лигандом  
простатического специфического мембранного антигена**  
**Фуркина Е.Б.<sup>1,2</sup>, Моисеева А.Н.<sup>1</sup>, Петров С.А.<sup>2</sup>, Успенская А.А.<sup>2</sup>, Мачулкин А.Э.<sup>2</sup>**

*Аспирант 4 г./о.*

<sup>1</sup>*Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [furkina-k@yandex.ru](mailto:furkina-k@yandex.ru)*

Одним из наиболее перспективных радионуклидов для терапии является <sup>161</sup>Tb (T<sub>1/2</sub> = 6.89 дней). Благодаря оптимальному периоду полураспада и энергии бета-излучения, а также испусканию Оже-электронов, он обладает более сильным терапевтическим эффектом в сравнении с <sup>177</sup>Lu, который применяется при лечении онкологических и нейроэндокринных опухолей, в том числе опухолей предстательной железы – одному из самых распространенных по заболеваемости среди мужчин типов онкологии. Белковым маркером данного заболевания является простатический специфический мембранный антиген (ПСМА) за счет сверхэкспрессии в злокачественных клетках. Создание высокоселективных конъюгатов к ПСМА на основе мочевины с хелатирующими <sup>161</sup>Tb агентами открывает возможность высокоэффективного лечения рака предстательной железы с малым количеством побочных эффектов в сравнении с классической химиотерапией. В настоящее время работы с <sup>161</sup>Tb в мире находятся на стадии доклинических испытаний.

Целью данной работы являлось исследование возможности связывания тербия с недавно разработанным конъюгатом на основе хелатирующего агента DOTA и высокоселективного лиганда на основе мочевины с пептидным линкером, направленным на ПСМА [1]. Структура лиганда взятого за основу была разработана с учетом исследований, показавших, что введение в структуру пептидного линкера, позволяет улучшать биологическую активность за счет взаимодействия с воронкообразным туннелем ведущий в активный центр белка-мишени. В качестве конъюгата сравнения был взят литературный конъюгат PSMA-617-DOTA. В рамках представленной работы проводили синтез комплексов тербия с DOTA-TATE, PSMA-617-DOTA и PS-610-DOTA в одинаковых условиях для сравнения количества тербия, связываемого в комплекс, а также скорости связывания. Затем проводился синтез комплекса PS-610-DOTA-Tb с варьированием различных условий (рН, температура, концентрация лиганда). Количество свободного и связанного тербия контролировалось методом тонкослойной хроматографии с помощью сканера бета-излучения «Гамма-Скан». В качестве подвижной фазы использовали раствор 0.1 М цитрата натрия в воде. Оптимальными условиями является концентрация лиганда 10<sup>-4</sup> моль/л, температура 80 °С и рН 4. В данных условиях степень связывания тербия в комплекс близка к 100 % через 15 минут после начала реакции.

### Литература

1. А. Е. Machulkin, R. R. Shafikov, А. А. Uspenskaya et al. Synthesis and biological evaluation of psma ligands with aromatic residues and fluorescent conjugates based on them // Journal of Medicinal Chemistry. 2021. Vol. 64, no. 8. P. 4532–4552.
2. А. А. Uspenskaya, Е. А. Nimenko, R. R. Shafikov et al. Optimization of the dipeptide motifs in the psma ligands linker structure: synthesis and in vitro evaluation // Medicinal Chemistry Research. 2023.no. 32. P. 32–37.



**Формы и биодоступность радионуклидов  
в Полесском радиационно-экологическом заповеднике  
Хачатрян Э.Г.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [eveline.khachatryan@gmail.com](mailto:eveline.khachatryan@gmail.com)*

В результате аварии на Чернобыльской АЭС произошёл крупный выброс радионуклидов. Один из продуктов деления урана,  $^{137}\text{Cs}$ , распространился на большие территории в мобильной форме и иммобилизованный в «горячих» частицах (ГЧ) [1]. Топливные ГЧ представляют собой частицы диоксидного уранового топлива и его сплавы с конструкционными материалами реактора. ГЧ являются кинетически стабильной формой, в которой заключены продукты деления и нейтронной активации урана ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и др.). Кинетическая стабильность топливных ГЧ приводит к пролонгированному во времени высвобождению радионуклидов в окружающую среду.

К настоящему времени выполнены исследования гамма-активности растений и проведен поиск и анализ ГЧ из торфяной почвы Полесского Государственного радиационно-экологического заповедника Республики Беларусь (ближняя зона ЧАЭС). Для определения коэффициента перехода радионуклидов в системе почва-растение была проведена гамма-спектрометрия.  $^{137}\text{Cs}$  был обнаружен во всех растениях. Максимальное значение удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  задетектировано в щавеле, на порядок больше, чем в остальных растениях. Средние значения активности  $^{137}\text{Cs}$  были выявлены в злаковых (вейник и пырей) и в образце №2 сосновой хвои, а также в вереске. Высокое значение активности у щавеля может быть связано с низкорослостью растения [2]. В образце вереска был найден  $^{241}\text{Am}$ .

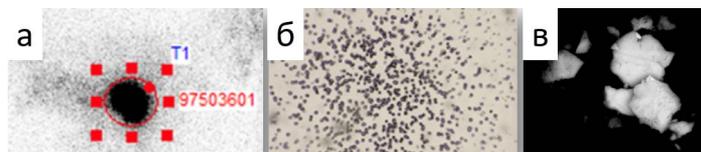


Рис.1. Цифровая радиограмма (а), альфа-трековая радиограмма (б), РЭМ-изображение частицы (в)

Методом цифровой радиографии были локализованы «горячие» частицы в образцах торфяных почв из деревни Масаны, в 15 км от ЧАЭС. Доля активности, заключенная в ГЧ, рассчитывается по формуле 1, где  $DLU$  – это запасенная люминесценция пластины при радиографии. Она составила 47%.

$$\text{Доля активности ГЧ} = \frac{DLU_{\text{частиц}}}{DLU_{\text{пробы}}} \times 100\% \quad (1)$$

В результате проведения альфа-трековой радиографии с твердотельным детектором, в пробе было установлено наличие альфа-излучателей с единым центром вылета альфа-частиц в пробах почвы. С помощью РЭМ было установлено наличие субмикронных урановых частиц в пробе почв из деревни Масаны.

Определена активность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  в растениях Полесского радиационно-экологического заповедника. Самая большая активность накоплена в щавеле.  $^{241}\text{Am}$  найден в образце вереска. Методами радиографии были локализованы 15 топливных частиц. РЭМ с РСМА показали наличие субмикронных частиц, содержащих уран.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант номер 19-73-20051.*

### Литература

1. IAEA. Radioactive particles in the environment: sources, particle characterization and analytical techniques // IAEA-TecDoc-1663, No. Vienna, 2011.
2. Ogura S.I., Suzuki T., Saito M. Distribution of radioactive cesium in soil and its uptake by herbaceous plants in temperate pastures with different management after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident // Soil Sci Plant Nutr. 2014. Vol. 60, № 6.

**[2+1] фосфин-дикетонатный трикарбонильный комплекс технеция как прекурсор для введения технециевой метки в биомолекулу****Хохлова А.Р.<sup>1,2,3</sup>, Мирославов А.Е.<sup>1,2,3</sup>, Гуржий В.В.<sup>2</sup>, Сидоренко Г.В.<sup>1</sup>, Сахоненкова А.П.<sup>1,2,3</sup>, Тюпина М.Ю.<sup>1,2,3</sup>**

Аспирант, 2 года обучения

<sup>1</sup>Радиевый институт имени В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup>Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Озерск, РоссияE-mail: [khokhlovaar@gmail.com](mailto:khokhlovaar@gmail.com)

Разработка новых диагностических радиофармпрепаратов на основе трикарбонильных комплексов технеция является актуальной задачей на протяжении многих лет. Общеизвестным методом для получения новых трикарбонильных комплексов технеция является [2+1] подход, в рамках которого координационная сфера трикарбонильного фрагмента заполняется моно- и бидентатным лигандом. Ранее [1] показано, что комбинация ацетилацетонат (асас)–трефинилфосфин (PPh<sub>3</sub>) образует прочный комплекс с Re(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup>. В нашей работе мы изучили комплексообразование в системе ацетилацетонат (асас)–трефинилфосфин (PPh<sub>3</sub>) с фрагментом Tc(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> (Рис. 1А).

Мы установили, что [Tc(CO)<sub>3</sub>(асас)MeOH], полученный по реакции [Tc(CO)<sub>4</sub>(асас)] [2] с метанолом, реагирует при комнатной температуре с эквимольным количеством PPh<sub>3</sub> с образованием [Tc(CO)<sub>3</sub>(асас)PPh<sub>3</sub>] (2040.5 см<sup>-1</sup> (с), 1948.0 см<sup>-1</sup> (сп), 1911.4 см<sup>-1</sup> (с) соответствует Re аналогу [3]). В случае избытка PPh<sub>3</sub> и при повышенной температуре образуется [Tc(CO)<sub>2</sub>(асас)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1936.5 см<sup>-1</sup> (сп), 1855.74 см<sup>-1</sup> (с) соответствует Re аналогу [1]). Последний комплекс охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1Б).

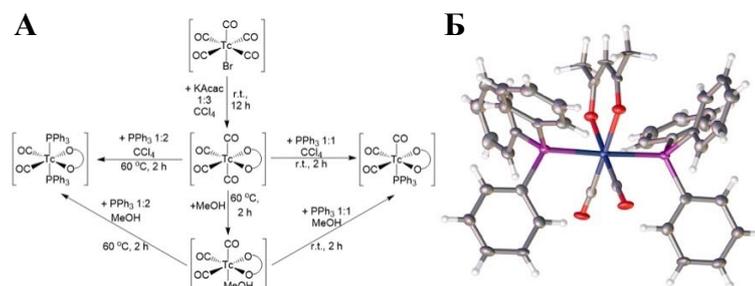


Рис. 1. А Общая схема синтеза; Б Структура кристалла cis-trans-[Tc(CO)<sub>2</sub>(асас)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Таким образом, комплексообразование Tc(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> с системой асас–PPh<sub>3</sub> может быть осложнено замещением карбонильного лиганда на PPh<sub>3</sub>.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057.

**Литература**

1. Manicum A.-L., Alexander O., Schutte-Smith M., & Visser H. G. Synthesis, characterization and substitution reactions of fac-[Re(O,O'-bid)(CO)<sub>3</sub>(P)] complexes, using the “2+1” mixed ligand model // Journal of Molecular Structure. 2020. 127953. doi:10.1016/j.molstruc.2020.127953
2. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н., Щербакова Л.Л. Синтез и сублимация карбонил-β-дикетонатов технеция // Радиохимия. 1991. N 4. С. 28-32.
3. Triantis C., Tsotakos T., Tsoukalas C., Sagnou M., Raptopoulou C., Terzis A., Papadopoulos M. Synthesis and Characterization of fac-[M(CO)<sub>3</sub>(P)(OO)] and cis-trans-[M(CO)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>(OO)] Complexes (M = Re, <sup>99m</sup>Tc) with Acetylacetonate and Curcumin as OO Donor Bidentate Ligands // Inorganic Chemistry. 2013. Vol/ 52(22). P. 12995–13003. doi:10.1021/ic401503b



**$\alpha$ -Замещённые пирролидиндиамидамы 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот  
для экстракции трёхвалентных f-элементов**

*Хульт Е.К.<sup>1</sup>, Матвеев П.И.<sup>2</sup>*

*Студентка, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [jennie.hult@gmail.com](mailto:jennie.hult@gmail.com)*

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) – сложная многокомпонентная химическая система, представляющая серьёзную угрозу окружающей среде. Единственный используемый на сегодняшний день способ переработки ОЯТ – PUREX-процесс (Plutonium-Uranium Redox EXtraction). Рафинат его первой стадии представляет собой высокоактивные отходы, обращение с которыми – сложная химико-технологическая задача. Наибольший положительный экономический и экологический эффект достигается при отделении и дальнейшей трансмутации америция.

Поиск новых экстракционных систем для селективного связывания актинидов продолжается. Перспективными представляются диамидамы 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты, содержащие «жёсткие» атомы кислорода и «мягкие» атомы ароматического азота. Особенностью этого класса лигандов является возможность влиять на экстракционную способность и селективность этих лигандов путём варьирования заместителей в ароматическом кольце и при амидном атоме азота.

В ходе работы изучены новые Am(III)-селективные лиганды, содержащие метильные и трифторметильные группы в  $\alpha$ -положении амидного заместителя. Получен ряд комплексных соединений с лантаноидами, строение комплексов установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Результаты жидкостной экстракции показали, что введение донорной метильной группы в  $\alpha$ -положение пирролидиновых заместителей при амидных атомах азота значительно улучшает экстракционные свойства лигандов, что позволяет рассматривать их в качестве эффективных экстрагентов для группового разделения америция(III) и лантаноидов(III). Методом спектрофотометрического титрования определены константы связывания лигандов с лантаноидами в ацетонитриле. По полученным данным установлено, что в случае лигандов с метилпирролидиновыми заместителями возможно образование комплексов L : Ln(III) стехиометрии 1 : 1 и 2 : 1. В случае лигандов с трифторметилпирролидиновыми заместителями, установлено, что более основной лиганд может образовывать комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1, тогда как лиганд, содержащий атомы хлора в положениях 4 и 7 фенантролинового кольца образует комплексы только 1 : 1.

Введение атомов хлора в положения 4 и 7 снижает заряд атомов азота фенантролинового фрагмента. Это приводит к снижению устойчивости комплексного соединения, что подтверждается в твердом состоянии (увеличение расстояний f-элемент – центры связывания), в растворе в ацетонитриле (уменьшение констант связывания) и в условиях жидкостной экстракции (уменьшение коэффициентов распределения).



**Роль разбавителя в экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) TBDGA****из азотнокислых растворов**  
**Шаров В.Э.<sup>1,2</sup>, Костикова Г.В.<sup>1</sup>***Студент, 5 курс специалитета*<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**E-mail: [sharov.vladislav.4444@gmail.com](mailto:sharov.vladislav.4444@gmail.com)*

Актиноиды являются одними из наиболее долгоживущих компонентов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В настоящее время разработаны и промышленно реализованы процессы выделения U, Pu и Np из ОЯТ, однако остро стоит проблема селективного извлечения Am и Cm. Данные элементы могут быть использованы в тепловыделяющих элементах, источниках ионизирующего излучения, а также утилизированы в высокопоточных атомных реакторах. Но для этого необходимо как можно более полное отделение Am и Cm друг от друга. Химическая схожесть данных элементов усложняет решение данной проблемы. Работы последних лет показали, что необходимой селективностью могут обладать диамиды дикарбоновых кислот [1]. Нами была изучена экстракция Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) в различных разбавителях из растворов HNO<sub>3</sub>.

На первом этапе было изучено межфазное распределение азотной кислоты при экстракции ее TBDGA в 5 разбавителях: мета-трифторметилнитробензоле (F-3), смеси н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10, DD+Dec-1), бензоле (PhH), CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub>. Во всех случаях наблюдалось резкое увеличение экстрагируемости HNO<sub>3</sub> в интервале ее концентраций в равновесной водной фазе от 0.5 до 2 М. Рост перехода кислоты в экстракт происходил в следующем ряду разбавителей: CHCl<sub>3</sub> < PhH < DD+Dec-1 < CCl<sub>4</sub> < F-3.

Далее было исследовано влияние концентрации HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) при экстракции их индикаторных количеств TBDGA в 5 указанных выше разбавителях. При высоких концентрациях кислоты графики указанных зависимостей выходили на плато, а для F-3 было обнаружено даже некоторое ухудшение экстрагируемости металлов, что связано с конкурирующей экстракцией кислоты. Обнаружен рост коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) в следующем ряду разбавителей: CHCl<sub>3</sub> < PhH < DD+Dec-1 ~ CCl<sub>4</sub> < F-3. Во всех случаях наблюдался одинаковый порядок экстрагируемости: европий > америций > кюрий. Во всех точках указанных зависимостей определены коэффициенты разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) и найдены условия разделения Eu(III) и Am(III).

Методом смещения равновесия установлены составы экстрагируемых соединений. Стехиометрия образующихся комплексов в системах с PhH, DD+Dec-1 для всех металлов, с CHCl<sub>3</sub> для Am(III) и Eu(III) и с CCl<sub>4</sub> для Eu(III) соответствовала 3 молекулам TBDGA, приходящихся на атом металла; в системах с F-3 для всех металлов, с CCl<sub>4</sub> для Am(III) и Cm(III), с CHCl<sub>3</sub> для Cm(III) – 2 молекулам TBDGA.

Установлены зависимости коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от температуры при экстракции их TBDGA в 5 указанных разбавителях из HNO<sub>3</sub> и рассчитаны значения величин энтальпий экстракции.

*Работа выполнена при частичном финансировании Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2022 год с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.*

**Литература**

1. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V. Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art//Solvent Extr. Ion Exch., 2021, Vol. 39, No. 7, P. 679-713.





## Определение радиолитической стабильности конформационно-подвижных экстрагентов для переработки ОЯТ на примере водорастворимых дигликольамидов с помощью DFT расчетов

**Яблонский М.Д.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [maks618@mail.ru](mailto:maks618@mail.ru)*

Ключевой проблемой современной ядерной энергетики является накопление большого количества отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Захоронение ОЯТ несет в себе необходимость сооружать защитные многобарьерные системы, способные сохранять защитные свойства на протяжении  $10^5$ – $10^6$  лет. Химическая предобработка ОЯТ перед захоронением с отделением минорных актиноидов и прочих продуктов распада позволяет сократить время хранения на 2–3 порядка. Одним из основных методов предобработки ОЯТ является жидкость-жидкостная экстракция.

К экстракционным системам, в частности к экстрагентам, роль которых играют органические соединения, предъявляется большой список требований, одним из важнейших является радиолитическая устойчивость. Экспериментальная проверка веществ на соответствие этим требованиям связана с дозовой нагрузкой на персонал, что делает перспективным направление расчетного предсказания данных параметров методами квантовой химии.

Одним из перспективных семейств лигандов для экстракции являются дигликольамиды. Молекулы, содержащие 1–2 атома углерода в боковой цепи (TMDGA, TEDGA, MeTEDGA, Me<sub>2</sub>TEDGA) являются водорастворимыми, благодаря чему в экстракции они используются для регенерации экстрагента.

Вследствие относительно малой концентрации лиганда в экстракционных системах, в основном молекулы растворителя являются источником заряженных частиц и радикалов, впоследствии атакующих молекулы лиганда. Одной из основных концепций описания устойчивости молекул к радиолизу считается концепция локальной реакционной способности — способности каждого атома молекулы к химическим превращениям под действием частиц различных типов. В реальных системах органическая молекула находится во множестве конформаций, отвечающих глобальному и различным низколежащим локальным минимумам и имеющих различную стерическую доступность активных центров. Исходя из этого, мы разработали код генерации конформаций с отбором наиболее низколежащих по энергии и конформационно-различных, объединив его с учетом реакционной способности и стерической доступности через теорию функционала плотности DFT. Результирующий подход объяснил продукты радиолиза дигликольамидных лигандов и с высокой точностью описал экспериментальные значения константы радиолиза.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*



**Исследование нового технеций-99м содержащего радиотрейсера  
на основе белка скаффолда с хелатными группами  
Юлдашева Ф.Ш., Янович Г.Е., Фоминых А.С.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
химико-технологический факультет, Томск, Россия*

*E-mail: [fsy1@tpu.ru](mailto:fsy1@tpu.ru)*

В качестве перспективной мишени для радионуклидной диагностики онкологических заболеваний с последующим назначением таргетной терапии на протяжении двух последних десятилетий особый интерес вызывает изучение рецептора эпидермального фактора роста человека 2 типа (HER2), относящегося к семейству трансмембранных тирозинкиназных рецепторов и в норме экспрессирующегося на поверхности всех эпителиальных клеток [1].

В данной работе был исследован новый технеций-99м содержащий радиотрейсер на основе анти-HER2-белка скаффолда (G3-G<sub>3</sub>C). Сайт-специфическое мечение [<sup>99m</sup>Tc][Tc=O]<sup>+</sup> нового белка с использованием триглицил-цистеин хелатора, расположенного на С-конце, выполняли аналогично методологии, описанной в работе Oroujeni et al. [2].

Первоначально мечение <sup>99m</sup>Tc белка G3-G<sub>3</sub>C проводили без предварительного восстановления спонтанно образующихся межмолекулярных дисульфидных связей между цистеинами. Радиохимический выход составлял 30–80 %, после очистки на колонке NAP-5 радиохимическая чистота составляла 80–90 %. Когда белок восстанавливали перед мечением дитиотреитолом, радиохимический выход составлял 97–99 %, радиохимическая чистота – 100 %.

Для оценки специфичности *in vitro* использовали клеточные линии с различным уровнем экспрессии HER2: SKOV-3 (клетки рака яичника человека), SK-BR-3 (клетки рака молочной железы) и PC-3 (клетки рака предстательной железы). Эксперимент проводили с блокированием рецепторов немеченым белком. Изучение специфичности *in vitro* продемонстрировало, что связывание с SKOV-3, SK-BR-3 и PC-3 является насыщаемым (специфичным) на высоком уровне и пропорционально уровню экспрессии HER2 в клетках, при этом при блокировании рецепторов избытком немеченого белка отмечается значительное снижение связывания радиотрейсера во всех группах клеток (рисунок 1). Результаты показали, что нет потери специфичности при радиомечении анти-HER2-белка.

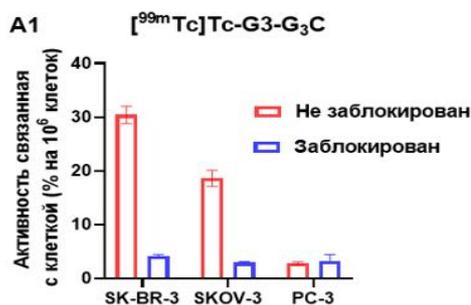


Рис. 1. Результаты определения специфичности

### Литература

1. Ibrahim T. Hormonal receptor, human epidermal growth factor receptor-2, and Ki67 discordance between primary breast cancer and paired metastases: clinical impact // *Oncology*. – 2013. – Vol. 84, №. 3. – P. 150-157.
2. Oroujeni M. Preclinical evaluation of <sup>99m</sup>Tc-ZHER2: 41071, a second-generation affibody-based HER2-visualizing imaging probe with a low renal uptake // *International journal of molecular sciences*. – 2021. – Vol. 22, №. 5. – P. 2770.



**Технология радиомечения  $^{177}\text{Lu}$  каркасных белков  
на основе простатспецифических ингибиторов мембранного антигена**

**Прач А.А., Боденко В.В., Юлдашева Ф.Ш., Третьякова М.С.,**

**Безверхняя Е.А., Дрозд А.Г., Фоминых А.С., Янович Г.Е.**

*Аспирант 1 года обучения*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ИШХБМТ,*

*НИЦ «Онкотераностика», Томск, Россия*

*E-mail: [nastyia.prach@mail.ru](mailto:nastyia.prach@mail.ru)*

Рак предстательной железы (РПЖ) является вторым наиболее распространенным видом рака среди мужчин. При этом у 30 % больных наблюдаются метастазы, а у некоторых развивается метастатический кастрационно-резистентный рак предстательной железы (КРРПЖ), что связано с плохим прогнозом и средним временем выживания от 9 до 13 месяцев [1]. Простатспецифический мембранный антиген (ПСМА) экспрессируется в большинстве карцином предстательной железы, при этом экспрессия в клетках КРРПЖ увеличивается в 100–1000 раз по сравнению со здоровыми клетками, поэтому он является идеальной тераностической мишенью.

Целью работы является разработка методики меченя изотопом  $^{177}\text{Lu}$  соединений на основе молекул-лигандов к ПСМА.

Примеры подборов условий меченя: ПСМА-направленные конъюгаты на основе мочевины с хелатором DOTA [2] растворяли в смеси воды и 20 % диметилсульфоксида (1 нмоль/мкл). В раствор конъюгата (5 мкл, 5 нмоль) добавляли раствор ацетата аммония (80 мкл, 0.2 М, pH 5.5) с последующим добавлением раствора  $^{177}\text{LuCl}_3$  (5 мкл, 25 МБк). Реакционную смесь инкубировали в течение 30 мин при 85 °С. Неочищенную реакционную смесь анализировали методом тонкослойной радиохроматографии в среде 0.2 М лимонной кислоты и методом обращенно-фазовой радио-ВЭЖХ. Все экспериментальные образцы молекул-лигандов к ПСМА (PS-161, PS-164, PS-165, PS-166, PS-178, PS-212), меченные  $^{177}\text{Lu}$ , имели высокий радиохимический выход и радиохимическую чистоту, что позволяет избежать дополнительной очистки образцов.

Таблица 1. Результаты тонкослойной хроматографии и обращенно-фазовой радио-ВЭЖХ образцов молекул-лигандов к ПСМА

Шифр вещества	Химическая формула вещества	Радиохимический выход, радио-ТСХ-анализ, %	Радиохимическая чистота, радио-ВЭЖХ анализ, %
PS-161	$\text{C}_{66}\text{N}_{93}\text{ClN}_{12}\text{O}_{19}$	100	99,6
PS-164	$\text{C}_{59}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{O}_{19}$	100	95,8
PS-165	$\text{C}_{66}\text{H}_{93}\text{BrN}_{12}\text{O}_{19}$	100	100
PS-166	$\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{N}_{12}\text{O}_{19}$	100	98,8
PS-178	$\text{C}_{67}\text{N}_{94}\text{N}_{12}\text{O}_{21}$	100	96,1
PS-212	$\text{C}_{66}\text{H}_{93}\text{ClN}_{12}\text{O}_{20}$	100	100

### Литература

1. El Fakiri M., Geis N. M., Ayada N., Eder M., Eder A. C. PSMA-targeting radiopharmaceuticals for prostate cancer therapy: recent developments and future perspectives // Cancers. 2021. Vol. 13. №. 16. P. 3967.
2. Petrov S. A., Zyk N. Y., Machulkin A. E., Beloglazkina E. K., Majouga A. G. PSMA-targeted low-molecular double conjugates for diagnostics and therapy // Eur. J. of Med. Chem. 2021. Vol. 225. P. 113752.





**Прочность связи плутония в почвах зоны отчуждения ЧАЭС  
в зависимости от времени**

**Ширабон О.А.**

*студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [osirabon@gmail.com](mailto:osirabon@gmail.com)*

В результате Чернобыльской аварии в окружающую среду попало большое количество плутония. По прошествию уже почти 40 лет после трагедии интересно оценить миграционную способность плутония в почвах зоны отчуждения в почвенном горизонте. Благодаря полученным данным в дальнейшем будет возможно предсказывать миграционную способность плутония в почвах. Кроме того, целью работы было определить формы нахождения введенных меток разных изотопов.

Для оценки изменения форм нахождения плутония во времени в деревне Массаны, которая располагается в 50-километровой зоне отчуждения ЧАЭС, были отобраны пробы почвы. Керн почвы длиной 30 см был сегментирован по сантиметрам. Для работы были выбраны пробы глубиной 6–8 см и 8–10 см. В пробы почв были внесены метки 100 мкл с активностью 1 Бк  $^{242}\text{Pu}$  и 50 мкл с активностью 0.45 Бк  $^{236}\text{Pu}$ . После введения меток, образцы были оставлены на два месяца с поливом дистиллированной водой раз в неделю. Оценка форм нахождения различных изотопов плутония проводилась по методу последовательного выщелачивания Tessier. В результате выделяются 6 фракций с которыми связан плутоний: водорастворимая, обменная, связанная с карбонатами, связанная с Fe-Mn оксидами, связанная с органическим веществом, нерастворимый остаток. Из растворов полученных фракций, плутоний был выделен с помощью смолы Анионит АВ-17х8. Дальнейшее измерение и детектирование проводили с помощью альфа-спектрометра «ORTEC Alfa-Esemble-2» с вакуумной камерой, детектором альфа-излучения (кремниевый детектор ENS-U900(UL-TRA-AS)) и анализатором импульсов.

Результаты последовательного выщелачивания показывают, что  $^{236}\text{Pu}$ -метка равномерно распределяется по всем фракциям на обеих глубинах подземного залегания;  $^{242}\text{Pu}$ -метка неравномерно распределяется по всем фракциям и показывает высокую степень связывания с органическим веществом на обеих глубинах. Плутоний, вынесенный в окружающую среду после Чернобыльской аварии, также неравномерно распределен по фракциям и показывает высокую степень связывания с органическим веществом, но меньшую нежели чем  $^{242}\text{Pu}$ . Сравнивая степень связывания плутония с органическим веществом на двух глубинах, можно сделать предположение, что по мере углубления количество органического вещества уменьшается. Исходя из сравнения распределения по фракциям меток, можно сказать, что  $^{236}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$  ведут себя по-разному.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-20051).*





## Применение меченных тритием соединений для исследования *in vivo* устойчивости наноалмаз-содержащих покрытий ткани перикарда

Шэнь Т.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [tianyi.shen@chemistry.msu.ru](mailto:tianyi.shen@chemistry.msu.ru)

В кардиохирургии для создания протезов используют ткани крупных животных, в частности, бычий перикард. Однако, материал требует тщательной обработки по удалению клеток с поверхности и придания прочностных и антисептических характеристик. В данной работе получено композиционное покрытие, состоящее из детонационных наноалмазов, антибиотиков широкого спектра действия – амикацин или левофлоксацин, а также хитозана, нанесенного в условиях сверхкритического диоксида углерода. Цель работы заключалась в определении *in vivo* устойчивости многокомпонентного покрытия.

Для достижения поставленной цели был использован метод радиоактивных индикаторов. Радиоактивная метка была введена с помощью метода термической активации трития в наноалмазы, антибиотики и хитозан. Были получены покрытия коллагеновой ткани бычьего перикарда состава: [ $^3\text{H}$ ]наноалмазы-антибиотик-хитозан, наноалмазы-[ $^3\text{H}$ ]антибиотик-хитозан и наноалмазы-антибиотик-[ $^3\text{H}$ ]хитозан. Образцы материала подкожно подшивали крысам на 4 месяца. В качестве контроля использовали образец коллагеновой ткани без покрытий. Параллельно с определением устойчивости покрытий определяли протекание процесса кальциноза биоткани, для этого в рацион животных дополнительно был включен витамин Д для лучшего усвоения кальция.

По истечении четырех месяцев ткань была изъята и растворена в азотной кислоте при нагревании. Полученный раствор отделяли от наноалмазов центрифугированием, а затем измеряли радиоактивность раствора и алмазной фракции с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Азотнокислый раствор анализировали на содержание кальция методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Было найдено, что все компоненты остаются в составе покрытия после четырех месяцев эксперимента, хотя их количество снижается. Наноалмазов остается от 10 до 64 %, антибиотика – около 80 %, хитозана – около 20 %. Необходимо отметить, что введение наноалмаза и антибиотика в рассматриваемое покрытие уменьшает кальциноз. Содержание кальция в биоткани с нанесенным покрытием составляло 1–2 мг/г по сравнению с 11 мг/г для контрольного образца без покрытия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-00019).*



## Extraction of U(VI) and Th(IV) by solvation-anion mechanism with tetradentate phenanthroline ligands

Wang Q., Gutorova S.V., Matveev P.I.

Student, 1<sup>st</sup> year of Master's degree

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: [tsiushi.van@chemistry.msu.ru](mailto:tsiushi.van@chemistry.msu.ru)

Reprocessing of spent nuclear fuel (SNF) has always been a serious problem troubling mankind. Complexation of organic ligands with actinides is the basis of nuclear technology used for reprocessing of SNF. In order to minimize the amount of radioactive waste generated during the SNF retreatment process and recover the U(VI) and Pu(IV) for further use as a new nuclear fuel, new extractants are being studied. Phenanthroline diamides (**L**) demonstrated the unique ability to extract uranium from a nitric acid solution into a polar organic solvent through a novel extraction mechanism to form a complex of tight ion-pair  $\{[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  with a stoichiometric ratio of U:L 2:1[1]. In this light Pu(IV) and transuranium elements (TRU) extraction in U(VI) excess is of a great interest as a possible route for U(VI)/Pu(IV)/TRU separation. In this work we investigated the extraction of Th(IV), as a Pu(IV) imitator, and Am(III) in presence of macroquantities of U(VI) by **L** in the solvent F3. A combination of spectroscopic methods (UV-vis, Raman spectroscopy) and solvent extraction experiments was used to demonstrate the competition of Th(IV) and U(VI) complexation in case 5–200 g/L concentration range in initial solution.

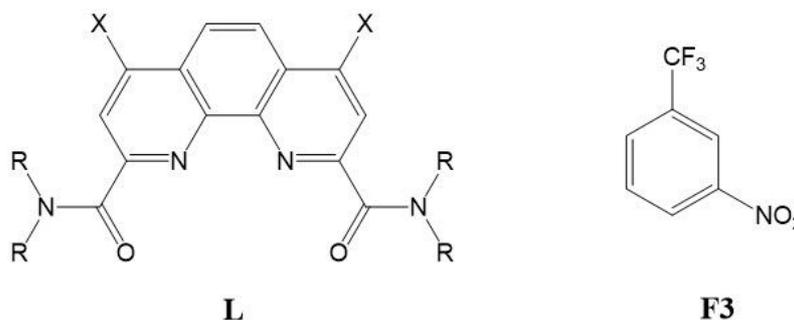


Fig. 1. Structures of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides (**L**) and solvent F3

### Literature

1. Gutorova S. V., Matveev P. I., Lempert P. S. Solvation-Anionic Exchange Mechanism of Solvent Extraction: Enhanced U(VI) Uptake by Tetradentate Phenanthroline Ligands // *Inorganic Chemistry*. 2023. P. 487-496.



## ПОДСЕКЦИЯ

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## I

### МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЯ, ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Рассматривает теоретические работы и экспериментальные работы с теоретическим анализом по следующим направлениям:

- молекулярное моделирование: применение методов квантовой химии, молекулярной механики и методов машинного обучения для моделирования свойств молекулярных систем и физико-химических процессов в газах, конденсированных средах и на поверхности;
- спектроскопия: экспериментальные исследования молекулярных спектров и обратные задачи их интерпретации, теоретическое моделирование спектров молекулярных систем, сопоставление экспериментальных и теоретических спектров.

Основной акцент в работах должен быть в области теоретического описания, решения обратной задачи и теоретического моделирования.

#### Жюри:

Глебов Илья Олегович, к.ф.-м.н., доц. (*председатель*)

Клещина Надежда Николаевна, к.х.н. (*секретарь*)

Безруков Дмитрий Сергеевич, к.ф.-м.н., доц.

Боченкова Анастасия Владимировна, к.ф.-м.н., доц.

Ермилов Александр Юрьевич, к.х.н., с.н.с.

Курамшина Гульнара Маратовна, д.х.н., в.н.с.

Ларин Александр Владимирович, д.х.н., в.н.с.

Пазюк Елена Александровна, д.ф.-м.н., проф.

Столяров Андрей Владиславович, д.ф.-м.н., зав. каф. лазерной химии



## Квантово-химическое исследование влияния примесных атомов азота, ниобия и вакансий серы в дисульфиде молибдена на взаимодействие с литием

Алексеев В.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: [v.alekseev@g.nsu.ru](mailto:v.alekseev@g.nsu.ru)

Дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) является интересным анодным материалом. Однако, из-за низкой электропроводности и плохой обратимости реакции конверсии чистый  $\text{MoS}_2$  требует модификации, простейшей из которых является допирование.

Влияние допирования на проводимость, фазовую стабильность  $\text{MoS}_2$  и взаимодействие с Li слабо изучено в литературе. Задачей данной работы является исследование этих свойств на примере дефектов замещения  $\text{N}_\text{S}$  и  $\text{Nb}_{\text{Mo}}$ , образующихся при допировании по существующим методикам [2,3]. Методом исследования был выбран квантово-химический расчёт, позволяющий ответить на эти вопросы и объяснить экспериментальные явления, не поддающиеся простой интерпретации.

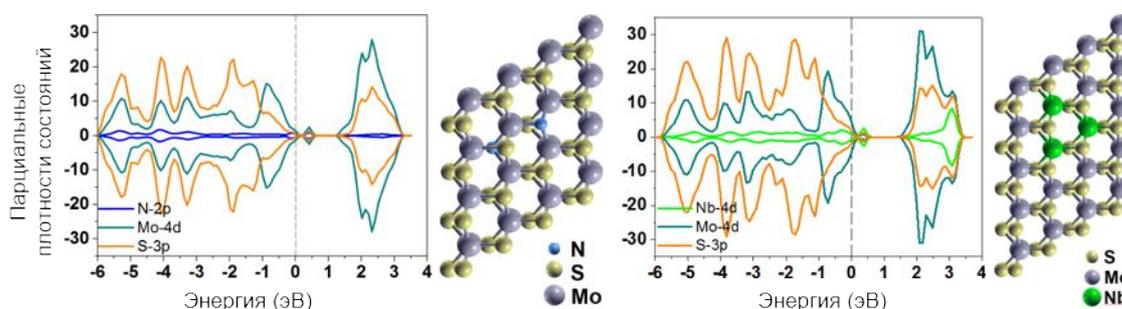


Рис. 1. Парциальные плотности состояний дефектных монослоев  $\text{MoS}_2$

С помощью квантово-химического расчета в данной работе было показано, что атомы Nb и N модифицируют электронную структуру  $\text{MoS}_2$ , приводя к р-допированию или появлению металлических свойств в зависимости от концентрации. Атомы Li сильнее связываются с допированным материалом, что влечет за собой увеличение потенциала по сравнению с чистым  $\text{MoS}_2$ . В ходе работы были обозначены актуальные вопросы для дальнейшего исследования.

Расчеты были выполнены с помощью программы Quantum ESPRESSO [3], использующей формализм плоских волн и теорию функционала плотности. Расчеты на тестовых системах показали, что с учетом выбранных параметров программа хорошо воспроизводит экспериментальные структурные параметры, способна предсказывать свойства материалов.

### Литература

1. Azcatl, A. et al. Covalent Nitrogen Doping and Compressive Strain in  $\text{MoS}_2$  by Remote  $\text{N}_2$  Plasma Exposure.// Nano Letters. 2016. V. 16. №. 9. P. 5437–5443.
2. Gao, H. et al. Tuning Electrical Conductance of  $\text{MoS}_2$  Monolayers through Substitutional Doping.// Nano Letters. 2020. V. 20. №. 6. P. 4095–4101.
3. <https://www.quantum-espresso.org/>

## Влияние N-органического лиганда на магнитные свойства тетраэдрических галогенидов кобальта

Аничкин А.А.<sup>1,2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ ПХФ И МХ РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: [anichkin\\_artem@mail.ru](mailto:anichkin_artem@mail.ru)

Мономолекулярные магниты (МММ) – перспективные соединения в области спинтроники и устройств хранения информации сверхвысокой плотности. МММ представляют собой соединения на основе d и f элементов и проявляют медленную магнитную релаксацию. Среди всего множества 3d-МММ наиболее изучены соединения на основе кобальта (II). Это обусловлено электронной структурой иона кобальта, обеспечивающей его существование в двух устойчивых спиновых состояниях  $M_S = \pm 3/2$  и сохранение сильного орбитального момента, не погашенного кристаллическим полем.

В настоящей работе представлены концепции синтеза, анализ свойств и вектор дальнейшего развития перспективных моноядерных тетраэдрических комплексов кобальта (II) [1]. Получены комплексы общего состава  $[\text{CoI}_2\text{L}_2]$ , где L = 3,5-диметилпиразол (dmPz), 2,4-лутидин (lut), 1,2-диметилимидазол (dmIm). Установлена их кристаллическая структура, комплексы имеют искаженное тетраэдрическое строение.

Исследование статических и динамических магнитных свойств показало, что комплекс  $[\text{CoI}_2(\text{dmIm})_2]$  не обладает свойствами МММ. В комплексе  $[\text{CoI}_2(\text{lut})_2]$  наблюдается медленная магнитная релаксация только в приложенном поле ( $U_{\text{eff}} = 29 \text{ см}^{-1}$ ,  $H = 2500 \text{ Э}$ ). В комплексе  $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$  релаксация проявляется даже без приложенного поля ( $U_{\text{eff}} = 30 \text{ см}^{-1}$ ), что наблюдается впервые для комплексов такого строения.

Методом диффузного отражения получены спектры поглощения в УФ-видимом и ближнем ИК диапазонах. Несмотря на значительное различие магнитных свойств, энергии двух наблюдаемых d-d переходов, полученные аппроксимацией экспериментальных спектров, оказались близки для всех трех комплексов.

Детальный *ab initio* квантово-химический анализ показал, что регистрируемые d-d переходы имеют минорное влияние на магнитную релаксацию, а основной вклад вносит низкоэнергетический переход. Рассчитанное значение параметра магнитной анизотропии  $D = -36 \text{ см}^{-1}$  является рекордным для комплексов такого строения.

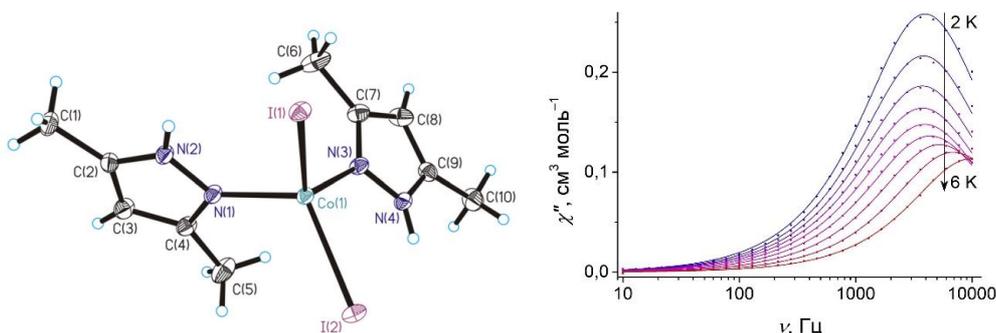


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса  $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$ , частотные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости для комплекса  $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$  в отсутствие постоянного поля

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119092390079-8).

### Литература

1. Yureva E. A., Korchagin D.V., Anichkin A.A., *et al.* Evidence for zero-field slow magnetic relaxation in a Co(II) complex with a pseudo-tetrahedral N2I2 environment // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 11916-11921.



## Влияние структуры и конформационной подвижности активного центра на сечение двухфотонного поглощения флуоресцентного белка EGFP

Аслоповский В.Р.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [aslopovskiyvladislav@gmail.com](mailto:aslopovskiyvladislav@gmail.com)

Флуоресцентные белки (в частности, модифицированный зеленый флуоресцентный белок EGFP) 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 является важной задачей. Целью работы является анализ влияния структуры и конформационной подвижности активного центра на сечение двухфотонного поглощения белка EGFP.

В данной работе построены полноатомные модели белка EGFP и его модификации EGFP T203I. Для исследования конформационной подвижности белка EGFP T203I проведено молекулярно-динамическое (MD) моделирование в NPT-ансамбле при 298 К с последующим постепенным охлаждением моделируемой системы. После релаксации сольватной оболочки вдоль MD-траектории длиной 7 нс для оптимизации была выбрана 21 геометрия белка с шагом 0.25 нс. Оптимизация геометрических параметров проводилась с помощью метода QM/MM в варианте PBE0/(aug)-сс-pVDZ//CHARMM. Квантовая часть включала в себя хромофор и его ближайшее окружение. Энергии вертикальных электронных переходов рассчитаны методом ХМCQDPT2 в базисе (aug)-сс-pVDZ с векторами нулевого приближения, полученными методом SA(7)-CASSCF(14,13). Расчет моментов перехода и разности средних дипольных моментов проведен в нулевом порядке этой теории. Электростатическое поле остального белкового окружения учитывалось с помощью метода потенциалов эффективных фрагментов (EFP). Сечения двухфотонного поглощения для перехода  $S_0-S_1$  в белках EGFP и EGFP T203I рассчитаны путем прямого суммирования по состояниям в рамках N-уровневой модели.

Показано, что мутация T203I приводит к частичному разрушению сетки водородных связей хромофора и его ближайшего окружения и возникновению существенной конформационной подвижности активного центра; при этом сечение двухфотонного поглощения белка сильно зависит от структуры активного центра и варьируется в широких пределах. Анализ сходимости N-уровневых моделей показывает, что основной вклад в сечение двухфотонного поглощения при  $S_0-S_1$  переходе в белках EGFP и EGFP T203I дают начальное и конечное состояния, что подтверждает применимость двухуровневой модели, в рамках которой сечение двухфотонного поглощения напрямую связано с разностью средних дипольных моментов при фотовозбуждении. Рассчитанные значения сечений двухфотонного поглощения белков EGFP и EGFP T203I хорошо согласуются с экспериментальными данными [1].

Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. 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.

### Литература

1. Stoltzfus C.R., Barnett L.M., Drobizhev M., Wicks G., Mikhaylov A., Hughes T.E., Rebane A. Two-photon directed evolution of green fluorescent proteins // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 11968.





## Динамика и структурные превращения системы алкогольдегидрогеназа-НАД, сорбированной на поверхности

Байгунов И.А.<sup>1</sup>, Холмуродов Х.Т.<sup>1,2</sup>, Грибова Е.Д.<sup>1</sup>, Гладышев П.П.<sup>1</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Государственный университет «Дубна», факультет естественных и инженерных наук, кафедра химии, новых технологий и материалов, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, научно-экспериментальный отдел нейтронных исследований конденсированных сред, Дубна, Россия

E-mail: [vanes1997fev@gmail.com](mailto:vanes1997fev@gmail.com)

Вопросы изучения сорбции белков с учетом различных химических взаимодействий с молекулами растворителя и конкретными фрагментами поверхности сорбентов, представляют собой актуальнейшие задачи для современной науки и технологий. [1] Применительно к задачам моделирования влияния pH на ориентацию сорбции белков ранее в [2-4] было изучено сорбционное поведение фермента алкогольдегидрогеназы, исходя из конкретных взаимодействий групп белка с группами на поверхности и ее заряда. В настоящей работе было проведено исследование конформации алкогольдегидрогеназы и ее ориентации относительно графитоподобного сорбента. Моделирование проводилось в пакете Amber, при этом решались две задачи для генерации pH и программы для расчета конформации и сорбции АДГ [5][6]. В результате проведенных вычислений была получена полноатомная модель системы «АДГ – солевой раствор – поверхность». Следует отметить, что результаты, полученные с применением современного компьютерного моделирования, полностью коррелируют с ранее полученными результатами с применением более простых подходов, не учитывающих некоторые изменения конформации алкогольдегидрогеназы при переходе из кристаллического состояния в раствор.

### Литература

1. Höhn S. et al. Effects of medium pH and preconditioning treatment on protein adsorption on 45S5 bioactive glass surfaces //Advanced Materials Interfaces. 2020. Vol. 7. P. 2000420.
2. Гладышев П.П. и др. Сорбционная иммобилизация НАД зависимых ферментных систем. Сообщ. I. Влияние электростатических взаимодействий на ориентацию алкогольдегидрогеназы на поверхности носителя // Молекулярная биология. 1982. Т.16. С.938-942.
3. Гладышев П. П. и др. Сорбционная иммобилизация НАД зависимых ферментных систем. Сообщ. II. Влияние гидрофобных взаимодействий на ориентацию алкогольдегидрогеназы на поверхности носителя //Молекулярная биология.1982. Т. 16. С. 938.
4. Гладышев П.П., Шаповалов Ю.А., Квасова В.П. Реконструированные оксидоредуктазные системы. – Наука. КазССР, 1987.
5. Mongan J., Case D. A., McCAMMON J. A. Constant pH molecular dynamics in generalized Born implicit solvent //Journal of computational chemistry. 2004. Vol. 25. P. 2038- 2048.
6. Heinz H. et al. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: the INTERFACE force field //Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 1754-1765.



**Свойства циклических полимеров этиленоксида: метод молекулярной динамики****Бакулин И.К.<sup>1,2</sup>***Аспирант, 2 год обучения*<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*<sup>2</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**E-mail: [bakulin.ik@phystech.edu](mailto:bakulin.ik@phystech.edu)*

Молекулярное моделирование полимерных соединений представляет большой интерес для поиска принципиально новых функциональных материалов в случаях, когда эксперимент либо слишком дорог, либо трудно осуществим. Одним из таких примеров является создание полимерных мембран с селективной проводимостью ионов в проточных Red/Ox элементах – перспективных систем накопления энергии. Метод молекулярной динамики позволяет быстро искать состав и конформации полимерных соединений, удовлетворяющих нужным свойствам мембран. Однако для его корректного применения необходим подбор силовых полей, удовлетворяющих экспериментальным данным. В работе проводится сравнительный анализ силовых полей Смита [1] и OPLS-AA/CM1A [2] в тройной системе полиэтиленоксид-вода-ионы. Для описания воды используется модель TIP4P, параметры взаимодействия ионов взяты из модели Йоргенсена [3].

Взаимодействие полимер-вода проверяется на примере водного раствора диоксана [4] (циклический димер этиленоксида). Рассчитываются теплофизические свойства раствора (плотность, вязкость, энтальпия растворения), а также среднее число водородных связей на молекулу воды на всем диапазоне молярных концентраций диоксана. Сравнение с экспериментом показывает, что модель Смита достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные по энтальпии растворения, в то время как OPLS-AA/CM1A сильно ее занижает. Малый размер кластеров диоксана в модели OPLS-AA/CM1A, по сравнению с моделью Смита, согласуется с занижением энтальпии в этой модели. Анализ количества молекул в кластерах диоксана согласуется с экспериментальными данными по рентгеновскому рассеянию [5] на образцах малой концентрации.

Взаимодействие полимер-ион проверяется на примере образования комплексов молекулой 18-краун-6 эфира [6] (циклический полимер этиленоксида, 6 звеньев) с ионами щелочных металлов. Расчет энергий образования комплексов проводится при помощи потенциала средней силы. Сравнение рассчитанных энергий с экспериментальными данными показывает, что модель OPLS-AA/CM1A воспроизводит свойство селективности краун-эфира, начиная с иона K<sup>+</sup>, а в модели Смита образование комплекса не происходит.

*Работа подготовлена в ходе исследований в рамках Программы академического лидерства «Приоритет 2030» в МФТИ (НИУ).*

**Литература**

1. Smith G.D. et al. A revised quantum chemistry-based potential for poly (ethylene oxide) and its oligomers in aqueous solution // J. Comput. Chem. 2002. Vol. 23(15). P. 1480-1488.
2. Dodda L.S. et al. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands // Nucleic Acids Res. 2017. Vol. 45. P. W331-336.
3. Jensen K.P., Jorgensen WL. Halide, ammonium, and alkali metal ion parameters for modeling aqueous solutions // J. Chem. Theory Comput. 2006. Vol. 2. P. 1499-1509.
4. Bakulin I. Et al. Properties of aqueous 1, 4-dioxane solution via molecular dynamics // J. Chem. Phys. 2021. Vol. 155. P. 154501.
5. Takamuku T. et al. Structure and dynamics of 1, 4-dioxane-water binary solutions studied by X-ray diffraction // J. Mol. Liq. 1999. Vol. 83. P. 163-77.
6. Bakulin I.K. et al. Molecular dynamics simulation of ion binding in aqueous solution of 18-crown-6 ether // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 1787. P. 012010.





## Моделирование неадиабатических процессов фотоионизации анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка

Белецан О.Б.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [ol.beletsan2015@yandex.ru](mailto:ol.beletsan2015@yandex.ru)

Зеленый флуоресцентный белок (GFP), впервые обнаруженный у медузы *Aequorea Victoria*, имеет большое значение для практической биологии, в частности, для непрерывного мониторинга экспрессии генов и изменений в живых клетках. При изучении спектральных и фотоэлектронных свойств изолированного анионного хромофора белка GFP особое внимание уделяется низколежащим электронно-возбужденным состояниям в видимой области электромагнитного спектра, перенос электрона из которых обусловлен электронно-колебательным взаимодействием. Такие процессы приводят к появлению низкоэнергетических электронов в фотоэлектронных спектрах. Целью данной работы является развитие теоретических подходов для изучения механизмов образования низкоэнергетических электронов из слабосвязанных состояний анионов биологических хромофоров.

В работе разработан и реализован метод расчета фотоэлектронных спектров и спектров колебательной автоионизации из слабосвязанных электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов. Метод основан на расчете матричных элементов неадиабатического взаимодействия в пространстве как электронных, так и ядерных переменных с учетом эффекта Душинского. При расчетах также учитывалась неравновесная заселенность колебательных уровней в электронно-возбужденном состоянии молекулярного аниона при возбуждении из основного электронного состояния лазерными импульсами с различной энергией. Матричные элементы вектора неадиабатической связи между электронно-возбужденным и ионизированным состоянием молекулярного аниона в пространстве электронных переменных рассчитывались с помощью многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF(4,6)/(aug)-cc-pVTZ+. Вычисления энергий и градиентов в различных электронных состояниях аниона проведены с использованием инвариантной многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVTZ+, колебательный анализ в первом возбужденном электронном состоянии аниона  $S_1$  проведен в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVTZ.

Установлено, что первое электронно-возбужденное состояние  $S_1$  изолированного анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка является слабосвязанным. С помощью разработанного метода проведено моделирование спектров фотоионизации и фотоэлектронных спектров анионного хромофора белка GFP при колебательной автоэмиссии электронов из состояния  $S_1$ . Полученные результаты позволяют идентифицировать неадиабатический канал фотоионизации в экспериментальных спектрах и объяснить природу специфичности в механизме образования низкоэнергетических электронов.

Автор благодарен научному руководителю к.ф.-м.н. Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана грантом РФФ №22-13-00126.



## Исследование комплексообразования стироловых красителей с кукурбитурилами в ДМСО методом $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопии

Береговский И.Г.<sup>1</sup>, Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>, Медянцева Е.С.<sup>1,2</sup>, Максимычев А.В.<sup>1</sup>

Студент, 3 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>ЦФ РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: [beregovskii.ig@phystech.edu](mailto:beregovskii.ig@phystech.edu)

Известно, что в супрамолекулярных системах, содержащих циклодекстрины в качестве кавитандов, органические растворители (например ДМСО) способны конкурировать за полость молекулы-«хозяина», вытесняя молекулу-«гостя» из комплекса включения [1]. Полость кукурбитурила отличается от полости циклодекстрина тем, что не содержит протонов, направленных внутрь гидрофобного «кармана». В связи с этим нам представлялось интересным изучить комплексообразование возможных молекул-«гостей» катионного типа с кукурбит[7]урилом (СВ[7]) в присутствии ДМСО как конкурентного растворителя методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Было обнаружено, что использование ДМСО в качестве растворителя не препятствует образованию комплекса включения между молекулами «хозяина» и «гостя». В качестве молекул-«гостей» были исследованы стироловые красители пиридинового ряда с атомами азота и кислорода в сопряжении с хромофором и их гетероциклические прекурсоры.

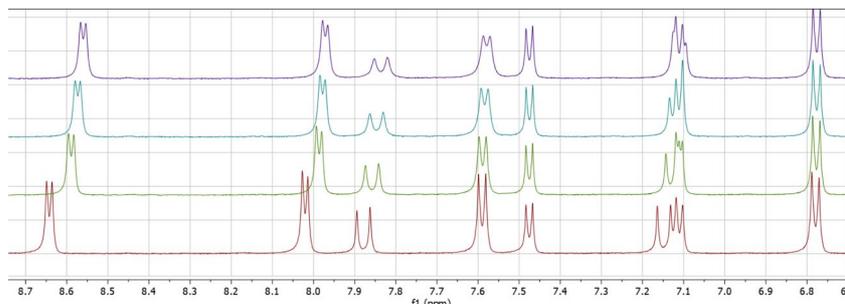


Рис. 1. Сигналы ароматических протонов диметиламинозамещённого стиролового красителя (внизу) и их сдвиг при последовательном добавлении СВ7 (снизу вверх)

В спектрах стиролового красителя с диметиламино-заместителем в арильной части молекулы при добавлении кукурбит[7]урила наблюдаются сильнополюсные сдвиги сигналов протонов ароматической системы молекулы красителя, попадающих в области экранирования кавитанда, что свидетельствует об образовании комплекса включения краситель-кавитанд.

Полученные данные являются перспективными для понимания процессов сольватации супрамолекулярных систем и управлением процессом самосборки таких систем.

### Литература

1. Kenneth A. Connors The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. Issue 5. P. 1325–1358.



**Моделирование механизма ацилирования глутамата  
в активном центре фермента N-ацетилглутаматсинтазы**  
**Блинова А.Р.<sup>1</sup>, Кулакова А.М.<sup>1</sup>, Григоренко Б.Л.<sup>1</sup>, Немухин А.В.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
Москва, Россия

*E-mail: [lady.buka-zluka2016@yandex.ru](mailto:lady.buka-zluka2016@yandex.ru)*

N-ацетилглутаматсинтазы представляют собой семейство ферментов, катализирующих реакцию N-ацилирования глутамата, в которых донором ацетильной группы служит ацетилкофермент А. Их принято разделять на “бактериальные” – гексамерные макромолекулы, характерные для прокариот и растений, и “животные” – тетрамерные белки животных и грибов, к которым также относятся бифункциональные N-ацетилглутаматсинтазы/киназы бактерий. Несмотря на то, что N-ацетилглутамат является важным метаболитом, выступающим в роли промежуточного продукта в цепи линейного биосинтеза аргинина и необходимого активатора карбамилфосфатсинтазы в орнитинном цикле, достоверный механизм его образования не был установлен, хотя и предполагался ранее [1]. Изучение механизма обозначенной ферментативной реакции представляет не только фундаментальный интерес, но и практический, так как из-за высокой степени различия в структурах человеческой и бактериальной N-ацетилглутаматсинтаз белок может служить таргетом в терапии туберкулеза.

Для NAGS из *Neisseria gonorrhoeae* (PDB ID 3B8G) на основании кристаллографических данных и классической молекулярной динамики с силовым полем CHARMM найден канонический для ацетил-КоА мотив узнавания в виде последовательности Gln364-Glu365-Gly366-Gly367-Tyr368-Gly369, а также установлено нехарактерное для семейства NAGS дополнительное связывание ацетил-КоА киназным доменом другого мономерного звена посредством водородной связи конечной фосфатной группы ацетил-КоА с Arg134, Arg151 и Lys152. Обнаружена реакционноспособная конформация глутамата, зафиксированная водородными связями между  $\alpha$ -карбоксильной группой молекулы и гуанидиновой группой Arg316 и ее  $\gamma$ -карбоксильной группой и гуанидиновой группой Arg416 или Arg425.

Механизм реакции путем прямой  $S_N2$ -атаки был установлен с помощью комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) и молекулярной динамики с КМ/ММ потенциалами (КМ/ММ-МД) с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки (umbrella sampling). В расчетах квантовой части использовали неограниченный метод теории функционала плотности: функционал PBE0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G\*\*. Молекулярно-механическую часть описывали с помощью силового поля CHARMM. Построение профиля свободной энергии реакции осуществлялось методами анализа взвешенных гистограмм (WHAM) и зонтичного интегрирования (UI).

Для петли, на которой расположен обнаруженный оксианионный центр, найден каноничный структурный мотив среди бактериальных NAGS, что позволяет предположить единство установленного механизма для всех ферментов подгруппы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00012).*

### **Литература**

1. Shi D., Sagar V., Jin Z., Yu X., Caldovic L., Morizono H., Allewell N.M., Tuchman M. The crystal structure of N-acetyl-L-glutamate synthase from *Neisseria gonorrhoeae* provides insights into mechanisms of catalysis and regulation // *J. Biol. Chem.* 2008. Vol. 283. P. 7176-84.





## Модификация метода МКССП для моделирования электронных состояний в присутствии сильных магнитных полей

Бодунов А.А.<sup>1</sup>, Озеров Г.К.<sup>2</sup>

Аспирант, 2 года обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

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

Единственным способом исследования звезд и других астрофизических объектов, их строения и протекающих внутри них процессов является изучение их спектров. Интересными примерами таких небесных тел являются звезды “белые карлики”. Для понимания устройства жизненного цикла звезд важно изучение их химического состава на разных этапах развития. В литературе приведен качественный анализ химического состава белых карликов [1]. Сообщается, что в их составе помимо легких водорода и гелия также содержится ряд элементов второго периода [2]. Лабораторный вариант получения похожих спектров на данный момент представляется невозможным, поскольку в данных астрофизических системах на атомы действуют очень сильные магнитные поля, которые не возможно получить в лаборатории на современном уровне развития науки.

Данная работа продолжает исследование моделирования электронных структуры атомов второго периода в сильных магнитных полях. Наиболее точным на сегодняшний день подходом является способ, разработанный в группе проф. Стопкович. Данный метод модифицирует стандартные алгоритмы квантовой химии путем введения в одночастичную часть электронного гамильтониана вклады, явно зависящие от спина и орбитального момента электрона. Таким образом матрицы, с которыми приходится работать уже явно являются не просто самосопряженными, но также комплексными, а спинорбитали для электронов с разным значением спина уже не могут иметь одинаковые пространственные части. Все это значительно замедляет скорость расчета. В литературе приведены реализации такого подхода на уровне методов связанных кластеров [3–4] и его варианта ЕОМ-СС для расчета возбужденных состояний. Данный метод позволяет учитывать эффекты динамической электронной корреляции и получать хорошее согласие для элементов I и VII группы периодической системы, где хорошо работает метод ЕОМ-СС. Для систем с полузаполненными электронными оболочками этот метод применим хуже.

Ранее нами был предложен способ расчета электронной структуры в варианте методов UHF, UMP2 и метод полного КВ в рамках аналогичного формализма [5]. В данной работе рассмотрен метод МКССП. Проведен расчет элементов II периода; изучена картина изменения орбитальной энергии и состава орбиталей в случае последовательного увеличения значения внешнего магнитного до экстремальных значений. Отдельно рассчитаны энергетические вклады в различные компоненты магнитных взаимодействий и выявлены общие закономерности в зависимостях энергий электронных уровней от внешнего магнитного поля от параметров изучаемой системы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-01180).*

### Литература

1. Kepler S. O., Koester D., Ourique G. A white dwarf with an oxygen atmosphere // Science. 2016. Vol. 352. P. 67-69.
2. Dufour P. et al. White dwarf stars with carbon atmospheres // Nature. 2007. Vol. 450. P. 522-524.
3. Stopkowicz S. et al. Coupled-cluster theory for atoms and molecules in strong magnetic fields // The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 143. P. 074110.
4. Hampe F., Stopkowicz S. Equation-of-motion coupled-cluster methods for atoms and molecules in strong magnetic fields // The Journal of Chemical Physics. 2017. Vol. 146. P. 154105.
5. Бодунов А.А., Озеров Г.К. //Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», секция «Химия». 2022.



## Конформеры L-глутамина в квантовой теории атомов в молекулах

Бойкова С.С.

Студент, 4 курс специалитета

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,  
химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [ka.s.si@mail.ru](mailto:ka.s.si@mail.ru)

Методом функционала плотности B3LYP (6-311++g(3df,3pd) 10f 6d) получено распределение электронной плотности  $\rho(r)$  трех конформеров L-стереоизомера глутамина (I – III). В состоянии I присутствуют водородные взаимодействия N<sup>⋯</sup>H и O<sup>⋯</sup>H, в форме II отмечено одно — O<sup>⋯</sup>H и в III слабые взаимодействия нет (Рис. 1). Интегральные электронные характеристики групп (заряд  $q(R)$  и объем  $V(R)$ ), полученные в рамках «квантовой теории атомов в молекулах», сведены в таблицу 1. Ранее подобные расчеты были проведены для конформеров L-аспарагиновой и L-глутаминовой кислот [1].

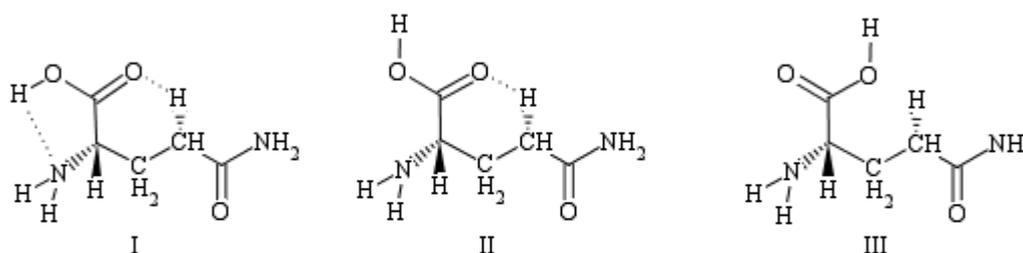


Рис. 1. Состояние I – конформер L-глутамина с водородными связями (ВС) N<sup>⋯</sup>H и O<sup>⋯</sup>H, форма II – с ВС O<sup>⋯</sup>H, конформация III – без слабых взаимодействий

Среди конформеров I–III энергетически наиболее выгодным является состояние I, его полная электронная энергия ( $E_{total}$ ) минимальна. По сравнению с I в форме II величина  $E_{total}$  выше на 9 кДж/моль, а в III – на 16 кДж/моль. Заряд 2NH<sub>2</sub> ниже, чем 1NH<sub>2</sub>, что связано с меньшей электроотрицательностью CO по сравнению с COOH и сопровождается большим оттоком электронной плотности в сторону 2NH<sub>2</sub> (Таблица 1). Водородное взаимодействие N<sup>⋯</sup>H в I приводит к оттоку электронной плотности с карбоксильного фрагмента в сторону 1NH<sub>2</sub>, что сопровождается понижением  $q(1NH_2)$  и повышением  $q(COOH)$  по сравнению с этими группами в II и III. При наименьшем значении  $q(1NH_2)$  в I ее  $V(1NH_2)$  также самый малый, причиной этого стало наличие N<sup>⋯</sup>H и стерического влияния на 1NH<sub>2</sub> группы COOH.

Таблица 1. Заряд  $q(R)$  и объем  $V(R)$  групп\* L-глутамина

	COOH	CH	1NH <sub>2</sub>	1CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub>	CO	2NH <sub>2</sub>
$q(R)$ , а.е.							
I	-0.125	0.369	-0.316	0.080	0.079	0.262	-0.350
II	-0.155	0.380	-0.269	0.106	0.052	0.265	-0.351
III	-0.145	0.376	-0.305	0.131	0.019	0.278	-0.354
$V(R)$ , Å <sup>3</sup>							
I	45.53	13.77	25.54	22.30	22.27	26.11	26.58
II	46.02	13.83	26.74	22.01	22.58	26.16	26.62
III	46.12	14.01	26.38	21.80	23.05	26.04	26.69

\* нумерация групп COOH, CH<sub>2</sub>, и NH<sub>2</sub> указана слева направо по молекуле.

### Литература

1. Бойкова С.С., Матус Я.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д. Электронные характеристики групп конформеров кислых L-аминокислот // Химическая термодинамика и кинетика: Сборник научных трудов XII Международной конференции (16-20 мая, г. Тверь, 2022 г), Великий Новгород, 2022. С 73-74.



**Электронная структура молекулярных катионов,  
перспективных для прямого лазерного охлаждения  
Бруякин Ю.В.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [iurii.bruiakin@chemistry.msu.ru](mailto:iurii.bruiakin@chemistry.msu.ru)*

В современной химии и физике большой интерес представляют многоатомные молекулы, способные многократно перерассеивать фотоны (от 1000 до 100000 фотонов) без изменения своего начального состояния. Общий принцип конструирования таких соединений состоит в связывании с некоторым лигандом центра оптической циркуляции (optical cycling center – OCC), в котором под действием внешнего излучения происходят электронные переходы. Наличие OCC открывает путь к применению прямых лазерных методов понижения температуры молекул до микрокельвинов и ниже.

В работе рассматривался новый класс лазерно-охлаждаемых органических молекул – заряженные комплексы  $s^2$ -металлов с органическими цвиттер-ионами со строением вида  $OCC^+ \cdot лиганд^-$ . Электронно-колебательные спектры предложенного класса молекул были детально изучены на примере пяти комплексов стронция (I) с различными цвиттер-ионными лигандами (Рис. 1). Показано, что предложенные соединения соответствуют таким необходимым требованиям, предъявляемым к лазерно-охлаждаемым молекулам, как большая интенсивность перехода между основным и первым возбужденным электронными уровнями, высокая степень диагональности матрицы Франка-Кондона, а также отсутствие каналов распада возбужденного уровня в метастабильные промежуточные электронные состояния.

*Автор благодарен руководителям работы Т.А. Исaeву и А.В. Боченковой. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-42-04411, расчеты выполнены с использованием суперкомпьютерного комплекса МГУ.*

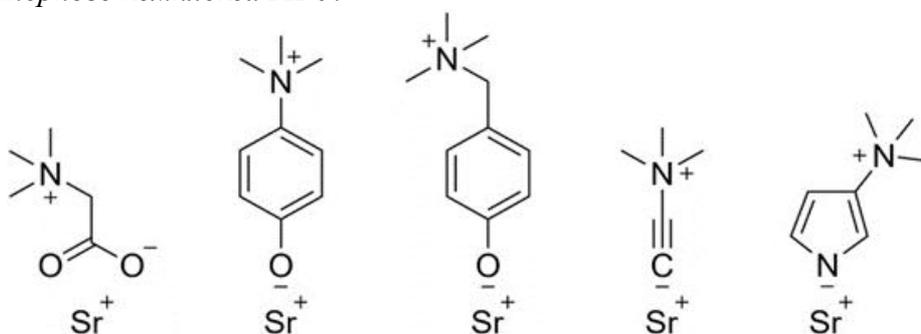


Рис. 1. Исследуемые соединения



**Молекулярная фотоника комплексов бис-аза-18-краун-6-содержащих диенонов на основе циклоалканонов с солями алкандиамония**

**Гутров В.Н.<sup>1</sup>, Захарова Г.В.<sup>1</sup>, Фомина М.В.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1,2</sup>, Чибисов А.К.<sup>1</sup>**

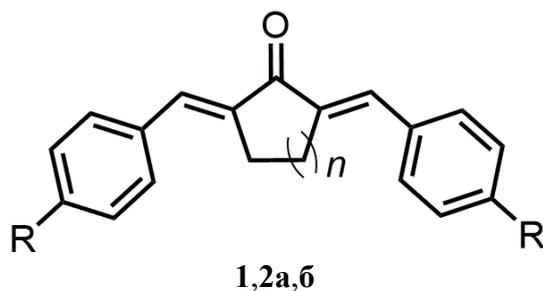
*Младший научный сотрудник*

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [vngutrov@gmail.com](mailto:vngutrov@gmail.com)

В настоящее время кросс-сопряженные диеноны (кеточианиновые красители) привлекают внимание широкими возможностями применения, прежде всего в биологии и медицине [2]. Важным свойством данного класса соединений является их способность участвовать в реакциях [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) [1]. Возможностью протекания ФЦП и стереоселективностью реакции можно управлять с помощью супрамолекулярной предорганизации двойных связей для создания определенной геометрии димера. Склонность данного класса соединений к интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние делает его перспективным для использования в качестве сенсibilizаторов синглетного кислорода в фотодинамической терапии рака. Понимание фотохимических превращений в кросс-сопряженных диенонах требует детального исследования их свойств.



R = NEt<sub>2</sub> (**a**), аза-18-краун-6-эфирный остаток (**б**)

n = 1 (**1**), 2 (**2**)

**1,2а,б**

Схема 1. Структура исследуемых соединений

В настоящей работе приведены результаты спектральных, люминесцентных и спектрально-кинетических свойств обескислороженных растворов диэтиламино- и аза-18-краун-6-содержащих диенонов на основе циклоалканонов в присутствии солей этиламмония (EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) и додекандиамония (<sup>+</sup>H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>2ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) в ацетонитриле. Было обнаружено, что бис-аза-18-краун-6-содержащие диеноны образуют комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2 с солями этиламмония, в то время как, с солями додекандиамония наблюдали образование псевдоциклического комплекса состава 1:1. Импульсное фотовозбуждение комплексов приводит к интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и образованию продукта при 720 нм, время жизни которого лежит в интервале 3–9·10<sup>-5</sup> с.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00064).*

#### Литература

- Ovchinnikova I.G., Nukilov D.K., Bartashevich E.V., Matochkina E.G., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Druzhinin A.V., Fedorova O.V., Rusinov G.L., Charushin V.N. Pre-organization of diarylideneacetyl crownphanes in single crystals to photochemical transformations // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60. P. 824-840.
- Zou Q., Zhao H., Zhao Y., Fang Y., Chen D., Ren J., Wang X., Wang Y., Gu Y., Wu F. Effective two-photon excited photodynamic therapy of xenograft tumors sensitized by water-soluble bis(arylidene)cycloalkane photosensitizers // J. Med. Chem. 2015. Vol. 58 P. 7949-7958.

**Молекулярно-динамическое моделирование сахарозы в водных растворах****Дещеня В.И.<sup>1,2</sup>, Кондратюк Н.Д.<sup>1,2,3</sup>, Ланкин А.В.<sup>2,1</sup>, Норман Г.Э.<sup>3,2,1</sup>**

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия<sup>2</sup>Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, РоссияE-mail: [deshchenia.vi@phystech.edu](mailto:deshchenia.vi@phystech.edu)

Углеводы играют ключевую роль во многих биологических процессах и имеют широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Например, сахароза, один из наиболее распространенных дисахаридов, используется в процессах осмотической дегидратации, которые помогают сохранять качество пищевых продуктов, а также выступает в качестве подсластителя и криопротектора.

Несмотря на значительные достижения в изучении сахарозы, остаются еще некоторые вопросы, требующие дальнейшего исследования. Например, не изученными остаются конформационная гибкость молекулы и структурные переходы в водных растворах. Для подробного изучения поведения сахарозы и её взаимодействия с другими молекулами может быть использован метод молекулярной динамики. Данный метод требует подходящего силового поля, аккуратно описывающего взаимодействия между атомами. Однако, широко известна проблема с поиском такого потенциала для углеводов, которую пытаются преодолеть последние несколько лет [1-4].

В данной работе предлагается перспективная модель [4] для описания водных растворов углеводов. Проверяется воспроизводимость ею динамических характеристик водных растворов сахарозы с массовой долей сахара от 10 % до 50 % при температуре от 273 К до 343 К. В работе производится вычисление и анализ уравнения состояния раствора, коэффициентов вязкости и диффузии, а также изучается устойчивость конформаций молекулы сахарозы и их зависимость от массовой доли сахара и температуры. Результаты сравниваются с доступными экспериментальными данными и результатами других МД работ. Исследование показывает, что предсказательная способность предлагаемой модели не уступает существующим моделям, параметризованным специально для водных растворов сахарозы, но при этом может быть использована для моделирования других сахаров.

*Расчёты проведены на суперкомпьютерах "Десмос" и "Фишер" ОИВТ РАН. Исследование выполнено в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075–02-2021–1316 от 30.09.2021).*

**Литература**

1. Jamali S.H., Westen T., Moulto O.A., Vlught T.J.H. Optimizing Nonbonded Interactions of the OPLS Force Field for Aqueous Solutions of Carbohydrates: How to Capture Both Thermodynamics and Dynamics // J. Chem. Theory Comput. 2018. Vol. 14. No. 12. P. 6690-6700.
2. Lay W.K., Miller M.S., Elcock A.H. Optimizing Solute–Solute Interactions in the GLYCAM06 and CHARMM36 Carbohydrate Force Fields Using Osmotic Pressure Measurements // J. Chem. Theory Comput. 2016. Vol. 12. No. 4. P. 1401-1407.
3. Batista M.L.S., Pérez-Sánchez G., Gomes J.R.B. et al. Evaluation of the GROMOS 56A CARBO Force Field for the Calculation of Structural, Volumetric, and Dynamic Properties of Aqueous Glucose Systems // J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 119. No. 49. P. 15310-15319.
4. Deshchenya V.I., Kondratyuk N.D., Lankin A.V., Norman G.E. Molecular dynamics study of sucrose aqueous solutions: From solution structure to transport coefficients // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 367. P. 120456.





**Восстановление параметров эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов на основе экспериментальных данных с использованием неэмпирического начального приближения**

**Добролюбов Е.О., Краснощеков С.В.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [dobroljubov@phys.chem.msu.ru](mailto:dobroljubov@phys.chem.msu.ru)*

Метод эффективных гамильтонианов (ЭГ) является неотъемлемым инструментом анализа и интерпретации колебательно-вращательных молекулярных спектров высокого разрешения. Посредством метода ЭГ можно значительно сократить количество параметров, определяющих энергии колебательно-вращательных переходов, за счёт выделения группы взаимодействующих колебательных состояний (полиад), локализованных в ограниченном интервале энергий. Построенная таким образом математическая модель значительно проще исходного колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона и включает в себя набор эффективных постоянных, определяемых подгонкой к экспериментальному спектру. Например, квартичный *A*-редуцированный гамильтониан Ватсона (1) [1], учитывающий эффекты центробежного искажения, содержит лишь восемь эффективных постоянных ( $B_x, B_y, B_z, \Delta_J, \Delta_K, \Delta_{JK}, \delta_J, \delta_K$ ):

$$\tilde{H}_A^{(4)} = \frac{-1}{2}(B_x + B_y)J_z + (B_z - \Delta_J)J_z^2 + \left(\frac{1}{4}B_x - \frac{1}{4}B_y - 2\delta_K\right) \quad (1)$$

В этой формуле  $J_z, J_+, J_-$  суть лестничные операторы углового момента.

Однако ЭГ, описывающие колебательные состояния (в том числе изолированные), могут содержать сильно скоррелированные постоянные высокого порядка, а присутствие резонансов кратно увеличивает количество одновременно подгоняемых параметров. Одним из решений данной проблемы может быть использование полученных неэмпирическим методом эффективных постоянных для снижения размерности обратной задачи путём исключения сильно скоррелированных параметров.

В данной работе при помощи колебательно-вращательной операторной теории возмущений Ван-Флека [2] были получены эффективные постоянные первых трёх полиад основного изотополога диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ). Рассчитанные постоянные были использованы при подгонке параметров учитывающей присутствующие во второй колебательной полиаде резонансные взаимодействия типа Ферми вращательного ЭГ. В качестве экспериментальных данных были взяты переходы из базы данных HITRAN [3].

### Литература

1. Watson J. K. G. Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels. in *Vibrational Spectra and Structure* / ed. Durig J. R. New York, NY: Elsevier, Vol. 6. 1977. pp. 1–89.
2. D. Papoušek, M. R. Aliev. *Molecular vibrational-rotational spectra*. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982. 323 p.
3. I. Gordon, L. Rothman, R. Hargreaves, et. al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2022. Vol. 277. 107949.



**Анализ водородных связей в гомомолекулярных кристаллах****2R,2R'-1,3-пропандиолов****Доминник Е.Е., Гринева О.В.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [dominnikjr@gmail.com](mailto:dominnikjr@gmail.com)*

Водородные связи (Н-связи) оказывают существенное влияние на строение отдельных молекул и свойства конденсированных фаз, причем в последнем случае важен не только сам факт образования Н-связей, но и вид тех молекулярных ассоциатов (Н-ассоциатов), которые при этом реализуются. Сочетание гибкости молекул с наличием нескольких функциональных групп, способных к образованию классических водородных связей, может приводить к конкуренции между внутри- и межмолекулярными Н-связями, а также делает потенциально возможными ассоциаты разнообразного строения. Выявление факторов, благоприятствующих образованию определенных Н-ассоциатов, является одним из аспектов инженерии кристаллов и создания материалов, имеющих желаемое строение и свойства. Цель данной работы состояла в изучении влияния заместителей, находящихся в 2,2'-положениях молекулы 1,3-пропандиола, на систему водородных связей в гомомолекулярных (состоящих из одинаковых молекул) кристаллах.

Структуры для анализа были найдены в Кембриджском банке структурных данных (CSD; версия 5.43 с тремя дополнениями) с помощью программы ConQuest. В рамках данной работы из рассмотрения были исключены соединения, имеющие помимо двух гидроксильных групп иные функциональные группы, способные к участию в образовании Н-связей в качестве донора протонов. Всего было рассмотрено 30 веществ (в том числе две полиморфные модификации одного из соединений).

Существуют два основных уровня анализа межмолекулярных контактов: локальный, характеризующий отдельные связи и окружение отдельных атомов, и тотальный, рассматривающий объединение молекул контактами определенного типа во всей фазе. Часть этой информации удобно представлять в виде символа графа, в котором ребра соответствуют анализируемым контактам, а вершинами обычно считают молекулы. При включении в символ графа слишком большого числа параметров он становится трудным для восприятия, поэтому разные авторы делают акценты на разных характеристиках системы. Например, в работах П. М. Зоркого и Л. Н. Кулешовой [1] в качестве основы классификации Н-ассоциатов была выбрана их размерность: буквы *C*, *L*, *F* обозначают ассоциаты периодичные в одном, двух и трех измерениях соответственно, а *I* – непериодичные.

В кристаллах исходного соединения – 1,3-пропандиола – реализуются слоистые ассоциаты, при этом каждая гидроксильная группа участвует в двух водородных связях, а первичным фрагментом структуры является центросимметричный димер (символ графа по Зоркому–Кулешовой  $L_3^4(2,6)$ ; верхний индекс – число Н-связей, образованных одной молекулой; нижний индекс – число молекул, связанных с исходной; числа в скобках – размеры неперекрывающихся циклов из связанных Н-связями молекул). Для рассмотренных веществ участие обеих ОН-групп каждой молекулы в двух Н-связях с такими же группами типично (наблюдается в ~60 % структур), однако точно такая же система Н-связей, как в 1,3-пропандиоле, встречается очень редко. Наиболее распространенным (~20 %) оказался ленточный мотив с графом  $C_3^4(2,4)$ , в котором первичным фрагментом тоже является димер.

**Литература**

1. Kuleshova L. N.; Zorky P. M. Graphical enumeration of hydrogen-bonded structures //Acta Cryst. Sect. B. 1980. V. 36. No. 9. P. 2113–2115.





## Верификация оценок энергии нулевых колебаний из свойств межатомных поверхностей

Дубасова Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

E-mail: [dubasova.ek@gmail.com](mailto:dubasova.ek@gmail.com)

Несмотря на все возрастающую точность квантово-химических методов, проведение корректных оценок относительной стабильности молекул во многих случаях остается сложной задачей. Одним из «источников неопределенности» является энергия нулевых колебаний (zero-point vibrational energy, ZPVE). Чаще всего величина ZPVE определяется в рамках приближения Борна-Оппенгеймера – как разница между энергией нулевого колебательного уровня для седловой точки поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и соответствующей электронной энергией. Таким образом, учет ZPVE требуется для корректного моделирования термодинамических и кинетических параметров любого химического процесса, описываемого через движение по ППЭ.

Расчет ZPVE для средних и больших систем оказывается чрезвычайно ресурсозатратным: даже в простом гармоническом приближении в общем случае для системы из  $n$  атомов требуется оценка не менее  $3n-6$  вторых производных электронной энергии. Именно поэтому в научном сообществе сохраняется интерес к поиску более простых способов оценки данной величины. Так, известны эмпирические схемы оценки ZPVE, основанные на правиле аддитивности [1,2], а также полуэмпирические схемы, учитывающие структурные характеристики анализируемых молекул [3,4].

На основании теории «Атомы в Молекулах» [5] (AIM), определяющей вклад межатомного связывания в свойства системы через свойства межатомных поверхностей, в нашей лаборатории был предложен следующий метод оценки ZPVE:

$$ZPVE_{AIM} = \sum_{i < j} \sqrt{\frac{\oint_{ij} v(r) dS(r)}{2\mu_{ij} * R_{ij}}}, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем межатомным поверхностям,  $v(r)$  – плотность потенциальной энергии электронов, а  $R_{ij}$  и  $\mu_{ij}$  – расстояние между ядрами связанных атомов  $i$  и  $j$  и приведенная масса осциллятора, соответственно.

Апробация предложенного подхода была проведена с использованием различных уровней теории и основывалась на расчетах для большого набора систем, включающего как малые молекулы различной природы, пары изомеров и таутомеров, так и продукты/исходные химических реакций. Анализ отклонений  $ZPVE_{AIM}$  от энергии нулевых колебаний, рассчитанной в гармоническом приближении, позволяет говорить об общей работоспособности предложенного метода и его применимости для исследований химических реакций и структурной нежесткости.

### Литература

1. J.M. Schulman, R.L. Disch. A simple formula for the zero-point energies of hydrocarbons // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 113. P. 291.
2. M. R. Ibrahim, Z. A. Fataftah. Rapid estimation of vibrational zero-point energies of silicon compounds // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 125. P. 149.
3. S. Fliszar, F. Poliquin, I. Badilescu, E. Vauthier, Can. J. Structure dependent regularities of zero-point plus heat content energies in organic molecules // Chem. 1988. Vol. 66. P. 300.
4. M.J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 3902.
5. C. F. Matta and R. J. Boyd, The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA, Drug Design, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2007.



**Молекулярно-динамическое моделирование активных центров в титансиликалите****Енбаев З.С., Касьянов И.А., Волков В.В.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru](mailto:zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru)

Титансиликалит (TS-1) является высокоселективным катализатором в ряде реакций окисления углеводородов с водным раствором  $H_2O_2$ , однако природа активных центров катализаторов остаётся не до конца изученной: в литературе до сих пор не представлены надёжные данные о механизме окисления.

Сотрудниками лаборатории адсорбции и катализа при помощи ИК-спектроскопии адсорбированного дейтерированного ацетонитрила ( $CD_3CN$ ) было обнаружено, что в структуре титансиликалита присутствуют два типа одиночных титановых центров, «открытые» —  $(SiO)_3Ti-OH$ , и «закрытые» —  $(SiO)_4Ti$ . Однако при адсорбции  $CD_3CN$  однозначного отнесения полос в получаемых спектрах провести не удалось, в связи с чем возникла необходимость в использовании в работе расчётных методов анализа для дифференциации активных Ti-центров. Моделирование проводили в пакете программ CP2K с использованием граничных периодических условий.

Выбор репрезентативных ориентаций для построенных моделей проводили с использованием метода Tight-Binding. Анализ геометрической доступности полученной конфигурации на примере системы « $H_2O_2$  – кластер TS-1» показал, что выбранный центр титана демонстрирует пространственную асимметрию в динамике. Следовательно, кристаллическое поле анизотропно и это будет влиять на реакционную способность.

Далее в функционале PBE на оптимизированной системе «ацетонитрил – TS-1» произведён расчёт электронных плотностей и зарядов по Малликену (Рис. 1). Анализ электронных возмущений позволяет заключить, что в случае «закрытой» конфигурации зонд менее «связан» с активным центром и более поляризован, чем в случае «открытой».

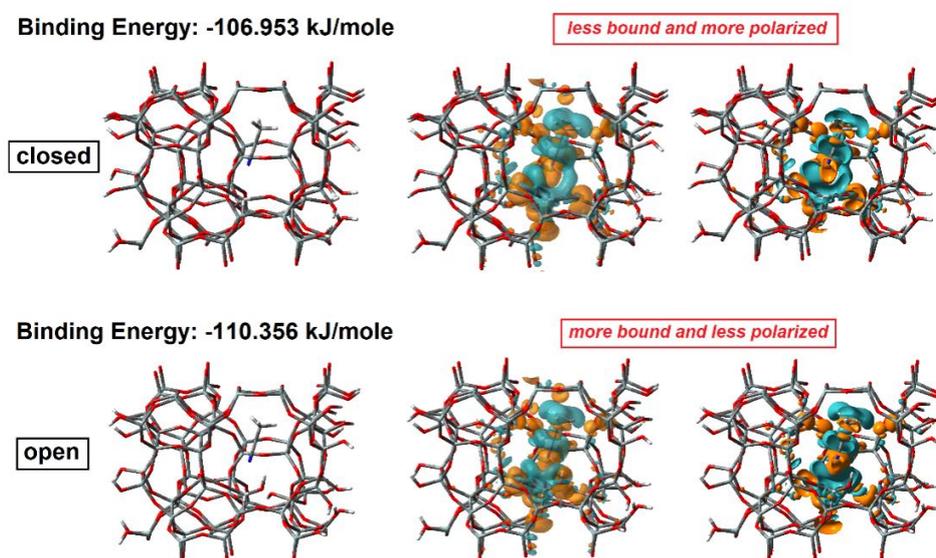


Рис. 1. Электронные плотности моделей «открытого» и «закрытого» Ti-центров

Расчёт плотности состояний и УФ-переходов методом TD-DFT показал, что в «открытой» форме валентные уровни примерно на 0.005 Хартри (~0.136 эВ) сдвинуты вверх по энергии. Самый нижний проводящий уровень не меняется, но вышележащие уровни немного сдвинуты вниз, то есть электронный переход в «открытой» системе несколько ниже по энергии, чем в «закрытой».

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.



**Построение эффективных редуцированных вращательных гамильтонианов  
на основе численно-аналитической реализации операторной теории возмущений  
второго и четвертого порядков**

**Ефремов И.М., Краснощекоев С.В.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ilia.efremov@chemistry.msu.ru](mailto:ilia.efremov@chemistry.msu.ru)*

Закономерности многих колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул можно интерпретировать с помощью моделей на основе модели возмущенного приближения жесткого ротатора – гармонического осциллятора [1]. Для достижения высокоточного совпадения с экспериментальными данными необходимо введение поправок в соответствующие модели, что в большинстве случаев выражается в учете эффектов центробежного искажения молекул и появлении в эффективном вращательном гамильтониане членов четвертой, шестой и даже более высоких степеней в компонентах полного углового момента. Такие центробежные эффекты легко наблюдать во вращательных спектрах в микроволновом диапазоне частот [2], однако они представляют особую важность и в инфракрасных спектрах высокого разрешения [1].

Важным практическим вопросом является решение прямой задачи определения коэффициентов центробежного растяжения с целью их дальнейшего уточнения по наблюдаемым вращательным энергетическим уровням молекулы в различных ее колебательных состояниях. Данный доклад посвящен рассмотрению общего вопроса об определении эффективных параметров центробежного растяжения молекул орторомбических типов симметрии по вращательным уровням энергии на примере малых молекул.

Для устранения неопределенности в параметрах гамильтонианов, возникающих после серии унитарных преобразований по колебательным операторам, необходимой задачей является определение серии вращательных унитарных преобразований, аннулирующих определенные матричные элементы, выходящие за рамки трехдиагональной структуры нулевого приближения [3-5]. В результате преобразования гамильтониана к редуцированному виду можно получить однозначно определяемые комбинации коэффициентов вращательных операторов. Техника так называемой А-редукции гамильтониана реализована на языке программирования Fortran с использованием лестничного представления операторов углового момента и техники нормального упорядочения соответствующих произведений операторов углового момента в различных степенях.

### **Литература**

1. D. Papoušek, M. R. Aliev. *Molecular vibrational-rotational spectra*. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982.
2. Sørensen G. O. Centrifugal distortion analysis of microwave spectra of asymmetric top molecules. The microwave spectrum of pyridine // *J. Mol. Spectr.* 1967. Vol. 22. P. 325-346.
3. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 1935-1949.
4. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. III. Sextic coefficients // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48. P. 4517-4524.
5. Aliev M. R., Watson J. K. G. Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules // *J. Mol. Spectr.* 1976. Vol. 61. P. 29-52.





**Оценка энергии межмолекулярных взаимодействий  
по данным монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента**

**Живописцев М.А., Лысенко К.А.**

*Аспирант, 4 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [jimmi3434@mail.ru](mailto:jimmi3434@mail.ru)*

Один из принципиально важных параметров структуры кристалла — энергию межмолекулярных взаимодействий — напрямую из данных рентгенодифракционного эксперимента (X-ray diffraction, XRD) получить невозможно. Но методы XRD позволяют восстанавливать из экспериментальных данных псевдостатическую функцию электронной плотности (ЭП) [1,2]. Классическим методом оценки энергии образования ассоциата в квантовой химии является расчет его энергии за вычетом энергии составляющих его изолированных молекул (разностный подход, РП):

$$E_{\text{int}} = E(A-A) - 2E(A) \quad (E_{\text{int}} - \text{interaction energy}).$$

В эксперименте РП кажется неосуществимым из-за невозможности «вычленения» изолированной молекулы из экспериментальных данных. Однако нами была предложена принципиально новая методика оценки энергии межмолекулярных взаимодействий по данным эксперимента XRD методом РП. Она включает:

- 1) получение псевдостатической функции распределения ЭП в аналитическом виде в рамках мультипольной модели Хансена-Коппенса [3];
- 2) топологический анализ ЭП в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» [4] с целью выявления всех связывающих взаимодействий и получения атомных бассейнов;
- 3) интегрирование плотности энергии электронов кристалла по атомным бассейнам;
- 4) моделирование ЭП псевдоизолированной молекулы и интегрирование плотности энергии электронов такой молекулы (по тем же атомным бассейнам);
- 5) нахождение разности интегралов между кристаллом и псевдоизолированной молекулой.

Предложенная методика была апробирована на молекулярных кристаллах ряда органических соединений. Полученные по указанной методике значения  $E_{\text{int}}$  сопоставлены с её оценками из экспериментальной энтальпии сублимации и из расчётов методами Гавезотти [5] и Эспинозы [6]. В разных случаях сходимость бывала как хорошей, так и довольно слабой.

**Литература**

1. V.G.Tsirelson. Topological analysis of the experimental electron density. // Can. J. Chem. 1996. Vol. 74. P. 1171-1179.
2. T.S.Koritsanszky, P.Coppens. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. P. 1583-1627.
3. N.K.Hansen, P.Coppens. Testing Aspherical Atom Refinements on Small-Molecule Data Sets. // Acta Cryst. 1978. Vol. A34. P. 909-921.
4. Р.Бейдер. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М., Мир, 2001.
5. A.Gavezzotti, G.Filippini. Geometry of the Intermolecular Hydrogen Bond and the Calibration of Empirical Hydrogen-Bond Potentials. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98(18). P. 4831-4837.
6. E.Espinosa, E.Molins, C.Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170-173.



## Механизмы трансформаций комплекса состава $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$ в растворе DMSO

Загайнова Е.А.<sup>1</sup>, Емельянова Н.С.<sup>2</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет Фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: [zagaynova\\_evg@mail.ru](mailto:zagaynova_evg@mail.ru)

Поиск и исследование новых серосодержащих нитрозильных комплексов железа является важной фундаментальной задачей, открывающей перспективы создания NO-доноров с заданными биологическими свойствами, которые будут более эффективными препаратами для лечения различных патологий [1]. Особенно актуальным представляется изучение механизмов трансформации таких комплексов в различных условиях с целью выяснения факторов, влияющих на их NO-донорную способность.

Было проведено квантово-химическое моделирование соединений, образующихся при распаде комплекса состава  $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$  в растворе DMSO (рис. 1).

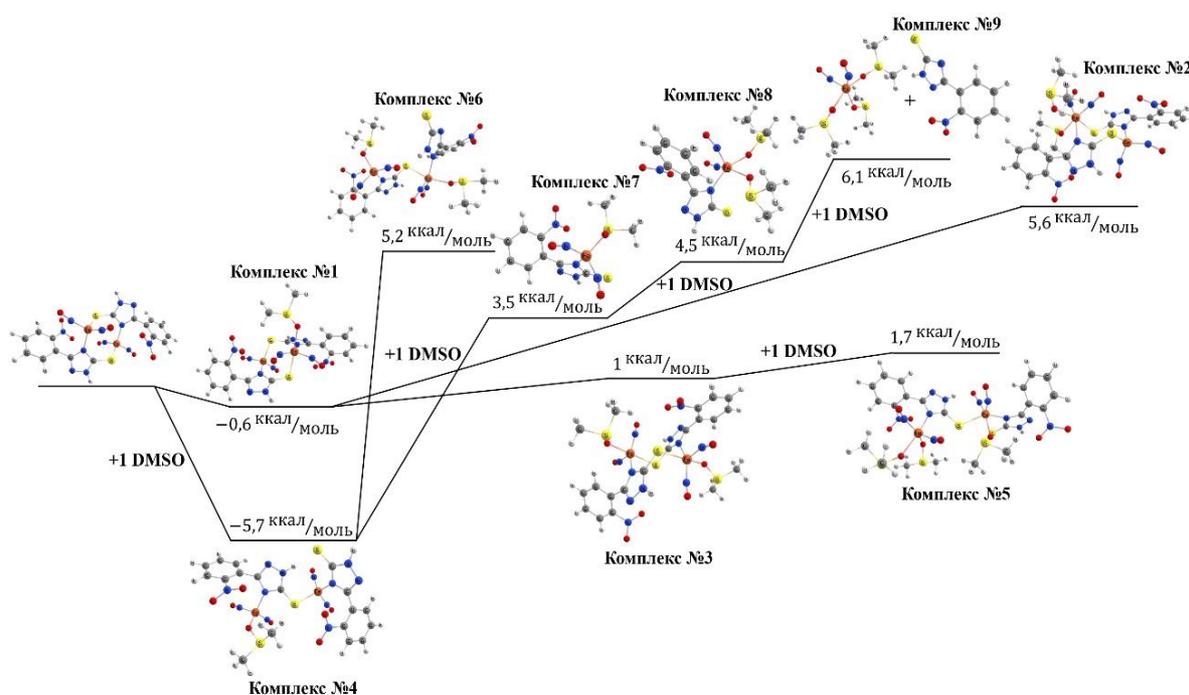


Рис. 1. Энергетическая диаграмма трансформации комплекса в DMSO

Трансформация исследуемого комплекса может протекать по двух механизмам. Первый механизм – это повышение координационного числа атомов железа в комплексе, а второй – это разрыв связей Fe-S и Fe-N с  $\mu$ -SCN мостиком.

В ходе расчетов были рассмотрены все промежуточные и конечные продукты данных реакций и построены их энергетические диаграммы. Проведена оценка длин связей Fe-NO и показано, что любая трансформация комплекса приводит к ее ослаблению, что объясняет его NO-донорную активность при растворении в DMSO.

### Литература

1. Т. Н. Руднева. Синтез, исследование строения и NO-донорной активности нитрозильных комплексов железа с 2-меркаптотриазолами, 2007, 132 с.



**Анализ и верификация 3-D структур белков теплового шока, ассоциируемых с сахарным диабетом 2 типа, на основе методов МД-моделирования**

**Инькова Э.В.<sup>1</sup>, Холмуродов Х.Т.<sup>1,2,3</sup>**

*Магистр, 2 год обучения*

<sup>1</sup>Университет «Дубна» (государственный университет «Дубна»), Дубна, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>3</sup>Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: [RozaLina61098@yandex.ru](mailto:RozaLina61098@yandex.ru)

В настоящее время сахарный диабет 2-ого типа (СД-2) представляет собой глобальную проблему, обусловленную его высокой распространённостью и хроническим течением. Вопросы изучения первопричин возникновения сахарного диабета 2 типа представляют собой актуальнейшими задачами для современной науки и технологий. Четкая постановка задач в области молекулярно-динамического (МД) моделирования в указанном направлении, на наш взгляд, могли бы послужить моделированию и определению 3-D структур и конформаций малых белков теплового шока HspB6. При этом, модификации и стабильность HspB6, способность взаимодействовать с белком-партнером HspB1 могут являться ключевыми задачами МД-моделирования по важной проблематике СД2. В данной работе на основе МД-расчетов проведен сравнительный анализ 3-D структур нативной и мутационной форм белка HspB1.

В литературе, мутантная форма HspB1 белка ассоциируется, коррелируется с различными болезнями типа Альцгеймера, БАС (бокового амиотрофического склероза) и диабетической невропатии (разновидностью сахарного диабета СД-2). Например, в указанном выше белке, при мутационных изменениях (замещениях аминокислотных остатков) расположенный в положении гомологичном аминокислотному остатку глутамату, HspB6GLU, заменяется на цистеин, HspB6CYS. Таким образом, «цистеиновая» мутантная форма HspB6 обусловлена заменой GLU/CYS. Далее эта мутантная форма HspB6 будет обозначаться как HspB6 Glu116Cys и будет являться целью наших расчетов по методу МД-моделирования. В данной работе из базы PDB (Protein Data Bank) была выбрана кристаллическая форма белка HspB6 (ID: 4JUS), далее проводились этапы минимизации энергии и нагрева образца для нативной и мутационной форм белка при комнатных температурах. Исследованы особенности структурной организации белков нативного и мутантного типов, проведен сравнительный анализ равновесных конфигураций (состояний) белков путем наложения (суперпозиции), выявлен эффект влияния мутационной (аминокислотной) замещения на исходную структуру.

#### Литература

1. Weeks S.D. et al. Molecular structure and dynamics of the dimeric human small heat shock protein HSPB6 //Journal of structural biology. 2014. Vol. 185. P. 342-354.
2. Нефёдова В.В. Влияние аминокислотных замен в кристаллиновом домене, коррелирующих с развитием периферических невропатий, на структуру и свойства малого белка теплового шока HSPB1.
3. Дедов И.И. и др. Сахарный диабет 2 типа и метаболический синдром: молекулярные механизмы, ключевые сигнальные пути и определение биомаркеров для новых лекарственных средств //Сахарный диабет. 2018. Т. 21. С. 364-375.





## Квантово-химическое моделирование взаимодействия поверхностных агентов с квантовыми точками CdS

Исхаков А.Ф., Романова К.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

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

Квантовые точки (КТ) являются перспективными объектами изучения нанотехнологий и материаловедения, разработка которых может привести к их широкому применению во многих областях техники. Модификация строения и поверхности КТ позволяет придавать им новые свойства, а также направленно варьировать уже существующие. Применение для модификации КТ поверхностных агентов повышает стабильность КТ, предотвращает их агрегацию, позволяет сохранить форму и размер частиц, исключает доступ к поверхности посторонних соединений. Помимо этого, поверхностные агенты способны придать КТ новые свойства, в том числе биосовместимость для применения в биомедицине. По этим причинам необходимо понимание механизмов взаимодействия КТ и поверхностных агентов. Однако трудоемкость и немалая стоимость синтеза наночастиц ограничивает возможности экспериментального исследования широкого круга объектов. Квантово-химическое моделирование позволяет решить данные проблемы и определить свойства КТ до стадии их синтеза. Основная сложность квантово-химического моделирования заключается в адекватности используемых при этом методов и моделей, для оценки работоспособности которых требуется сравнение с экспериментальными данными.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны ряд поверхностных агентов (тиогликолевая, тиопропионовая и дигидролиполевая кислоты, и др.) и полупроводниковые КТ CdS. Оптимизация геометрии молекул и расчеты их ИК-спектров проводились в программе Gaussian с использованием метода Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) со функционалами B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE и HSEH1PBE. В качестве базисных наборов были выбраны 6-31G(d,p) и 6-311G(d,p). Для выбора наиболее оптимального подхода было проведено сравнение рассчитанных ИК-спектров с экспериментальными. В результате для метода HF минимальная средняя погрешность составила 1.9 % при базисном наборе 6-311G(d,p). Для метода DFT минимальная погрешность (1 %) наблюдалась в случае функционала HSEH1PBE. В результате был выбран оптимальный подход к расчету молекул поверхностных агентов – HSEH1PBE / 6-311G(d,p).

На следующем этапе проводилась оптимизация геометрии поверхности КТ CdS, состоявшая из трех монослоев, на которой были закреплены молекулы поверхностных агентов. Был проведен расчет энергий образующихся донорно-акцепторных связей между поверхностными атомами Cd и функциональными группами поверхностных агентов. При этом были рассмотрены случаи моно- и бидентантной координации молекул агентов на поверхности КТ. Была произведена оценка влияния природы функциональных групп поверхностных агентов на величину энергии их донорно-акцепторной связи с поверхностью CdS.



## Особенности протекания реакций фотоиндуцированного присоединения и деструкции 4-азидоанилина: квантовохимические расчеты

Карпушенко В.С., Яковец П.С.

Студент, 4 курс специалитета

Белорусский государственный университет,  
химический факультет, Минск, Республика Беларусь

E-mail: [karpushenkova.v.s@gmail.com](mailto:karpushenkova.v.s@gmail.com)

Фотоаффинное мечение (PAL) – метод исследования структур активных сайтов белков и макромолекулярных взаимодействий, основанный на ковалентном присоединении продуктов фотолиза к биомолекуле-мишени [1]. В случае арилазидов образуются нитрены и их ионы. Для дизайна таких молекул важно теоретически рассчитать энергии возможных процессов. Цель работы – расчет параметров основных и возбужденных состояний 4-азидоанилина для выявления оптимальных условий проведения реакций PAL. Материалы и методы – ПО Gaussian 09W. Метод – B3LYP, 6-31+g(d,p), CPCM, этанол. Рассчитаны геометрии и энергий состояний S0, S1, T1 для азидоанилина (AZAN1) и для некоторых предполагаемых продуктов фотолиза или фотоприсоединения к метанолу и пропиону (рис.1). Энергия структуры нитрена (AZANcbn1) в S1 состоянии выше, чем для T1. Показано, что между нитреновым интермедиатом и метанолом термодинамически более выгодно формирование N-C, а не N-O связи (AZANaddMet11). Перегруппировка нитрена (AZANcbn1, состояние S1) данной структуры более выгодна в хиноновый интермедиат (AZANQ1, S0), чем в азепиновый (AZANint1, S0). Для нитрена AZANcbn1 энергетически выгоднее присоединение по нуклеофильному С-атому алкиновой группы, приводящее к линейному интермедиату AZANaddYN11 (рис. 1).

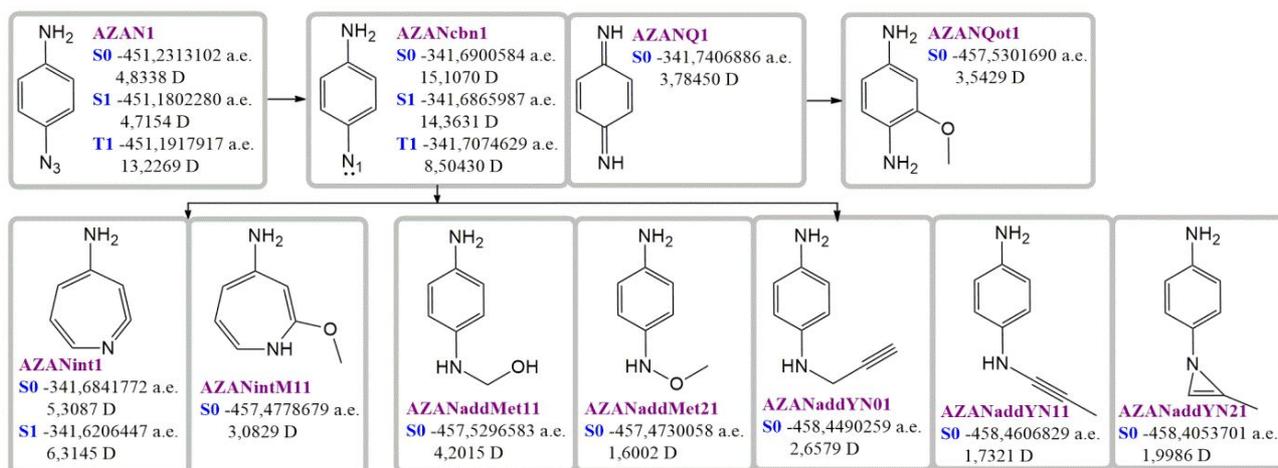


Рис. 1. Продукты [1] фотохимического превращения 4-азидоанилина и значения их энергий и дипольных моментов в S0, S1, T1 состояниях

Работа проведена при поддержке грантов Министерства образования Республики Беларусь № г.р. 20220695, ГПНИ № г.р. 20210560, БГУ (Карпушенко В.С.). Авторы благодарят научного руководителя к.х.н., доц. Фалетрова Я.В. и зав.лабораторией биохимии лекарственных препаратов НИИ ФХП БГУ член-корр., д.б.н., проф. Шкуматова В.М.

### Литература

1. Panov M. Early Events in Photochemistry of Aryl Azides Used as Photoaffinity Labeling Agents: diss. [Электронный ресурс] // Photochemical Sciences Ph.D. Dissertations. 2011. P. 50.

## Использование грубозернистого приближения в методе молекулярной динамики для предсказания поведения ПАВ в двухфазной системе

Кислер Т.Ю., Ванин А.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st068571@student.spbu.ru](mailto:st068571@student.spbu.ru)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) позволяют уменьшить межфазное натяжение на границе двух фаз, что делает их востребованными в различных отраслях промышленности. Влияние ПАВ на величину межфазного натяжения зависит от состава системы и от строения молекулы ПАВ. Возможность заранее предсказать поведение ПАВ в конкретной системе является актуальной задачей.

Одним из методов для наблюдения за поведением системы на молекулярном уровне и предсказания её свойств является метод молекулярной динамики. С его помощью можно смоделировать поведение молекул ПАВ в различных гетерогенных системах [1]. Для уменьшения вычислительных затрат можно использовать грубозернистое приближение, в котором группа атомов моделируется как единый силовой центр [2].

В данном исследовании были смоделированы двухфазные трёхкомпонентные системы вода-ПАВ-додекан для трёх различных поверхностно-активных веществ (рис. 1). Для каждой из систем были построены зависимости межфазного натяжения от адсорбции, а также профили плотности для оценки поведения молекул ПАВ в системе. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики с использованием грубозернистого приближения в силовом поле Martini 3 [3].

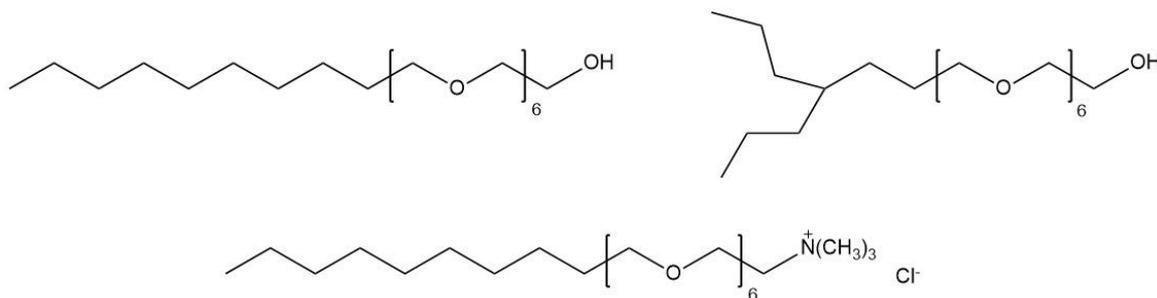


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых ПАВ

### Литература

1. Benoit C., Nieto-Draghi C., Pannacci N. Prediction of Surfactants' Properties using Multiscale Molecular Modeling Tools: A Review // Oil & Gas Science and Technology. 2013. Vol. 67. P. 969-982.
2. Marrink S. J., de Vries A. H., Mark A. E. Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations // J. Phys. Chem. 2004. Vol. 108. P. 750-760.
3. Souza, P.C.T., Alessandri, R., Barnoud, J. et al. Martini 3: a general purpose force field for coarse-grained molecular dynamics // Nat Methods. 2021. Vol. 18. P. 382-388.



## Развитие методов расчета параметров спектров углового распределения фотоэлектронов

*Козулин К.В., Петрайкин Ф.А.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [konstantin.kozulin@chemistry.msu.ru](mailto:konstantin.kozulin@chemistry.msu.ru)*

Теоретическое и экспериментальное изучение электронной структуры молекулярных и ионных систем является источником фундаментальных знаний о них. Одним из важнейших способов исследования электронной структуры является фотоэлектронная спектроскопия. В 1987 был впервые зарегистрирован спектр углового распределения фотоэлектронов в ходе исследования фотоионизации электронейтральной молекулы иодоформа [1]. В настоящее время данный метод был распространен и на газофазные ионы.

Несмотря на высокий уровень проводимых экспериментальных исследований, теоретическое описание получаемых спектров до сих пор остается неудовлетворительным. Важнейшей наблюдаемой в фотоэлектронной спектроскопии является параметр анизотропии углового распределения испущенных фотоэлектронов ( $\beta$ ). Его значение можно определить, рассчитав дифференциальные сечения при углах вылета электрона  $\theta = 0$  ( $\sigma_{\parallel}$ ) и  $\theta = \pi/2$  ( $\sigma_{\perp}$ ) [2]. Таким образом, достаточно получить выражения для дипольных матричных элементов электронного переходы  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$ :

$$\beta = \frac{2(\overline{M_{\parallel}^2} - \overline{M_{\perp}^2})}{\overline{M_{\parallel}^2} + 2\overline{M_{\perp}^2}} \quad (1)$$

Квадраты матричных элементов необходимо усреднить, исходя из предположения о случайной ориентации исходной молекулярной системы. Это можно сделать двумя способами: в лабораторной (ЛСК) или молекулярной (МСК) системах координат. В литературе описан только один из данных подходов, а именно – усреднение по всем поляризациям света [3]. Существующие программы являются ресурсоемкими в плане вычисления, поскольку вычисление матричных элементов производится на сетке в трехмерном пространстве, а получаемые результаты показывают хорошее согласие с экспериментом только для узкого диапазона исследуемых систем.

В рамках данной работы представлен альтернативный метод вывода параметров спектра PAD, основанный на мультипольном разложении, проведено сравнение с существующими подходами и получены выражения для расчета параметров спектра в случае плоской, кулоновской и дипольной волн. Предложенный подход позволяет избавиться от процедуры вычисления интегралов в трехмерном пространстве, переходя к вычислению фазовых сдвигов вычислением одномерных интегралов по радиальным переменным.

Верификация полученных результатов была проведена сравнением различных реализаций предложенного подхода на простых модельных системах.

### Литература

1. Chandler D.W., Houston P.L. J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 1445-1447.
2. Oana C.M., Krylov A.I. J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131 P. 124114.
3. Gozem S., Krylov A.I. EzDyson User's Manual. University of Southern California, 2018.





## Улучшение производительности фермионных нейронных сетей с помощью экспоненциального анзаца Слейтера

Кольченко М.М.<sup>1,2</sup>, Бохан Д.А.<sup>1,2</sup>, Боев А.С.<sup>2</sup>, Фёдоров А.К.<sup>2,3,4</sup>, Трубников Д.Н.<sup>1</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский квантовый центр, Сколково, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

<sup>4</sup>Технологический институт Шаффхаузена, Шаффхаузен, Швейцария  
E-mail: [maria.kolchenko@gmail.com](mailto:maria.kolchenko@gmail.com)

Описание сложных квантовых систем многих тел является огромной проблемой, решение которой имеет первостепенное значение как для фундаментальной науки, так и для практических задач в физике, химии и материаловедении. Например, в области квантовой химии количество необходимых ресурсов для *ab initio* расчётов свойств молекул растёт экспоненциально, а при использовании приближений сложность задачи даже «золотого стандарта» - метода связанных кластеров - растёт как  $N^7$ .

В последние годы возрос интерес к использованию нейронных сетей для решения широкого круга задач, в том числе для задач квантовой химии. В частности, при их представлении в качестве модели волновой функции удалось получить достаточно хорошие результаты оптимизации энергии основного электронного состояния [1].

В работе предлагается использовать метод фермионных нейросетей с экспоненциальным анзацем Слейтера для оценки электрон-ядерных и электрон-электронных расстояний, что позволяет достичь более быстрого приближение значений энергий к целевым благодаря лучшему описанию электронных корреляций. Анализ кривых обучения показывает, что можно получить достаточно точные результаты расчёта энергии при меньшем размере исходных батчей при использовании подхода Bagging по сравнению с оригинальным методом. Для достижения ещё более точных результатов предлагается использовать экстраполяционную схему оценки интегралов Монте-Карло в пределе бесконечного числа точек.

Результаты численных экспериментов для молекул хорошо согласуются с данными, полученными с помощью оригинальных фермионных нейросетей [1], где используются большие размеры исходных батчей, чем в предложенном методе, а также с результатами, полученными по методу CCSD(T) в пределах полного базисного набора.

Таблица 1. Сравнение результатов расчёта энергии основного состояния, полученных оригинальным методом фермионных нейросетей, улучшенным, а также методом CCSD(T) в пределах полного базисного набора

Молекула	Размер батча		E (FermiNet), оптимизированные	E (FermiNet), оригинальны e	E (CCSD(T), CBS)
	N1	N2			
LiH	256		-8.0707	-8.0705	-8.0707
Li <sub>2</sub>	1024		-14.9949	-14.9948	-14.9951
CH <sub>2</sub>	1000		-39.1331		-39.1331
HF	750		-100.4596		-100.4597
N <sub>2</sub>	1000	1500	-109.5430	-109.5388	-109.5425
CO	1000	1500	-113.3241	-113.3218	-113.3255
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2000	2500	-78.5910	-78.5844	-78.5888
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2000	2500	-155.9471	-155.9263	-155.9575

### Литература

1. Pfau, D. et al. Ab initio solution of the many-electron schrödinger equation with deep neural networks // Phys. Rev. Research. 2020. Vol. 2. P. 033429.



## Супрамолекулярные гомо- и гетеродимеры на основе стироловых красителей: комплексообразование и особенности фотореакций

Кондратенко А.Д.<sup>1,2</sup>, Александрова Н.А.<sup>2</sup>, Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: [kondratenko.ad@phystech.edu](mailto:kondratenko.ad@phystech.edu)

Фотохимические реакции вносят существенный вклад в реакции образования углерод-углеродных связей. С их помощью можно получать исключительные молекулярные структуры, которые не могут образовываться обычным путем. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения – одна из важнейших реакций в фотохимии: в результате нее можно получить производные циклобутана, которые иными способами получить практически невозможно или очень сложно [1]. Стириловые красители – класс органических фоточувствительных соединений, находящих различное применение в науке, технике, медицине. Стириловые красители, содержащие краунэфирный фрагмент – перспективные лиганды для создания новых функциональных материалов, сенсорных устройств, флуоресцентных маркеров и т.д. [2].

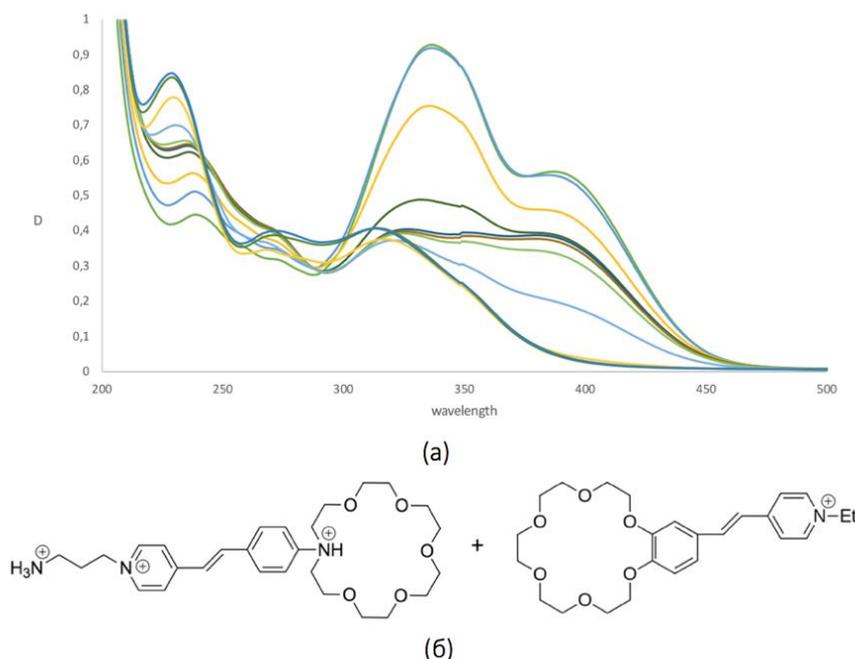


Рис. 1. Спектр поглощения (а) комплекса (б) с добавлением серной кислоты (конц.) при освещении УФ-лампой в диапазоне длин волн 320–420 нм

В работе рассматриваются ионофорные аналоги стироловых красителей и исследуется их способность к образованию гомо- и гетеросодержащих димерных структур по типу "голова-хвосту", а также способность данных структур вступать в реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, исследуется способность стироловых красителей, содержащих краун-эфирный фрагмент и катион пиридиния, образовывать устойчивые комплексы с кукурбит[8]урилом в воде, а также вступать в реакции E/Z-фотоизомеризации и стереоселективного [2+2]-фотоциклоприсоединения.

### Литература

1. Кузьмина Л.Г. и др. Кристаллографический подход к фотохимическим реакциям [2+2]-фотоциклоприсоединения непредельных соединений с сохранением монокристалла // Кристаллография. 2019. Т. 4. № 5. С. 677 – 700.
2. Preto P. A contribution to the theory of biological staining based on the principles for structural organization of biological macromolecules. // Biotech Histochem. 2001. Vol. 76. P. 137-161.



## Сравнение ферментов фотоактивируемых аденилатциклаз из *Beggiatoa* и *Oscillatoria acuminata* методами молекулярного моделирования

Курышкина М.С., Кулакова А.М., Немухин А.В.

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [mariia.kuryshkina@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.kuryshkina@chemistry.msu.ru)

Сенсорные фоторецепторы лежат в основе светозависимых адаптивных механизмов живых существ. Используемые в оптогенетике сенсорные фоторецепторы — генетически закодированные инструменты тонкого и обратимого управления клеточными процессами. В частности, инструментом контроля концентрации циклического аденозинмонофосфата (сАМФ), аллостерического эффектора протеинкиназ и ионных каналов, может быть оптогенетическая система на основе фотоактивируемой аденилатциклазы (РАС), катализирующей реакцию превращения аденозинтрифосфата (АТФ) в сАМФ. Особенно интересен РАС из *Beggiatoa* (bРАС) ввиду значительного повышения скорости ферментативной реакции при фотовозбуждении (в 300 раз) по сравнению с гомологичными ферментами других организмов — для *Oscillatoria acuminata* (ОаРАС) скорость возрастает не более чем в 20 раз. Целью данной работы являлось сравнение ферментов bРАС и ОаРАС методами молекулярного моделирования.

В качестве основы для получения полноатомных моделей ферментов bРАС и ОаРАС в неосвещённом (D)/освещённом (L) состояниях были выбраны структуры 5M2A/5MBD и 4YUT/5X4T соответственно из банка данных Protein Data Bank. bРАС и ОаРАС — гомодимеры, мономеры (А и В) которых состоят из фоторецепторного (BLUF) и каталитического (АС) доменов и перемычки. Для систем была проведена молекулярная динамика (МД) с использованием программного пакета NAMD. Все расчеты проводились в каноническом ансамбле NPT ( $p = 1$  атм,  $T = 298$  К). Для белков использовалось силовое поле CHARMM36, для FMN — CGenFF, молекул воды — TIP3P. Шаг интегрирования составил 1 фс, продолжительность траекторий — 1 мс.

Согласно результатам анализа молекулярно-динамических траекторий, при переходе из D в L состояния структура становится более закрытой, как в случае bРАС, так и в случае ОаРАС. Однако исходя из результатов динамического сетевого анализа можно выделить следующие различия. При разбиении на кластеры по алгоритму Гирвана – Ньюмана, bРАС и ОаРАС, представимые в качестве связанных графов, в D состоянии были разбиты на семь и девять кластеров соответственно, в L состоянии — на девять кластеров каждый. Для bРАС как в D, так и в L состояниях разбиения симметричны и соответствуют доменной структуре белка. Для ОаРАС разбиение несимметрично, на каталитические домены приходится большее число кластеров, из чего можно сделать вывод о меньшей связности данной структуры по сравнению с bРАС. Для определения возможного пути аллостерической регуляции фермента при фотовозбуждении важно выявить аминокислотные остатки, являющиеся “связующими” между кластерами BLUF и АС доменов и перемычки. Для bРАС/ОаРАС в D состоянии можно выделить следующие подобные “связующие” аминокислотные остатки: Y7-L75, T72-H120/Y6-L74, D72-R120 — между кластерами BLUF домена и перемычки, K125\*-N265/ K124\*-R263, Y125\*-Y265 — между кластерами перемычки и АС домена. При переходе в L состояние для bРАС также можно выделить “связующие” аминокислотные остатки между кластерами перемычки и АС домена — K125-K263\*, Y126\*-N265, N257-P146, в то время как для ОаРАС “связующие” аминокислотные остатки между кластерами перемычки и АС домена выявлены не были.

Стоит отметить большую “связность” bРАС, что может быть причиной более высокого повышения активности по сравнению с ОаРАС при фотовозбуждении.



## Равновесная молекулярная структура 3,4-дицианофуроксана и ряда цианопиридинов по данным газовой электронографии

Лобанов Н.В.<sup>1,2</sup>

Аспирант, 4 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

E-mail: [lnw94@yandex.ru](mailto:lnw94@yandex.ru)

Образец 3,4-дицианофуроксана был исследован в ходе электронографического эксперимента в газовой фазе. Полученные результаты были сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) и газовой электронографии (ГЭ) для ряда близких по строению цианопиридинов.

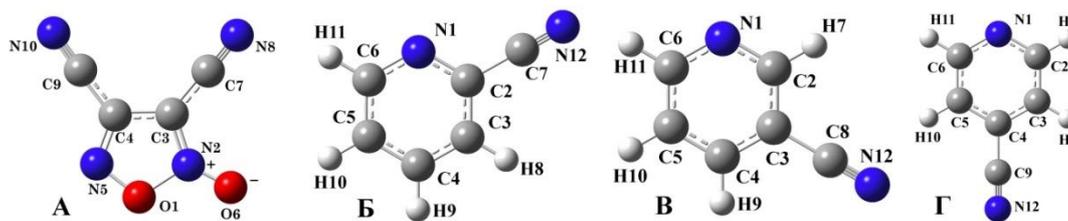


Рис. 1. Молекулы 3,4-дицианофуроксана (А), 2-цианопиридина (Б), 3-цианопиридина (В), 4-цианопиридина (Г)

Геометрия рассматриваемых связей 3,4-дицианофуроксана схожа с длинами связей соответствующих цианопиридинов. Наблюдается существенное расхождение некоторых приведенных параметров в различных методах (ГЭ и РСА). Оба метода показывают, что молекула 3,4-дицианофуроксана является плоской (Таблица 1).

Таблица 1. Сравнение длин связей С–N в ряду 3,4-дицианофуроксан – 2-цианопиридин – 3-цианопиридин – 4-цианопиридин

	Дицианофуроксан (ГЭ)		2-цианопиридин[2]		3-цианопиридин[3]		4-цианопиридин[4]	
	ГЭ	РСА[1]	ГЭ	РСА	ГЭ	РСА	ГЭ	РСА
$r_e(\text{C7-N8})$	1.164(3)	1.135(3)	1.158(5)	1.1452(8)	1.157(2)	1.1499(12)	1.159(3)	1.1370(8)
$r_e(\text{C9-N10})$	1.162(3)	1.136(3)						
$r_e(\text{C4-C9})$	1.414(2)	1.430(3)	1.445(3)	1.448(2)	1.432(2)	1.4303(12)	1.438(3)	1.439(8)
$r_e(\text{C3-C7})$	1.399(2)	1.418(3)						

Длины связей даны в Å.

### Литература

- Eric C. Johnson, Eric J. Bukowski, Rosario C. Sausa. Safer and Convenient Synthesis of 3,4-Dicyanofuroxan // *Org. Process Res. Dev.* 2019. Vol. 23. P. 1275–1279.
- Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N. et al. The equilibrium molecular structure of 2-cyanopyridine from combined analysis of gas-phase electron diffraction and microwave data and results of ab initio calculations // *Struct. Chem.* 2019. Vol. 30. P. 1699–1706.
- Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N. et al. The equilibrium molecular structure of 3-cyanopyridine according to gas-phase electron diffraction and microwave data and the results of quantum-chemical calculations // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. P. 236–238.
- Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N. et al. The Equilibrium Molecular Structure of 4-Cyanopyridine According to a Combined Analysis of Gas-Phase Electron Diffraction and Microwave Data and Coupled-Cluster Computations // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 92. P. 1970–1974.

## Подключение двух дополнительных сечений поверхности потенциальной энергии процесса заторможенного внутреннего вращения вокруг связи C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> винилциклопропана для оценки параметров спектров ЯМР

Маликов А.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [malikov.aa.0604@gmail.com](mailto:malikov.aa.0604@gmail.com)

В последние годы главный аспект изучения конформационной динамики сместился в область анализа молекулярных структур динамических объектов. Необходимость исследовать быстрые и сверхбыстрые процессы стимулировала развитие специального раздела молекулярной динамики, основанного на модели колебаний с большой амплитудой. При этом рассматриваемые объекты характеризуются не дискретным набором состояний, а непрерывным множеством конформаций с плавно меняющимися свойствами. При корректной постановке задач молекулярной динамики возник целый ряд новых терминов: поверхности потенциальной энергии (ППЭ), поверхности дипольных моментов, поверхности химических сдвигов, поверхности констант спин-спинового взаимодействия (КССВ). В настоящее время для характеристики конформационного состояния молекул методом ЯМР широко используются КССВ, которые «хорошо чувствуют» особенности геометрии молекулы и относительно слабо зависят от эффектов среды и межмолекулярных взаимодействий [1]. Очевидно, однако, эти заключения требуют более надежного теоретического обоснования.

В качестве исследуемого объекта в настоящей работе выбран винилциклопропан, совершающий заторможенное внутреннее вращение по двугранному углу C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>.

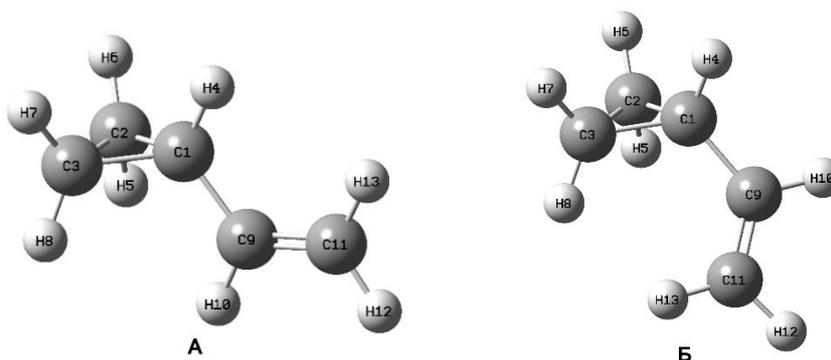


Рис. 1. Конформации молекулы винилциклопропана в глобальном (А) и локальном (Б) минимумах сечения ППЭ по двугранному углу C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>

Нами построены два дополнительных сечения поверхности потенциальной энергии в зоне глобального и локального минимумов в рамках приближения Мейера-Плессета второго порядка с базисными функциями aug-CC-pVTZ. Расчеты конформационных зависимостей КССВ проведены в приближении V3LYP с базисным набором aug-CC-pVTZ для всех четырёх вкладов: Ферми-контактного, диамагнитного и парамагнитного спин-орбитальных и спин-дипольного. Поправки, полученные при учете динамики колебаний вдоль этих дополнительных сечений ППЭ, имеют небольшую величину (0.03–0.04 Гц). Их учет значительно улучшает соответствие экспериментальных и расчетных значений для всех трех основных вицинальных КССВ (<sup>3</sup>J<sub>4-10</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4-6</sub>). Этот фактор следует учитывать при построении новых, более точных методов характеристики внутреннего вращения в конформационно подвижных органических соединениях.

### Литература

1. Ю.Ю. Русаков, Л.Б. Кривдин. Современные квантово-химические методы расчета констант спин-спинового взаимодействия: теоретические основы и структурные приложения в химии // Успехи химии, 2013, том 82, С. 99-130.

**Оценка точности термодинамических расчетов методами квантовой химии****Мальцева В.Е.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химии веществ и материалов, Санкт-Петербург, Россия

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

Расчет энтальпии образования и других свойств, которые определяются из энергии атомизации, требует учета значительной доли энергии корреляции. Это связано с сильным изменением энергии корреляции при переходе от молекулы с закрытой оболочкой к атомам, имеющим открытую оболочку. 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, 101325 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 по уравнениям:

$$\Delta_f H_0^\circ(\text{вещ.}) = \sum_i \Delta_f H_0^\circ(\text{атом}_i) - \sum_i E_0(\text{атом}_i) \quad (1)$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{вещ.}) = \Delta_f H_0^\circ(\text{вещ.}) + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{\text{вещ.}} - \sum_i (H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{\text{элемент}_i \text{ ст. сост.}} \quad (2)$$

где  $\Delta_f H_0^\circ$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  – энтальпия образования данного вещества при 0 и 298.15 К,  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$  – приращение энтальпии вещества при изменении температуры от 0 до 298.15 К,  $E_0$  – нулевая энергия, Дж/моль.

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.

**Литература**

1. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. J. // Chem. Phys. № 126.



**Изучение механизма фотоактивации реакций гидридного сдвига****Мезенцев-Черкес И.В**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [muradellyivan@gmail.com](mailto:muradellyivan@gmail.com)

Недавний прогресс в области органической химии связан с развитием синтетических методов, протекающих с «высокой атомной экономией». Особое место в этой области занимают окислительно-восстановительные реакции, которые допускают одновременную двойную функционализацию молекулы. В последние годы особое внимание уделяется широко распространенному процессу [1,5]-гидридного сдвига [1]. Этот процесс также известен как «реакция трет-аминоэффекта» и может быть описан как C-H активация аминзаместителя, который обычно считается инертным. Подобные гидридные сдвиги позволяют активировать другие удаленные позиции [2]. Образующиеся при таких превращениях спиросоединения часто проявляют биологическую активность и весьма востребованы в области медицинской химии [3].

В данной работе исследуется механизм образования спиросоединений в условиях фотоиндуцированной реакции. На примере фотоциклизации 2-(2-(диметиламино)бензилиден)малоновой кислоты с помощью метода XMCQDPT2/CASSCF[14,13]/(aug)-cc-pVDZ установлен постадийный механизм реакции и проведен анализ изменения электронной плотности в ходе химического превращения.

Рассчитаны энергии вертикальных переходов молекулы в геометрии основного состояния. Показано хорошее соответствие рассчитанных энергий переходов с экспериментальными максимумами поглощения. В ходе сравнения рассчитанных и экспериментальных длин волн поглощения был сделан вывод, что [1,5]-гидридный сдвиг происходит в первом электронно-возбужденном состоянии  $S_1$ . Проведена оптимизация геометрических параметров молекулы в стационарных точках на поверхности потенциальной энергии первого электронно-возбужденного и основного состояний. Найдена геометрия конического пересечения состояний  $S_1$  и  $S_0$  и построено сечение поверхности потенциальной энергии в состоянии  $S_1$  вдоль координаты реакции гидридного сдвига. Анализ перераспределения электронной плотности в первом электронно-возбужденном состоянии  $S_1$  соответствует каталитическому механизму активации реакции в основном электронном состоянии  $S_0$ .

Автор благодарит научного руководителя Боченкову А.В. за помощь в работе. 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.

**Литература**

1. Peng, B.; Maulide, N. The Redox-Neutral Approach to C-H Functionalization // Chem. - A Eur. J. 2013, P. 19.
2. Ottawa, Y.; Mori, K. Construction of Seven-and Eight-Membered Carbocycles by Lewis Acid Catalyzed C(Sp<sup>3</sup>)-H Bond Functionalization // Chem. Commun. 2019, P. 55.
3. Zheng, Y.; Tice, C. M.; Singh, S. B. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery // Bioorganic Med. Chem. Lett. 2014, P. 24.





## Молекулярное моделирование реакции гидролиза органофосфатов в активном центре фосфотриэстеразы Sb-РТЕ

Мулашкина Т.И.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [mulashkinati@my.msu.ru](mailto:mulashkinati@my.msu.ru)

Химическая структура органофосфатов представляет собой фосфатный центр, связанный с тремя различными органическими группами, одна из которых связана наиболее лабильно и называется уходящей группой. В зависимости от строения уходящей группы можно различить органофосфаты с хорошими и плохими уходящими группами. Органофосфаты активно используются в производстве в качестве пестицидов и антипиренов, однако воздействие фосфорорганических соединений на человека представляет собой серьезную опасность. Известно, что использование фосфорорганических пестицидов и антипиренов приводит к загрязнению воды и почвы [1]. Одним из способов ликвидации этих загрязнений служит их гидролиз бактериальными ферментами – фосфотриэстеразами.

В связи с этим в данной работе проводилось изучение механизма реакции гидролиза органофосфатов в активном центре фосфотриэстеразы *Sphingobium* sp. (Sb-РТЕ), которая способна гидролизовать органофосфаты с любой уходящей группой [2]. Кроме того, был проведен анализ геометрических и электронно-плотностных критериев интермедиата реакции.

По данным рентгеноструктурного анализа активный центр фермента Sb-РТЕ включает в себя два катиона d-металлов, которые координированы четырьмя остатками гистидина (His258, His317, His389, His475), двумя глутаминовыми кислотами (Glu201, Glu407) и субстратом. Кроме того, трехмерная структура показывает, что оба катиона металла взаимодействуют с мостиковым гидроксид-анионом, который непосредственно участвует в реакции гидролиза.

В данной работе были проведены расчеты молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ): для геометрических оценок – без добавления смещающего потенциала, для построения профиля – с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки. В обоих случаях, активный центр фосфотриэстеразы и органофосфат описывались неограниченным методом теории функционала плотности: функционал PBE0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G\*\*, для описания катионов металлов использовался псевдопотенциал LANL2DZ. Для описания ММ-подсистемы использовали силовое поле CHARMM. Процесс гидролиза описывался двумя стадиями: нуклеофильная атака гидроксида-аниона с образованием интермедиата и отрыв уходящей группы для получения комплекса фермент-продукт.

Таким образом, был определен механизм реакции гидролиза органофосфатов в активном центре Sb-РТЕ, а также проведен геометрический и электронно-плотностной анализ структур интермедиатов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-33-70001).

### Литература

1. Polyakova, O. V.; Artaev, V. B.; Lebedev, A. T. Priority and Emerging Pollutants in the Moscow Rain // *Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 645. P. 1126–1134.
2. Xiang, D. F.; Bigley, A. N.; Ren, Z.; Xue, H.; Hull, K. G.; Romo, D.; Raushel, F. M. Interrogation of the Substrate Profile and Catalytic Properties of the Phosphotriesterase from *Sphingobium* Sp. Strain TCM1: An Enzyme Capable of Hydrolyzing Organophosphate Flame Retardants and Plasticizers // *Biochemistry*. 2015. Vol. 54. P. 7539–7549.





**Моделирование одно- и двухфотонных спектров поглощения  
конформационно нежесткого внутриклеточного кальциевого индикатора в растворе**

**Назарова В.И., Волдаева О.Н., Клещина Н.Н.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [nazarovavictoria194@gmail.com](mailto:nazarovavictoria194@gmail.com)*

Fura-2 — флуоресцентный индикатор, который широко используется для изучения осцилляций концентрации ионов кальция в тромбоцитах, спектр поглощения которого смещается в коротковолновую область при связывании с ионами кальция. Однако Fura-2 имеет ряд ограничений в применении для визуализации внутриклеточной концентрации кальция в биологических образцах с помощью методов лазерной сканирующей микроскопии из-за повреждающего действия коротковолнового света и быстрого фотообесцвечивания, что сильно ограничивает временной интервал, в течение которого могут быть проведены измерения. Эта проблема может быть решена с помощью двухфотонного возбуждения Fura-2 лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона, что позволяет получать изображения непрерывного линейного сканирования в течение длительного времени без фототоксичности и фотообесцвечивания. Целью данной работы является разработка теоретического подхода для моделирования спектров однофотонного и двухфотонного поглощения конформационно нежестких комплексообразующих полианионных красителей с использованием методов молекулярной динамики и квантовой химии высокого уровня точности.

В данной работе представлена методология моделирования спектров однофотонного (ОРА) и двухфотонного (ТРА) поглощения конформационно нежестких красителей в растворе с учетом однородного и неоднородного уширения, которая 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-pVDZ//CHARMM) 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 многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2 в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов EFP для учета эффектов сольватации; (iv) оценка однородного уширения путем расчета вибронного спектра в модели линейной связи в приближении Франка-Кондона; (v) вычисление общей формы спектра при одно- и двухфотонном возбуждении с явным учетом однородного и неоднородного уширения.

Показано, что вклад неоднородного уширения является ключевым при моделировании спектров одно- и двухфотонного поглощения красителя Fura-2 в растворе. Полученные результаты позволяют объяснить наблюдаемый сдвиг максимумов поглощения при одно- и двухфотонном возбуждении в коротковолновую область при связывании ионов кальция красителем. При использовании многоуровневой модели ТРА были выявлены факторы, влияющие на сечение двухфотонного поглощения Fura-2, и оценен его потенциал в качестве флуоресцентного зонда в условиях двухфотонного возбуждения. Анализ характера низколежащих электронно-возбужденных состояний позволяет объяснить зависимость фотофизических свойств красителя от полярности растворителя.

*Авторы выражают благодарность научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00145) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*



**Исследование комплексообразования ароматических углеводородов с  $sp^2$  и  $sp$ -линкерами в растворах, гелях и кристалле**  
**Новицкий Г.О.<sup>1</sup>, Фейсханов М.Р.<sup>2</sup>, Медведева А.А.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

E-mail: [georg.nov97@gmail.com](mailto:georg.nov97@gmail.com)

Известно, что условно-жёсткие молекулы, обладающие внутренней полостью — кавитанды — способны вмещать внутрь полости молекулу - «гостя», образуя комплекс включения (кавитат). При этом изменяется локальное микроокружение молекулы-«гостя», и кавитат начинает проявлять новые физико-химические свойства [1,2], отличные от свойств исходных молекул.

Комплексы включения ряда ароматических углеводородов (стильбен, толан, терфенил) были исследованы методами электронной спектроскопии в водных растворах, этаноле, биосовместимых силикатных гелях на основе THEOS и методом РСА в кристаллической фазе.



Рис. 1. (а) Структуры исследованных ароматических углеводородов с  $sp^2$  и  $sp$ - линкерами  
(б) Структура комплекса толан@ $\alpha$ -циклодекстрин полученная методом РСА

Методами флуоресцентного и спектрофотометрического титрования была оценена константа устойчивости комплексов толан@ $\alpha$ -циклодекстрин в метаноле, толан@( $\alpha/\beta/\gamma$ )-циклодекстрин в смеси этанол-вода.

Проведённые исследования показали, что комплексы включения ароматический углеводород@( $\alpha/\beta$ )-циклодекстрин стехиометрического состава 1:1 сохраняют свою структуру в органической упорядоченной (кристалл) и неупорядоченной (гель) фазе. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов.

#### Литература

1. Cyclodextrin Cavity Size Effect on the Complexation and Rotational Dynamics of the Laser Dye 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole: From Singly Occupied Complexes to Their Nanotubular Self-Assemblies // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 16428-16438.
2. DAST Optical Damage Tolerance Enhancement and Robust Lasing via Supramolecular Strategy // ACS Photonics. 2020. Vol. 7. P. 2132-2138.

## Моделирование реакций активации молекулярного кислорода флавинами

Одинцов К.В., Домрачева Т.М., Григоренко Б.Л.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [konstantin.odintsov@chemistry.msu.ru](mailto:konstantin.odintsov@chemistry.msu.ru)

Взаимодействие флавинов с молекулярным кислородом в белках представляет большой интерес в силу разнообразия реакций, которые ими катализируются [1]. Предполагается два возможных пути связывания кислорода флавинами. Первый конвенциональный путь состоит в переносе электрона с флавина на кислород, приводящем к образованию радикальной пары семихинон-супероксид, и последующей ее рекомбинации с образованием ковалентной связи C<sub>4a</sub>-O [2]. Однако, после обнаружения ряда ферментов, демонстрирующих иное поведение во взаимодействии с кислородом, был предложен альтернативный путь связывания [3]. Он состоит в связанном переносе протона и электрона от флавина к кислороду и следующей за ней рекомбинации по азоту N<sub>5</sub>. Более того, утверждалось, что депротонирование N<sub>5</sub>, являющееся необходимым условием реализации альтернативного механизма, приводит к селективному образованию N<sub>5</sub>-аддукта, исключая при этом образование C<sub>4a</sub>-аддукта.

Нами была поставлена задача провести квантово-химическое моделирование реакций связывания кислорода флавином с целью подтвердить или опровергнуть указанное выше утверждение. Для этого были проведены расчеты по ТФП в системе восстановленный флавин-триплетный кислород в базисе 6-31G\*\*+ с функционалом PBE0. Результаты расчетов приведены на рисунке 1.

По результатам расчетов можно сделать следующие выводы. Реакция связанного переноса протона и электрона протекает с маленьким активационным барьером и может приводить к связыванию кислорода как по C<sub>4a</sub>, так и по N<sub>5</sub>. При этом связывание по C<sub>4a</sub> протекает с несколько меньшей энергией активации. Кроме того, охарактеризовано присоединение аниона перекиси водорода, возникающего в результате переноса второго электрона флавина на кислород, по углероду C<sub>6</sub>. Такой ионный механизм характеризуется высоким барьером активации, но приводит к стабильному аддукту.

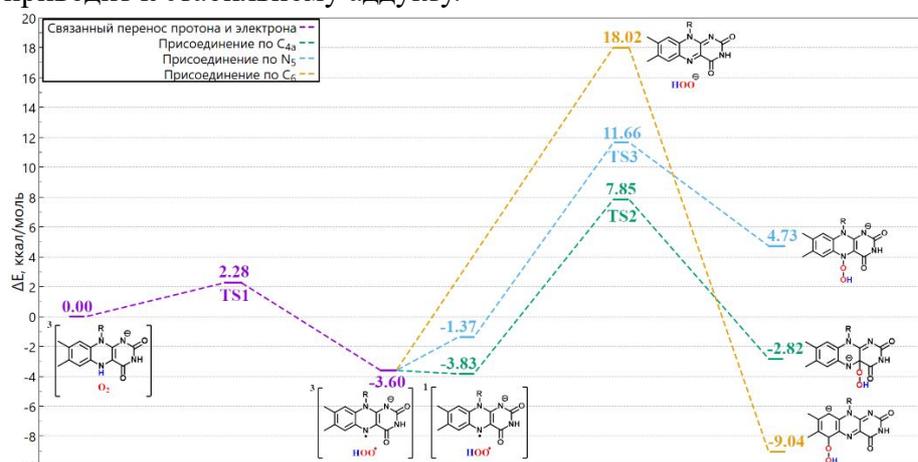


Рис. 1. Рассчитанные пути реакции связывания кислорода флавином

Работа выполнена при поддержке РНФ 22-23-00418.

### Литература

1. Romero, E. et al. Same Substrate, Many Reactions: Oxygen Activation in Flavoenzymes // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. P. 1742–1769.
2. Massey, V. Activation of molecular oxygen by flavins and flavoproteins // J. Biol. Chem. 1994. Vol. 269. P. 22459–22462.
3. Teufel, R. et al. Biochemical Establishment and Characterization of EncM's Flavin-N5-oxide Cofactor // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. P. 8078–8085.

**Теоретическая оценка зависимости ионной проводимости литированной мембраны Нафион, пластифицированной органическими растворителями**  
**Ошеров П.М.<sup>1</sup>, Евщик Е.Ю.<sup>2</sup>, Борисевич С.С.<sup>2,3</sup>, Хамитов Э.М.<sup>3</sup>, Добровольский Ю.А.<sup>2</sup>**

Студент, 6 курс магистратуры

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: [osherov.pm@phystech.edu](mailto:osherov.pm@phystech.edu)

Литированная форма полимерной мембраны Нафион является перспективным материалом для нового поколения литий ионных аккумуляторов (ЛИА). Благодаря хорошим прочностным характеристикам, а также термической, химической и электрохимической устойчивости её можно использовать в ЛИА, исключив из конструкции сепаратор. А правильный подбор пластификатора и солевых добавок способен обеспечить проводимость, сравнимую с проводимостью текущих коммерческих жидких электролитов [1].

Компьютерное моделирование подобных электролитных систем может ускорить процесс подбора пластификатора и солевых добавок за счёт разделения возможных электролитных систем на системы потенциально непригодные и требующие дополнительных экспериментальных исследований.

Целью данной работы является создание полноразмерной молекулярно-динамической (МД) модели электрохимической системы, содержащей литированный Нафион пластифицированный органическими растворителями. С помощью МД симуляций могут быть оценены плотность моделируемой системы и диффузионный коэффициент, а также зависимость ионной проводимости от температуры.

МД симуляции и их анализ проводили с использованием программного обеспечения Schrodinger Material Science Suite 2021–2. Ионную проводимость рассчитывали с помощью выражения Нернста-Эйнштейна.

Визуализация МД системы приведена на рисунке 1.

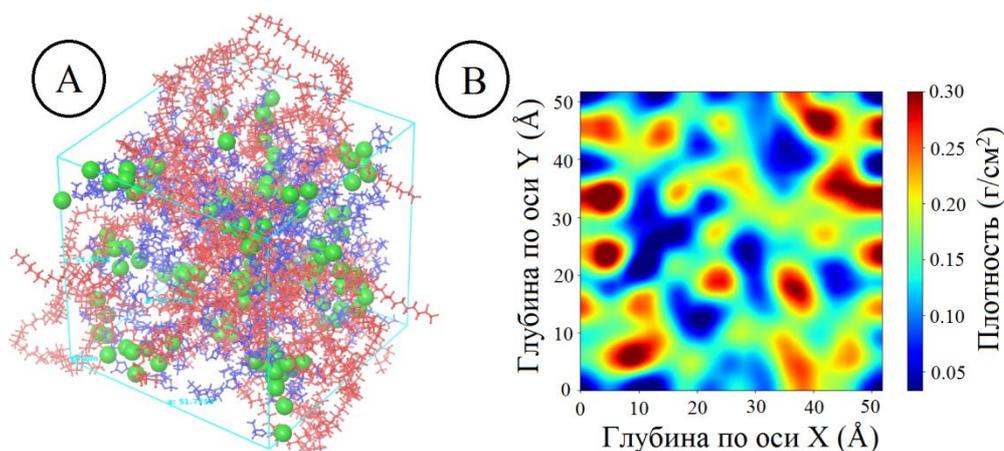


Рис. 1. Визуализация МД системы; А Снимок МД системы, красным показаны молекулы Нафиона, синим — молекулы пластификатора (1,2-пропиленкарбонат), зелёным — ионы лития; В 2–D профиль усреднённой по траектории плотности для пластификатора

Работа выполнена по Госзаданию ИПХФ РАН №0089-2019-0007 "Функциональные материалы для химических источников тока". Номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 от 18.06.2019.

#### Литература

1. Sanginov, E.A., Evshchik, E.Y., Kayumov, R.R. et al. Lithium-ion conductivity of the Nafion membrane swollen in organic solvents // Russ. J. Electrochem. 2015. Vol. 51. P. 986-990.

**Квантово-химическое моделирование структуры и спектров пентафторированного дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле, и его эксиплексов с бензолом и толуолом**

**Самолыга А.А.**

Аспирант, 2 год

Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

Московский физико-технический институт, кафедра физики супрамолекулярных систем и нанофотоники, г. Долгопрудный, Россия

E-mail: [kenegire@gmail.com](mailto:kenegire@gmail.com)

Методами DFT и TDDFT исследовано взаимодействие пентафторированного красителя дибензоилметаната дифторида бора ( $F_5$ -DBMBF<sub>2</sub>) с поверхностью аморфного силикагеля и образование красителем эксиплексов с бензолом и толуолом. Рассчитаны энергетические и спектральные характеристики комплексов в основном и возбужденном состоянии; проанализированы изменения геометрии систем. Показано наличие батохромного сдвига спектров флуоресценции  $F_5$ -DBMBF<sub>2</sub> и эксиплекса с бензолом и толуолом при фторировании красителя; исследована применимость методов ONIOM для моделирования кластеров силикагеля. На основании рассчитанных малликеновских зарядов на атомах в эксиплексе  $F_5$ -DBMBF<sub>2</sub> с бензолом и толуолом в газовой фазе и на силикагеле показано перераспределение заряда в эксиплексах при их адсорбции на силикагеле. Расчеты выполнены с обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисами SVP (оптимизация геометрии) и TZVP (энергетические характеристики) с учетом дисперсионной поправки в приближении D3BJ. Использованы стандартные пакеты квантово-химических программ ORCA (v5.0.3). Использована кластерная модель силикагеля, полученная ранее в ЦФ РАН вырезанием фрагментов Si<sub>10</sub>O<sub>11</sub> и Si<sub>20</sub>O<sub>26</sub> из аморфной структуры SiO<sub>2</sub>, построенной методом молекулярной динамики, с дополнением оборванных связей гидроксильными группами [1].

Результаты расчётов согласуются с экспериментальными данными [2].

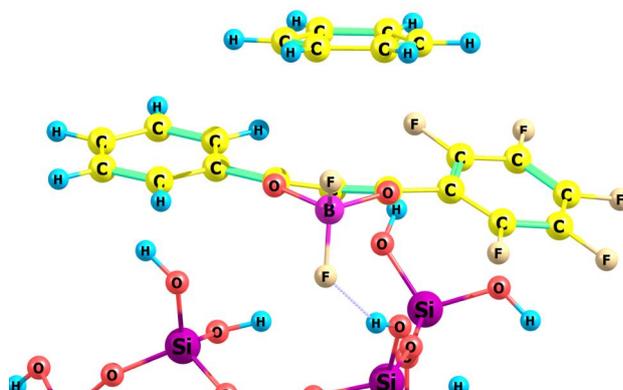


Рис. 1. Эксиплекс  $F_5$ -DBMBF<sub>2</sub> с бензолом, адсорбированный на поверхности силикагеля

### Литература

1. Kononevich, Y.N. Turn-on exciplex fluorescence induced by complexation of nonfluorescent pentafluorinated dibenzoylmethanoboron difluoride with benzene and its derivatives / Y.N. Kononevich, V.A. Sazhnikov, A.S. Belova, A.A. Korlyukov, A.D. Volodin, A.A. Safonov, G.A. Yurasik, D.S. Ionov, A.M. Muzafarov // *New J. Chem.* — 2019. — Vol.43. — № 35. — P. 13725–13734.
2. Chashchikhin, V. Density functional theory modeling of the adsorption of small analyte and indicator dye 9-(diphenylamino)acridine molecules on the surface of amorphous silicananoparticles / V. Chashchikhin, E. Rykova, A. Bagaturyants // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — Vol.13. — № 4. — P. 1440–1447.

## Моделирование спектров поглощения флуоресцентных белков на основе распределения вариации дипольного момента при возбуждении

Соловьева М.А.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: [maria.a.solovieva@gmail.com](mailto:maria.a.solovieva@gmail.com)

Флуоресцентные белки широко применяются как эффективный инструмент *in vivo* мониторинга в клеточной биологии, что делает исследование и теоретическое моделирование их фотофизических свойств актуальной задачей.

Ранее было показано [1,2], что зависимость энергии электронного перехода из основного в первое возбужденное синглетное состояние в флуоресцентных белках от вариации дипольного момента при возбуждении (DMV) имеет квадратичный вид, что позволяет найти значения энергии по рассчитанным значениям DMV. Для получения формы спектральной полосы необходимо также определить интенсивности при разных значениях энергии возбуждения.

Учет динамического поведения флуоресцентного белка и его хромофорной группы позволяет определить конформационный набор состояний вблизи минимума в основном электронном состоянии. Для каждого из таких микросостояний характерно свое значение вариации дипольного момента при возбуждении, а совместный анализ всех состояний позволяет получить распределение DMV. В данной работе проводился расчет молекулярно-динамических траекторий с комбинированными потенциалами квантовой механики / молекулярной механики в варианте KM(DFT/PBE0-D3/cc-pvdz)/MM(CHARMM) для получения ансамбля микросостояний флуоресцентных белков EGFP, Citrine, Venus, SHardonnay, Neon, Clover, имеющих в своем составе один и тот же хромофор. Для каждой системы получали набор из 10 000 структур. Поскольку расчеты электронных переходов затратные, DMV было рассчитано только для набора из 400 точек для каждой модельной системы. На основе рассчитанных значений DMV было построено распределение для каждого из исследуемых белков и найдено соответствие между экспериментальной энергией электронного возбуждения и рассчитанного значения путем сопоставления формы распределения для DMV и формы спектральной полосы. На основе тестовых белков, найдена индивидуальная и общая квадратичная зависимость  $E = f(\text{DMV})$ , с помощью которой построены теоретические спектры поглощения тестовых белков (рис.1). Наилучший результат получен для индивидуальной зависимости желтых флуоресцентных белков, положение максимума поглощения совпадает с экспериментом.

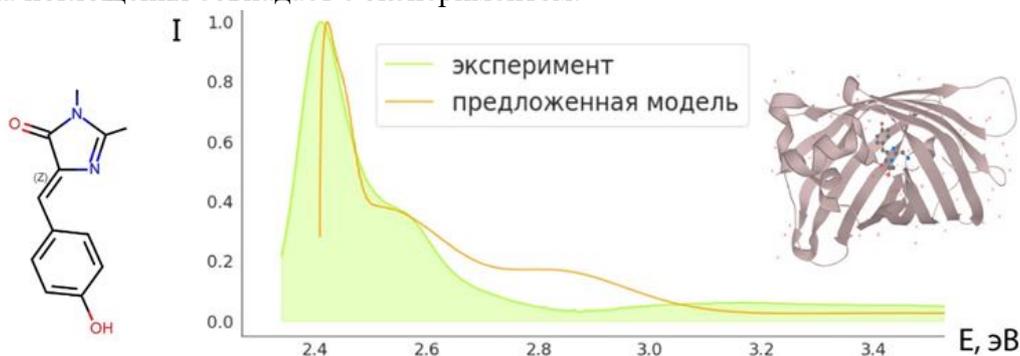


Рис. 1. Моделирование спектра поглощения для белка Venus

### Литература

1. Khrenova M.G., Mulashkin F.D., Nemukhin A.V. Modeling Spectral Tuning in Red Fluorescent Proteins Using the Dipole Moment Variation upon Excitation //Journal of Chemical Information and Modeling. 2021. Vol. 61. P. 5125-5132.
2. Drobizhev M. et al. Describing two-photon absorptivity of fluorescent proteins with a new vibronic coupling mechanism //The Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 116. P. 1736-1744.

**Исследование структуры и фотоники бис(арилиден)циклобутанонов  
и супрамолекулярных систем на их основе**  
*Старостин Р.О., Фрейдзон А.А., Фомина М.В., Курчапов Н.А., Громов С.П.*

*Аспирант, 3 год обучения*

*Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия*

*E-Mail: [star.roman-96@yandex.ru](mailto:star.roman-96@yandex.ru)*

Благодаря своим фотохромным и флуоресцентным свойствам  $\alpha,\alpha'$ -бисарилиденовые производные циклических кетонов (кросс-сопряжённые диеноны циклоалканового ряда) имеют большой практический потенциал в качестве фотоинициаторов и флуоресцентных зондов [1-2].

Целью данного исследования было изучение структуры и фотофизических свойств ряда диенонов с различными донорными заместителями, в том числе азакраунсодержащих диенонов, и изучение корреляции «структура-свойства».

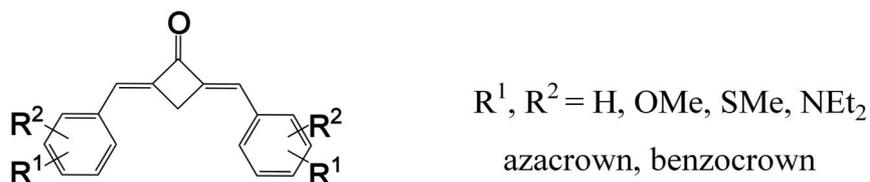


Рис. 1. Структура диенонов циклобутанового ряда

Были установлены стабильные структуры модельных и краунсодержащего диенонов в основном и возбуждённом состояниях. Изучены закономерности переходов между основным и низшими возбуждёнными состояниями, пути релаксации возбуждения. Изучено образование супрамолекулярных комплексов азакраунсодержащих диенонов с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов.

Кванто-химические расчёты проводились с использованием методов DFT и TDDFT с функционалом PBE0 в базисе 6-31+G(d,p) в программе Firefly. Влияние растворителя учитывалось с использованием континуальной модели.

Было проанализировано влияние донорной способности, количества и положения заместителей на положение максимумов поглощения и испускания в спектрах исследуемых красителей. Рассмотрены процессы поглощения света, флуоресценции и фосфоресценции. Изучены каналы безызлучательной релаксации за счёт внутреннего вращения вокруг экзоциклических двойных связей и скручивания ароматических фрагментов. Результаты расчётов хорошо согласовывались с данными проведённых экспериментов и позволили интерпретировать наблюдаемые закономерности в спектрах красителей [3]. Изучены закономерности изменения в спектрах поглощения и флуоресценции красителей, обусловленные комплексообразованием, определена стехиометрия комплексов.

*Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант. №22-13-00064).*

### Литература

1. Nazir R., Bourquard F., Balciunas E., Smolen' S., Gray D., Tkachenko N.V., Farsari M., Gryko D.T.  $\pi$ -Expanded  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones: Synthesis, Optical Properties, and Two-Photon-Induced Polymerization // Chem. Phys. Chem. 2015. Vol. 16. P. 682-690.
2. Doroshenko A.O., Grigorovich A.V., Posokhov E.A., Pivovarenko V.G., Demchenko A.P. Bisazacrown derivative of di-benzilidene-cyclopentanone as alkali earth Ion chelating probe: spectroscopic properties, proton accepting ability and complex formation with  $Mg^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  ions // Molec. Eng. 1999. Vol. 8. P. 199-215.
3. Gutrov V. N., Zakharova G. V., Fomina M. V., Starostin R. O., Nuriev V. N., Gromov S. P., Chibisov A. K. Molecular Photonics of 2,4-Dibenzylidene-cyclobutanone and Its Derivatives // High Energy Chemistry. 2020. Vol. 54. P. 333-338.



## Изучение механизма превращения аденозинтрифосфата в циклический аденозинмонофосфат в активном центре аденилатциклазы

**Степанюк Р.А.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [RomanStepanyuk@outlook.com](mailto:RomanStepanyuk@outlook.com)*

Аденилатциклаза (АС) играет ключевую регуляторную роль в различных клетках организма. Известно, что продукт ферментативной реакции, катализируемой АС, циклический аденозинмонофосфат (сАМР), играет решающую роль в фундаментальных физиологических функциях клетки таких как рост и дифференцировка клеток, регуляция транскрипции, апоптоз. В аденилатциклазе млекопитающих (mAC) каталитический домен образуется за счет связывания друг с другом доменов С1а и С2а. Образованный таким образом активный сайт включает в себя аминокислотные остатки, расположенные в непосредственной близости к аденозинтрифосфату (АТР) (Asp396, Ile397, Asp440, Cys441, Arg484, Ser1028, Arg1029, Lys1065) и два катиона  $Mg^{2+}$  или  $Mn^{2+}$ . При этом имеются данные кинетических исследований об особой важности аминокислотных остатков Asp396 и Asp440 для связывания mAC с АТР.

В данной работе для фермент-субстратного комплекса mAC-АТР проведены расчеты методом молекулярной динамики с квантово-механическими/молекулярно-механическими потенциалами (КМ/ММ-МД). Методом квантовой механики описывались активный центр mAC и 12 молекул воды. В расчетах квантовой части использовали ограниченный метод теории функционала плотности: функционал PBE0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G\*\*. Для описания молекулярно-механической части использовалось силовое поле CHARMM. Для изучения механизма реакции превращения аденозинтрифосфата (АТР) в циклический аденозинмонофосфат (сАМР) в активном центре аденилатциклазы mAC использовались подходы КМ/ММ-МД с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки. Полученные данные обрабатывали методами анализа взвешенных гистограмм (WHAM) и зонтичного интегрирования (UI).

Таким образом, на основании результатов КМ/ММ-МД проведен анализ геометрических характеристик фермент-субстратного комплекса и обнаружены возможные пути переноса протона с АТР. На основании результатов КМ/ММ-МД моделирования с добавлением смещающего потенциала методом зонтичной выборки получен профиль энергии Гиббса и установлен механизм реакции превращения АТР в сАМР в активном центре mAC.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*





## Сложный характер внутреннего вращения в молекулах альдегидов, содержащих циклопропеновый фрагмент

Стёпин С.С.

Аспирант, 2 год обучения

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

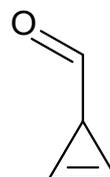
E-mail: [sergey.chemistry@gmail.com](mailto:sergey.chemistry@gmail.com)

Ранее [1, 2] было установлено, что в ароматических альдегидах (бензальдегид, фурфурол) в основном электронном состоянии внутреннее вращение сильно взаимосвязано с неплоским колебанием формильной (CHO) группы. Такая взаимосвязь имеет кинематическую природу, не связана с особенностями формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и может сильно сказываться на качестве оценок величины барьера внутреннего вращения при решении обратных одномерных задач на основе экспериментальных колебательных частот.

В докладе представлены результаты расчетов строения и частот низкочастотных колебаний молекул альдегидов, содержащих трехчленный цикл с двойной связью. Объектами исследования выбраны два изомера  $C_4H_4O$  - циклопроп-1-ен-1-карбальдегид (CP1CA) и циклопроп-2-ен-1-карбальдегид (CP2CA):



cycloprop-1-ene-1-carbaldehyde  
(CP1CA)



cyloprop-2-ene-1-carbaldehyde  
(CP2CA)

Методами MP2 и CCSD(T) исследовано конформационное поведение и геометрическое строение представленных родственных молекул, построены и изучены одно и двумерные сечения ППЭ вдоль координат внутреннего вращения и близкого ему по частоте неплоского колебания формильной (CHO) группы. Особо детально рассмотрена возможность кинематической взаимосвязи этих двух колебаний и сложность их форм. Такие исследования необходимы для моделирования ИК-спектров и получения точных теоретических оценок термодинамических функций, чувствительных к качеству описания низкочастотной области колебательных спектров.

Показано, что кинематическая взаимосвязь вращения формильной группы с ее другим низкочастотным колебанием той же симметрии зависит от относительного расположения CHO группы и цикла. Если атом углерода CHO группы лежит в плоскости цикла (молекула CP1CA), то такая взаимосвязь слабая. Если же атом углерода CHO группы выходит из плоскости цикла (молекула CP2CA), то такая взаимосвязь может быть существенной и зависит от рассматриваемого конформера. Полученные результаты указывают на необходимость более детального исследования формы колебаний в ангармонических моделях ограниченной размерности и возможных ошибках при решении одномерных обратных колебательных задач при экспериментальных исследованиях таких систем.

### Литература

1. Godunov I. A.; Bataev V. A.; Abramnikov A. V.; Pupyshev V. I. The Barriers to Internal Rotation of Benzaldehyde and Benzoyl Fluoride: «Reconciliation» Between Theory and Experiment // Journal of Physical Chemistry, Part A. 2014. V. 118, p. 10159-10165.
2. Bataev V. A.; Pupyshev V. I.; Godunov I. A. Two-dimensional character of internal rotation of furfural and other five-member heterocyclic aromatic aldehydes // Spechtrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. V.161, p. 155-161.



**Теоретическая модель строения и свойств матрично-изолированной молекулы ВаF****Тупицын Д.И.<sup>1</sup>, Каморзин Б.Б.<sup>2</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Сколковский институт науки и технологий, Центр энергетических технологий,  
Москва, Россия**E-mail: [dmitrii.tupitsyn@chemistry.msu.ru](mailto:dmitrii.tupitsyn@chemistry.msu.ru)*

Измерение дипольного момента электрона (EDM) — одна из наиболее интересных задач современной экспериментальной физики, решение которой может дать ответ на вопросы границ применимости Стандартной модели, а также неравномерного распределения материи и антиматерии во вселенной. Сразу несколькими научными группами было независимо предложено провести прецизионный эксперимент, основанный на использовании техники матричной изоляции радикала ВаF [1, 2]. В рамках такого подхода возможно добиться существенного увеличения чувствительности измерения за счёт наличия большого числа частиц и их ориентации вдоль одного направления, что недостижимо в рамках классических экспериментов в пучках. Исходная матричная система переводится в когерентное состояние, в котором наблюдается прецессия спинов электронов относительно направления внешнего магнитного поля. В случае отличия электрического дипольного момента электрона от нуля, будет наблюдаться взаимодействие с электрическим полем направленным коллинеарно с направлением магнитного поля. Регистрация отклика измеряется при помощи ЭПР спектроскопии.

Для оценки параметров эксперимента в данной работе использовалась техника моделирования матричной изоляции разработанная ранее и успешно показавшая себя на задачах атомной матричной изоляции [3]. Данная техника основана на представлении матрицы сферическим фрагментом идеального кристалла и использовании метода выпуклых оболочек для оценки термодинамической стабильности сайтов захвата. Поверхности потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний рассчитываются методами, основанными на применении парных потенциалов.

Рассчитанные неэмпирически двумерные поверхности потенциальной энергии аппроксимировались комбинацией мультипольного разложения с использованием полиномов Лежандра на дальних расстояниях с экспоненциальными и сплайновыми представлениями в области коротких расстояний. Далее генерировались начальные геометрии кристалла, соответствующие удалению 0–8 атомов инертного газа, а также различным углам поворота молекулы в матрице. Полученные геометрии оптимизировались градиентными методами. Влияние электрического поля на систему учитывалось в нулевом приближении без учёта поляризации матрицы и электростатических взаимодействий внутри системы.

Проведён анализ стабильности сайтов захвата молекулы ВаF в матрице аргона. Показано, что наиболее стабильной является вакансия, образованная удалением четырёх атомов из решётки. Рассмотрена вариация стабильности начальных конфигураций при ненулевых внешних электрических полях. Для стабильных вакансий оценены характеристики кинетической стабильности и величин электрического поля, необходимых для выравнивания молекул относительно направления наведённого поля.

**Литература**

1. Kozlov M.G., Derevianko A. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 063001.
2. Vutha A.C., Horbatsch M., Hessels E.A. // Atoms. 2018. Vol. 6. P. 3.
3. Tarakanova A.S., Buchachenko A.A., Bezrukov D.S. // Low Temp. Phys. 2020. Vol. 46. P. 165.





**Кинетика плазменного фазового перехода в экспериментах с плотным флюидом молекулярного водорода: анализ, основанный на первопринципной молекулярной динамике**

**Федоров И.Д.<sup>1,2,3</sup>, Стегайлов В.В.<sup>1,2,3</sup>**

*Аспирант, 3 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

*E-mail: [iIya.d.fedorov@phystech.edu](mailto:iIya.d.fedorov@phystech.edu)*

Переход плотного нагретого флюидного водорода из состояния изолятора в проводящее состояние при давлениях порядка 20–400 ГПа и температурах 500–5000 К является предметом активных научных исследований в течение последних нескольких десятилетий. Однако различные экспериментальные и теоретические методы не дают согласованных результатов. В данной работе предлагается новый механизм экситонной диссоциации для перехода флюида  $H_2$  из молекулярного состояния в плазму. Этот механизм способен дать количественное описание множества экспериментальных результатов, а также устранить расхождения между наблюдениями различных групп.

Количественные результаты, подтверждающие предложенный механизм, основаны на первопринципной молекулярной динамике, основанной на методе ограниченной открытой оболочки Кона-Шэма (ROKS). В работе используется ROKS для моделирования плотного водорода после теплового возбуждения в первое синглетное возбужденное состояние. Метод локализации Ваннье позволил проанализировать динамику экситонов в этой системе. Модель ROKS показывает, что ключевой механизм перехода связан с диссоциацией электрон-дырочных пар, что позволяет объяснить несколько стадий перехода флюида  $H_2$  из молекулярного состояния в плазму.

#### **Литература**

1. Fedorov I. D., Orekhov N. D., Stegailov V. V. Nonadiabatic effects and excitonlike states during the insulator-to-metal transition in warm dense hydrogen //Physical Review B. – 2020. – Т. 101. – №. 10. – С. 100101.
2. Федоров И. Д., Стегайлов В. В. Диссоциация экситонных состояний в разогретом плотном водороде //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 113. – №. 6. – С. 392-398.
3. Fedorov I. D., Stegailov V. V. Exciton Nature of Plasma Phase Transition in Warm Dense Fluid Hydrogen: ROKS Simulation //ChemPhysChem. – 2022. – С. e202200730.





**Оценка значимости явного учёта эффекта поляризации  
в эмпирических методах расчёта зарядов**  
**Фролов В.С., Палюлин В.А., Шульга Д.А., Шаймарданов А.Р.**

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [frol.vit99@gmail.com](mailto:frol.vit99@gmail.com)

Эмпирические методы расчёта зарядов являются быстрыми, хотя и приближёнными, способами воспроизведения зарядовой плотности молекул. Последовательное повышение точности зарядов достигается добавлением учёта различных физически осмысленных поправок (“электронных эффектов”) в описание. Ранее была выявлена естественная иерархия вкладов эффектов по важности [1]. В настоящее время ведутся исследования по явному учёту различных вкладов, в том числе эффекта поляризации [2]. При этом важно принимать во внимание корректность используемого описания и место данного эффекта среди других.

В рамках работы был предложен метод ДРЭО+1/R, позволяющий явно и теоретически корректно учитывать поляризацию. С его помощью проведено исследование влияния явного учёта эффекта поляризации на качество рассчитываемых зарядов. Выборка молекул включала структуры с нейтральными и формально заряженными фрагментами, разделёнными мостиком различной длины. Для оценки вклада эффектов была использована ранее разработанная стратегия на основании разности в ошибке воспроизведения референсного молекулярного электростатического потенциала (МЭП), рассчитанного в приближении HF/6-31G\*, с помощью набора методов расчета зарядов. [1]

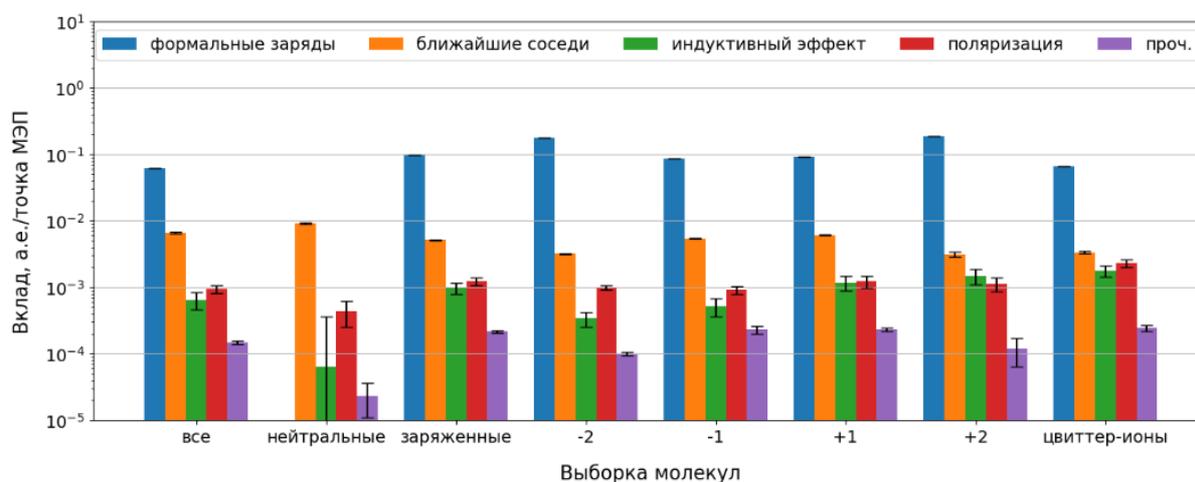


Рис. 1. Оценки вкладов эффектов для указанных выборок молекул

Полученные результаты (рис. 1) показывают, что метод ДРЭО+1/R даёт заряды по качеству, сравнимые с зарядами RESP, получаемыми прямым подгоном под МЭП. Вклад эффекта поляризации в точность метода меньше, чем вклады формальных зарядов и ближайших соседей, и сопоставим по порядку со вкладом индуктивного эффекта. Влияние явно неучтенных эффектов в ряде случаев меньше влияния поляризации почти на порядок.

#### Литература

1. Shaimardanov A. R., Shulga D. A., and Palyulin V. A. Is an inductive effect explicit account required for atomic charges aimed at use within the force fields? // J. Phys. Chem. A. 2022. Vol. 126. Issue 36. P. 6278-6294.
2. Baker C. M. Polarizable force fields for molecular dynamics simulations of biomolecules. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2015. Vol. 5. Issue 2. P. 241-254.





## Зависимость эффективности окислительной фотоконверсии зеленого флуоресцентного белка от длины волны возбуждения

Хайбрахманов А. И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [blackwood168@gmail.com](mailto:blackwood168@gmail.com)

Зеленый флуоресцентный белок (GFP) может подвергаться окислительной фотоконверсии, протекающей вследствие переноса электрона с анионной хромофорной группы белка на молекулы окислителя при возбуждении в видимом диапазоне [1]. На сегодняшний день низкий квантовый выход фотоконверсии не позволяет использовать белок GFP в качестве биосенсора на различные окислители в живых клетках. Однако благодаря неадиабатическому характеру процесса появляется возможность влиять на его скорость за счет возбуждения определенных колебательных мод. Целью данной работы является развитие теоретических подходов для изучения механизма фотопереноса электрона в зависимости от длины волны возбуждения и повышение квантового выхода окислительной фотоконверсии белка GFP.

В данной работе разработаны и реализованы метод расчета вибронных спектров в модели линейной связи с учетом термической заселенности колебательных мод в основном электронном состоянии и метод расчёта неравновесной заселённости колебательных уровней различных мод в электронно-возбужденном состоянии в зависимости от длины волны возбуждения. Параметры вибронной модели были получены с использованием многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2-CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVDZ//EFP. С помощью разработанных методов рассчитаны спектр поглощения белка GFP при переходе  $S_0 \rightarrow S_1$  и неравновесные заселенности колебательных мод хромофорной группы в состоянии  $S_1$  в белковом окружении в зависимости от длины волны возбуждения.

Показано, что наиболее активным при фотовозбуждении и переносе электрона является высокочастотное валентное колебание двойных связей сопряженной системы. Эффективность переноса электрона при 457 нм оказывается на порядок больше, чем при облучении в максимуме поглощения при 490 нм, что совпадает с энергией возбуждения первого колебательного уровня активной моды. Увеличение неравновесной заселенности этой моды при фотовозбуждении в более коротковолновой области хорошо коррелирует с экспериментальными данными по увеличению квантового выхода окислительной фотоконверсии. Таким образом, подтвержден колебательный механизм фотоиндуцированного переноса электрона в белке GFP и предложен способ увеличения квантового выхода фотоконверсии белка GFP при селективном возбуждении колебания, активного при переносе электрона из  $S_1$  состояния.

Автор выражает благодарность научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

### Литература

1. Bogdanov A. M., Mishin A. S., Yampolsky I. V., Belousov V. V. Green Fluorescent proteins are light-induced electron donors // Nature Chemical Biology. 2009. Vol. 5. P. 459-461.



**Влияние химических модификаций на механизмы релаксации  
электронно-возбужденного хромофора желтого фотоактивного белка  
Чемеров М.С.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [maksim.chemekov@chemistry.msu.ru](mailto:maksim.chemekov@chemistry.msu.ru)*

Молекулы на основе депротонированного пара-гидроксициннаматного фрагмента широко распространены в природе, в том числе служат в качестве УФ-фильтров в листьях растений и в качестве биохромофора в желтом фотоактивном белке. Фотофизическое поведение этих хромофоров сосредоточено вокруг быстрой фотоизомеризации  $E \rightarrow Z$ , которая вызывает конформационные изменения в белке. В эксперименте при переходе в  $S_1(\pi\pi^*)$  состояние наблюдается два пути релаксации: электронная эмиссия во всем диапазоне длин волн возбуждения (370–480 нм) и фотоизомеризация  $E \rightarrow Z$  при возбуждении в синей части полосы (370–430 нм) [1]. Целью данной работы является изучение влияния химических модификаций на механизм и кинетику внутренней релаксации хромофора из первого синглетного электронно-возбужденного состояния.

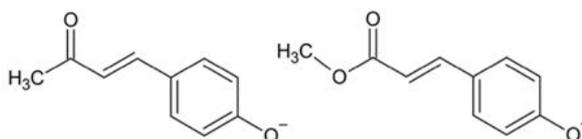


Рис. 1. Рассматриваемые в работе пара-гидроксициннаматные анионы

В данной работе построены сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координат внутримолекулярного вращения вокруг одинарной и двойной связи в состоянии  $S_1$  с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2. Модифицированная теория активированного комплекса применялась для оценки времени жизни возбужденного состояния на основе энергетических барьеров, расположенных вдоль путей реакции. Соответствующие статистические суммы вычисляются на основе уровней энергии, найденных как численные решения одномерного уравнения Шредингера для внутримолекулярного вращения с использованием матричного метода Нумерова, а также вариационного метода для случая периодического потенциала.

Показано, что замена кетонной функциональной группы на сложноэфирную группу влияет на высоту энергетического барьера, что отражается на механизме релаксации электронно-возбужденного хромофора. Установлено, что в обоих случаях после прохождения барьера, связанного с вращением вокруг двойной связи, существенным становится вклад второй координаты, связанной с пирамидализацией системы. Для оценки времени жизни возбужденного состояния нужно учитывать не только барьеры, но и константы внутримолекулярного вращения, зависящие от выбора функциональной группы.

*Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

### **Литература**

1. Ashworth E.K., Coughlan N.J.A., Hopkins W.S., Bieske E.J., Bull J.N. Excited-State Barrier Controls  $E \rightarrow Z$  Photoisomerization in p-Hydroxycinnamate Biochromophores // J. Phys. Chem. Lett. 2022. Vol. 13. P. 9028-9034.

## Заряды групп конформеров пропанола-1

Шебеченкова А.Н.

Студент. 4 курс специалитета

Тверской государственный университет,  
химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [anshebechenkova@gmail.com](mailto:anshebechenkova@gmail.com)

Описание свойств поворотных изомеров – одна из сложнейших химических задач, свойства распределения электронной плотности получают в методах квантовой химии. В связи с этим целью работы стало квантово-химическое изучение зарядов групп  $q(R)$  конформационных изомеров пропанола-1 (Рис.1).

Девять конформеров пропанола-1 получены внутренним вращением вокруг связи  ${}^{\beta}\text{C}-{}^{\alpha}\text{C}$  фрагмента ( $-\text{H}_2{}^{\beta}\text{C}-{}^{\alpha}\text{CH}_2-$ ) и  ${}^{\alpha}\text{C}-\text{O}$  образованной группой  ${}^{\alpha}\text{CH}_2$  и гидроксилем (Рис.1, 2). Ротамеры с взаимным расположением групп  $\text{OH}$  и  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Рис.2) в *trans* (*tr*), *gosh*<sup>+</sup> ( $g^+$ ), *gosh*<sup>-</sup> ( $g^-$ ) позициях: *tr-tr*, *tr-g*<sup>+</sup>, *tr-g*<sup>-</sup>, *g*<sup>+</sup>-*tr*, *g*<sup>-</sup>-*tr*, *g*<sup>-</sup>-*g*<sup>-</sup>, *g*<sup>+</sup>-*g*<sup>+</sup>, *g*<sup>-</sup>-*g*<sup>+</sup>, *g*<sup>+</sup>-*g*<sup>-</sup> оптимизированы методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) в программе GAUSSIAN 03 [1]. Заряды групп атомов  $q(R)$  вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» - QTAIM [2] при помощи пакета программ AIMALL [3] и снесены в таблицу. Погрешность вычисления  $q(R)$  составила не более 0.001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

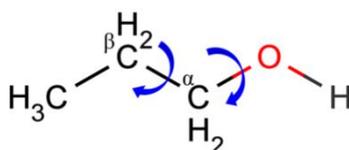


Рис. 1. Пропанол-1 (*tt*); стрелочками показаны внутренние вращения

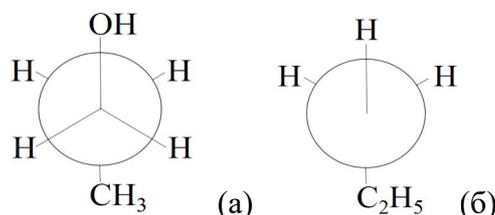


Рис. 2. Проекция Ньюмена пропанола-1 с взаимным *trans* расположением (а) групп  $\text{OH}$  и  $\text{CH}_3$  вдоль связи  ${}^{\beta}\text{C}-{}^{\alpha}\text{C}$  и (б)  $\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  относительно связи  ${}^{\alpha}\text{C}-\text{O}$ .

Квантово-химические вычисления показали идентичность полных электронных энергий равновесных геометрий *tr-tr*, *tr-g*<sup>+</sup>, *tr-g*<sup>-</sup>, *g*<sup>+</sup>-*tr*, *g*<sup>-</sup>-*tr*, *g*<sup>-</sup>-*g*<sup>-</sup>, *g*<sup>+</sup>-*g*<sup>+</sup>, *g*<sup>-</sup>-*g*<sup>+</sup>, *g*<sup>+</sup>-*g*<sup>-</sup> ( $E_{total} = -194.438$  а.е.). На величину  $q(R)$  метила и двух метиленов заметное влияние оказывает пространственное положение гидроксила и водорода гидроксогруппы, изменение  $q(\text{OH})$  происходит рамках вычислительной погрешности (Таблица). В симметричных положениях  $\text{OH}$  и  $\text{H}$  (*tr-g*<sup>+</sup> и *tr-g*<sup>-</sup>, *g*<sup>+</sup>-*tr* и *g*<sup>-</sup>-*tr*, *g*<sup>-</sup>-*g*<sup>-</sup> и *g*<sup>+</sup>-*g*<sup>+</sup>, *g*<sup>-</sup>-*g*<sup>+</sup> и *g*<sup>+</sup>-*g*<sup>-</sup>) значения  $q(\text{CH}_3)$ ,  $q({}^{\alpha}\text{CH}_2)$  и  $q({}^{\beta}\text{CH}_2)$  одинаковы. Наибольший отток электронной плотности с  ${}^{\alpha}\text{CH}_2$  в сторону  $\text{OH}$  отмечен в случаях *gosh*<sup>+</sup> взаимоположений  $\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ , что сопровождается увеличением  $q({}^{\alpha}\text{CH}_2)$  более, чем на 0.030 а.е. (строки №: 2, 4, 5) по сравнению с *tr*-расположением (строки №: 1, 3). Наименьшая величина  $q(\text{CH}_3)$  получена для  $g^+$  ориентацией  $\text{OH}$  и  $\text{CH}_3$ , с одновременным  $g^+$  нахождением  $\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  (строка № 5).

Таблица 1. Заряды групп  $q(R)$  конформеров пропанола-1

№	Конформеры	$\text{CH}_3$	${}^{\beta}\text{CH}_2$	${}^{\alpha}\text{CH}_2$	$\text{OH}$
1	<i>tr-tr</i>	-0.005	0.062	0.494	-0.551
2	<i>tr-g</i> <sup>+</sup> , <i>tr-g</i> <sup>-</sup>	-0.001	0.025	0.529	-0.553
3	<i>g</i> <sup>+</sup> - <i>tr</i> , <i>g</i> <sup>-</sup> - <i>tr</i>	0.009	0.049	0.492	-0.551
4	<i>g</i> <sup>-</sup> - <i>g</i> <sup>-</sup> , <i>g</i> <sup>+</sup> - <i>g</i> <sup>+</sup>	0.010	0.015	0.528	-0.552
5	<i>g</i> <sup>-</sup> - <i>g</i> <sup>+</sup> , <i>g</i> <sup>+</sup> - <i>g</i> <sup>-</sup>	-0.015	0.038	0.529	-0.552

### Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. С. 532.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011 (<http://aim.tkgristmill.com>).

## Влияние толщины диэлектрического слоя на чувствительность трёхслойной системы металл-диэлектрик-металл с перфорированным металлическим слоем

Шокова М.А.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

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

Явление поверхностного плазмонного резонанса определяет уникальные свойства металлических наноструктур благодаря высокой степени пространственной локализации электромагнитного излучения и чувствительности к состоянию поверхности [1]. Получение подобных структур с включением диэлектрического слоя при помощи метода коллоидной литографии открывает большие возможности для создания многофункциональных биосенсоров с большой площадью поверхности [2]. Ранее данным методом были получены перфорированные плёнки золота и показано, что их чувствительность может быть повышена за счет уменьшения эффекта подложки путем травления диэлектрического слоя под золотом или добавления перфорированного диэлектрического слоя [3].

В данной работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (FDTD) изучена чувствительность трехслойной системы золото-диэлектрик-перфорированная плёнка золота при различной толщине диэлектрического слоя. Протравленные отверстия диаметром 100 нм расположены в узлах гексагональной решетки с расстоянием между центрами отверстий 200 нм. Толщина металлических плёнок составляла 20 нм, толщину диэлектрического слоя варьировали до 20 до 180 нм.

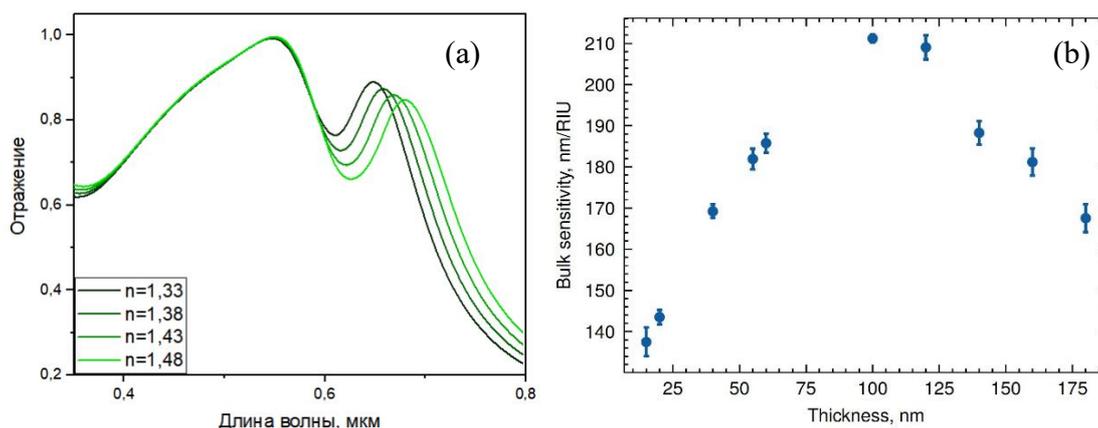


Рис.1. (а) Изменение спектров экстинкции системы для разных значений проницаемости диэлектрического слоя при толщине слоя 100 нм. (б) Зависимость чувствительности системы от толщины диэлектрического слоя при  $n=1.33$

Чувствительность наноструктур к изменению показателя преломления определяли по смещению минимума пика отражения в красную область при изменении  $n$  в диапазоне 1.33–1.48 (рис. 1а). Показано, что величина чувствительности имеет колоколообразную зависимость от толщины диэлектрического слоя с максимумом вблизи 100 нм (рис. 1б). Таким образом, изменяя толщину диэлектрического слоя от 20 до 100 нм, можно повысить чувствительность на 50 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-00454.

### Литература

- Zhang J., Zhang L., Xu W. Surface plasmon polaritons: Physics and applications (Review) // J. of Physics D: Applied Physics. 2012. Vol. 45, № 11.
- Guo X. Surface plasmon resonance based biosensor technique: A review // J. of Biophotonics. 2012. № 7. P. 483.
- Bochenkov V., Sutherland D. Chiral plasmonic nanocrescents: large-area fabrication and optical properties // Optics Express. 2018. Vol. 26. P. 27101.



### Theoretical investigation of CO<sub>2</sub> reduction reaction on copper and copper-tin single-atom alloys

Kislenko V.A.<sup>1,2</sup>, Kislenko S.A.<sup>2</sup>, Nikitina V.A.<sup>1</sup>

PhD-student, 4th year of study

<sup>1</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology (Skoltech), Moscow, Russia

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures of RAS, Moscow, Russia

E-mail: [vitaliy.kislenko@skoltech.ru](mailto:vitaliy.kislenko@skoltech.ru)

Human activities, particularly excessive carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emission, are the main driver for rapid global environmental changes. In order to terminate the global warming trend in time, the world has to find and implement methods to reduce global CO<sub>2</sub> emission. The electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction (RR) can relieve the global warming by recycling the excessively emitted CO<sub>2</sub>.

Utilization of appropriate electrocatalysts permits the formation of various useful and stable C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> products such as CO, HCOOH, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Our research primary focuses on CO<sub>2</sub>-to-CO conversion. Firstly, because CO in combination with H<sub>2</sub> forms synthesis gas that is an important chemical precursor for a number of industrial processes. Secondly, an analysis of the estimated production costs and process efficiencies revealed that CO is the economically most favorable reaction products of CO<sub>2</sub> conversion. In addition, obtaining detailed information of the CO<sub>2</sub>-to-CO RR pathway and the influence of various factors on its efficiency and selectivity will be useful for C<sub>2+</sub> reactions as well since CO is a key intermediate a majority of C<sub>2+</sub> reactions.

The carbon oxide and formate (HCOO<sup>-</sup>) are the first possible products of CO<sub>2</sub> electroreduction. The reactions that produce them are competing and have different pathways. For the first one, the key steps are CO<sub>2</sub> chemisorption and CO desorption, for the second one, the key steps are H-CO co-adsorption and HCOO<sup>-</sup> desorption.

The calculations were conducted in the framework of grand-canonical density functional theory that allows directly define an electrode potential. It was found that physisorbed CO<sub>2</sub> has a linear configuration parallel to the substrate, while chemisorbed CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> demonstrates a bent shape having chemical bonds with two top Cu/Cu or Cu/Sn atoms. We demonstrated that there is a stability inversion between CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> at approximately -0.8 V vs SHE. Thus, we might conclude that the electrode potential is responsible for the equilibrium distribution ratio between CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> facilitating the chemisorption under large negative potentials. Calculations of a charge redistribution revealed that the linear physically adsorbed configuration demonstrates nearly zero charge, whereas CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> shows a strong electron-affinity properties accumulating about 0.9 electrons under the strong negative potential of -1.5 V vs SHE. In addition, the process of a partial charge transfer is potential-dependent that might explains the stabilization effect of CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> under negative potentials.

Based on reaction energy diagram, obtained during the research, we can conclude that the carbon oxide desorption barrier is almost potential-independent, whereas formate desorption becomes downhill under large negative potentials which is qualitatively coincides with experiments, where the Faradic efficiency (FE) for CO decreases and Formate FE increases with the potential decrease.

Since H-CO co-adsorption is essential for the formate formation, we investigated several adsorption configurations for hydrogen and CO and found that there is no stable H-CO co-adsorption near Sn site that might explains the HCOO<sup>-</sup> inhibition in CuSn alloys with small tin concentration.





## ПОДСЕКЦИЯ

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## II

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Рассматривает теоретические и экспериментальные исследования, посвящённые вопросам:

- химическая термодинамика и термохимия,
- гомогенная и гетерогенная кинетика,
- механизмы и кинетика некаталитических процессов в газовой, жидкой и твёрдой фазах,
- биофизическая химия,
- фотохимия,
- физическая химия материалов и растворов,
- поверхностные явления и адсорбция,
- проведение физико-химических исследований (методы и приборная база).

#### Жюри:

Борщевский Андрей Яковлевич, *д.х.н., проф. (председатель)*

Косая Мария Петровна, *к.х.н., м.н.с. (секретарь)*

Ерёмин Вадим Владимирович, *д.ф.-м.н., проф.*

Коробов Михаил Валерьевич, *д.х.н., проф.*

Успенская Ирина Александровна, *д.х.н., проф.*

Чумакова Наталья Анатольевна, *д.х.н., в.н.с.*

Жирякова Марина Владимировна, *к.х.н., доц.*

Константинова Наталья Михайловна, *к.х.н., доц.*

Луконина Наталья Сергеевна, *к.х.н., доц.*

Тифлова Людмила Александровна, *к.х.н., доц.*

Восков Алексей Леонидович, *к.х.н., с.н.с.*

Зубанова Екатерина Михайловна, *к.х.н., н.с.*

Янкова Татьяна Сергеевна, *к.х.н., м.н.с.*

Дзубан Александр Владимирович, *м.н.с.*



## Изучение кинетики и механизма реакции азид-алкинового циклоприсоединения «в массе»

Алешин Р.П.

Студент, 5 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

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

Реакция азид-алкинового циклоприсоединения (ААЦ) в растворах широко изучается для нужд медицинской химии [1]. ААЦ «в массе» (т.е. без растворителя) используется для получения витримеров и адгезивов на основе поли-1,2,3-триазолов, а также для синтеза гетероциклических соединений в соответствии с принципами «зелёной химии» [2].

Известны два возможных механизма реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения: согласованный, предполагающий наличие циклического переходного состояния, и пошаговый, заключающийся в образовании ациклического интермедиата [3]. Кинетика и механизм реакций ААЦ «в массе» при всей их значимости остаются неизученными.

В нашей работе было показано, что ААЦ «в массе» протекает с образованием двух региоизомеров. Детальный анализ кинетики реакции с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) демонстрирует близость значений энергии активации для обоих параллельных процессов ( $E_1 = E_2 = 82 \pm 1$  кДж·моль<sup>-1</sup>) (Рис. 1). Кинетика ААЦ была описана в рамках реакционной модели 2-го порядка. Рассчитанные значения энтропии активации для конкурирующих процессов ( $\Delta S_1^\ddagger = -115 \pm 1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $\Delta S_2^\ddagger = -119 \pm 1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) соответствуют согласованному механизму протекания реакции.

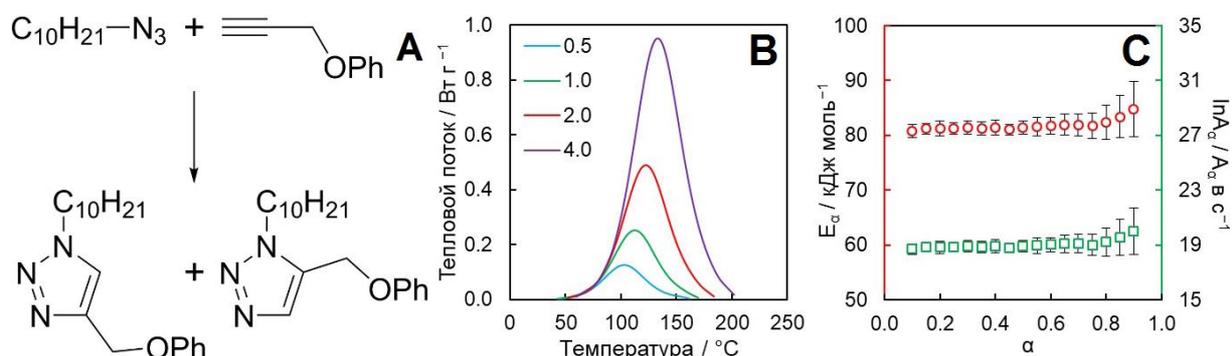


Рис. 1. А Схема изученной реакции; В ДСК-кривые реакции ААЦ (подписи кривых соответствуют скоростям нагрева); С Зависимости эффективных кинетических параметров изученной реакции от конверсии

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10122.

### Литература

1. Kolb H.C., Sharpless K.B. The growing impact of click chemistry on drug discovery // Drug Discovery Today. 2003. Vol. 8. P. 1128-1137.
2. Ma M. et al. High impact polytriazole resins for advanced composites // Designed Monomers and Polymers. 2020. Vol. 23. P. 50-58.
3. Huisgen R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions // Angew. Chem. Int. Ed. 1963. Vol. 2. P. 633-645.

## Термодинамика дендримеров со структурой «карбосилановое ядро / фениленовая оболочка»

Андропова М.С., Сологубов С.С., Маркин А.В.

студентка, 1 год обучения магистратуры

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: [mariandronova01@mail.ru](mailto:mariandronova01@mail.ru)

Дендримеры — это наноразмерные макромолекулы, обладающие монодисперсностью и сверхразветвлённой архитектурой. Уникальные физико-химические свойства дендримеров обуславливают перспективы их широкого применения в катализе в качестве термически устойчивых носителей, а также в биомедицине в роли молекулярных контейнеров, обеспечивающих целевую доставку лекарственных препаратов в организм [1, 2].

Новым направлением полимерной химии является синтез и исследование свойств гибридных дендримеров, состоящих из двух дендритных блоков различной природы. На рис. 1 приведены молекулярные структуры исследуемых объектов.

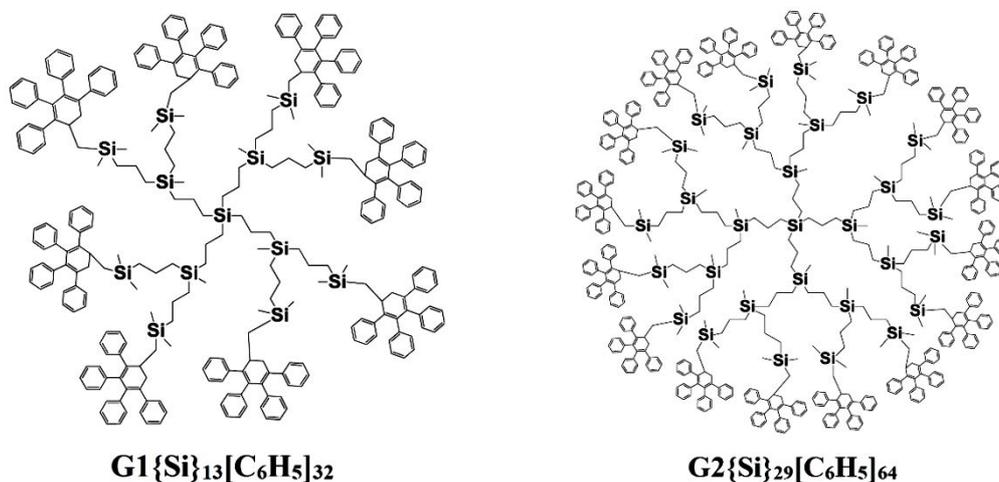


Рис. 1. Молекулярные структуры гибридных дендримеров первой и второй генераций

В работе экспериментально определены температурные зависимости теплоемкостей гибридных дендримеров со структурой «карбосилановое ядро / фениленовая оболочка» в интервале 6–350 К с использованием прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии. На кривых теплоемкостей дендримеров выявлено физическое превращение, обусловленное расстеклованием. В случае дендримера второй генерации обнаружен структурный эффект в интервале 40–80 К, который обусловлен колебаниями подвижных метильных и метиленовых фрагментов во внутренней сфере. Установлено, что изменение химической природы молекулярного скелета и внешнего слоя дендримеров позволяет регулировать их температуру расстеклования, которая определяет эксплуатационные свойства полимерных материалов.

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).

### Литература

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001. 635 p.
2. Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1857 – 1959.



## Свойства ацетонитрила и этанола, интеркалированных в межплоскостное пространство оксида графита, по данным спектроскопии ЭПР

*Аствацатуров Д.А.<sup>1,2</sup>*

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФИЦ ХФ РАН имени Н.Н. Семенова, Москва, Россия*

*E-mail: [ASTVaaaa@yandex.ru](mailto:ASTVaaaa@yandex.ru)*

Оксид графита (ОГ) — трехмерный слоистый материал, получаемый окислением графита в кислой среде. Кислородосодержащие группы в структуре оксида графита (эпоксидные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные) придают материалу гидрофильность, в результате чего полярные жидкости (вода, ацетонитрил, метанол и др.) интеркалируют в межплоскостное пространство ОГ. Вопрос о свойствах интеркалированной жидкости, в частности ее подвижности, до сих пор остается открытым. Немногочисленные экспериментальные работы показали, что свойства интеркалированной жидкости существенно отличаются от свойств объемной жидкости. Так, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что жидкость в межплоскостном пространстве ОГ не претерпевает фазового перехода (жидкость – твердое состояние) при изменении температуры. В нашей научной группе методом ЯМР на примере ацетонитрила, воды и трифторэтанола было показано, что часть молекул интеркалированной жидкости обладает высокой подвижностью, при этом количество высокоподвижной фракции уменьшается при понижении температуры.

В данной работе для изучения свойств набухшего оксида графита впервые был применен метод ЭПР в варианте методики спинового зонда. Разработана методика подготовки образцов и введения в них стабильных нитроксильных радикалов. Было показано, что спектры ЭПР зондов чувствительны к малым количествам интеркалированной в оксид графита жидкости, что позволяет оценивать подвижность интеркалированной жидкости по подвижности спиновых зондов в широком интервале температур. На примере ацетонитрила показано, что ОГ одновременно содержит, по крайней мере, два типа интеркалированной жидкости, характеризующихся высокой и низкой подвижностью — жидкоподобный и твердоподобный ацетонитрил. Соотношение между количеством ацетонитрила с высокой и низкой подвижностью зависит от температуры. Интеркалята с промежуточной подвижностью не наблюдается. Методом импульсной ЭПР спектроскопии установлено, что твердоподобный ацетонитрил представляет собой стеклообразную фазу. Первые результаты, полученные для этанола, также свидетельствуют о наличии жидкоподобного интеркалята в межплоскостном пространстве ОГ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00016.*





**Рецепторные свойства дипептида L-лейцил-L-лейцин  
по отношению к парам органических соединений  
Ахметшин Ш.Р., Ларионов Р.А., Зиганшин М.А.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [akshamil2251@gmail.com](mailto:akshamil2251@gmail.com)*

Короткоцепные олигопептиды в настоящее время активно изучаются, благодаря их способности к самосборке с образованием различных наноструктур и материалов. Материалы на основе олигопептидов биосовместимы и безопасны для окружающей среды, поэтому могут быть использованы в качестве хорошей альтернативы неорганическим наноматериалам.

Кристаллы олигопептидов являются пористыми, благодаря чему проявляют молекулярно-ситовой эффект, а в ряде случаев обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с другими типами сорбентов. Благодаря этой особенности они могут применяться для хранения и разделения газовых смесей, для селективного связывания оптических изомеров и разделения рацемических смесей.

Вместе с тем, следует отметить, что супрамолекулярные свойства соединений этого класса на сегодняшний день находятся на начальной стадии изучения. Например, практически не изучены рецепторные свойства олигопептидов в процессах взаимодействия «хозяин» – «гость» (host – guest). В литературе имеются единичные примеры антицеолитового поведения кристаллов дипептидов при связывании паров органических соединений [1]. Известно, что кристаллы олигопептидов способны изменять свою упаковку под действием температуры и при взаимодействии с органическими соединениями. Такая способность, характерная для супрамолекулярных рецепторов – каликсаренов, широко используется на практике при детектировании органических соединений, в том числе, и в многокомпонентных смесях [2].

В настоящей работе методом термического анализа, совмещенным с масс-спектрометрией, было проведено исследование рецепторных свойств порошка дипептида L-лейцил-L-лейцин по отношению к парам органических соединений. Была обнаружена способность кристаллов дипептида L-лейцил-L-лейцин запоминать ранее связанные органические гости. Память рецептора проявляется в виде одного или нескольких тепловых эффектов на кривой ДСК в области температур выше температуры ухода связанных гостей. Обнаруженная способность дипептида к запоминанию органических гостей может быть использована для детектирования органических соединений, как в индивидуальном состоянии, так и в многокомпонентных смесях.

*Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).*

### Литература

1. Ziganshin, M.A. Non-zeolitic properties of the dipeptide L-leucyl-L-leucine as a result of the specific nanostructures formation [Text] / M.A. Ziganshin, A.S. Safiullina, S.A. Ziganshina, A.V. Gerasimov, V.V. Gorbachuk // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V.19. – P.13788–13797.
2. Safina, G.D. Analysis of guest binary mixtures by tert-butylcalix[6]arene using host memory of previously bound guests [Text] / G.D. Safina, M.A. Ziganshin, A.T. Gubaidullin, V.V. Gorbachuk // Org. Biomol. Chem. – 2013. – V.11. – P.1318–1325.





**Расчет энтальпий сублимации ароматических соединений, не способных к межмолекулярному водородному связыванию, в широком диапазоне температур**  
**Балахонцев И.С.**

*Студент, 5 курс специалитета*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [jsyoutub@gmail.com](mailto:jsyoutub@gmail.com)*

Данные о термохимии сублимации в широком диапазоне температур представляют интерес при расчёте давления паров и тепловых балансов. Измерение энтальпии сублимации тяжелолетучих органических соединений является нетривиальной процедурой. В зависимости от объекта и доступного оборудования, эксперимент проводится при различных температурах, что осложняет сравнительный и критический анализ литературных величин. Сравнить значения энтальпий сублимации можно, используя термохимический закон Кирхгофа, для которого требуется знание теплоемкостей кристаллической и газовой фазы. Данные по теплоемкостям доступны только для узкого круга хорошо изученных соединений, а определение этих величин является отдельным исследованием. Наиболее популярным полуэмпирическим способом определения температурной зависимости энтальпии сублимации является схема Чикоса и его коллег, предсказывающая разность теплоемкостей кристаллической и газовой фазы. Для расчёта разности теплоемкостей используется линейная корреляция с теплоемкостью кристалла при 298.15 К. Она обладает рядом недостатков, например, разность теплоемкостей кристаллической и газовой фазы зависит от температуры, тогда как в модели разность считается постоянной величиной.

В этой работе предложен альтернативный способ расчёта энтальпии сублимации как функции температуры для ароматических соединений, не способных к образованию межмолекулярных водородных связей. Мы объединили ранее разработанные в нашей лаборатории модели для предсказания температурных зависимостей энтальпии испарения по молекулярной структуре [1] и энтальпии плавления по данным калориметрии растворения [2]. Для проверки модели мы собрали 181 значение энтальпий сублимации для 38 ароматических соединений. При сопоставлении рассчитанных значений с литературными данными было обнаружено, что среднеквадратичное отклонение после критического анализа составило 1.4 кДж/моль.

В итоге была разработана модель, позволяющая получить надёжные, согласованные с другими термохимическими величинами данные о температурной зависимости энтальпии сублимации ароматических соединений, неспособных к образованию межмолекулярных водородных связей. Для расчёта требуются только легко определяемые характеристики соединения, такие как энтальпия растворения, энтальпия плавления при температуре плавления и молекулярная структура.

#### **Литература**

1. Yagofarov, M.I., Bolmatenkov, D.N., Solomonov, B.N. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities // J.Chem.Thermodyn. – 2021. – Т. 158. – С. 106443.
2. Yagofarov, M.I., Solomonov, B.N. Interpolation of the Temperature Dependence of the Fusion Enthalpy of Aromatic Compounds Between 298.15 K and the Melting Temperature. // Int J Thermophys – 2022. – Т. 43 – №. 6. – С. 90.



**Метанофуллерены на основе  $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ :  
получение, идентификация и электронные свойства**  
**Батогова И.Д., Грачева С.В. Луконина Н.С.**

*Студентка, 3 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [irina.batogova@chemistry.msu.ru](mailto:irina.batogova@chemistry.msu.ru)*

Поиск органических соединений, демонстрирующих полупроводниковые свойства, является одним из актуальных направлений современных исследований по дизайну различных устройств органической электроники (солнечных батарей, полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и т.п.). Фуллерены и их производные являются представителями органических полупроводниковых материалов с электронным типом проводимости [1]. На электронные свойства производных фуллеренов существенное влияние оказывает мотив расположения аддендов, обеспечивающий формирование на каркасе  $\pi$ -систем различного размера и топологии. Таким образом, варьирование типа, числа и мотива расположения присоединяемых аддендов позволяет управлять электронными свойствами получаемых соединений [2].

Особенностью реакций с фуллеренами является наличие большого числа конкурирующих эквивалентных реакционных центров, способствующих образованию смеси региоизомерных продуктов. В данной работе была изучена реакция аннелирования циклопропанового фрагмента к трифторметилфуллерену  $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ . В случае  $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$  присутствие десяти групп  $CF_3$  с установленным мотивом присоединения оказывает ориентирующее влияние на региоселективность реакций его дальнейшей функционализации. Схема реакции приведена на Рис. 1.

Установлено, что в реакции трифторметилфуллерена  $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$  с тозилгидразоном 4,4'-диметоксибензофенона в присутствии основания образуется не менее трех региоизомеров моноаддуктов  $C_{70}(CF_3)_{10}[C(C_6H_4OCH_3)_2]$ . Строение новых соединений предложено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$ , спектроскопии поглощения в УФ и видимой областях. Электронные и электрохимические свойства новых метанофуллеренов исследованы методом флуоресцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (PBE/TZ2p), позволяющие объяснить региоизомерный состав продуктов реакции, подчиняющейся кинетическому контролю.

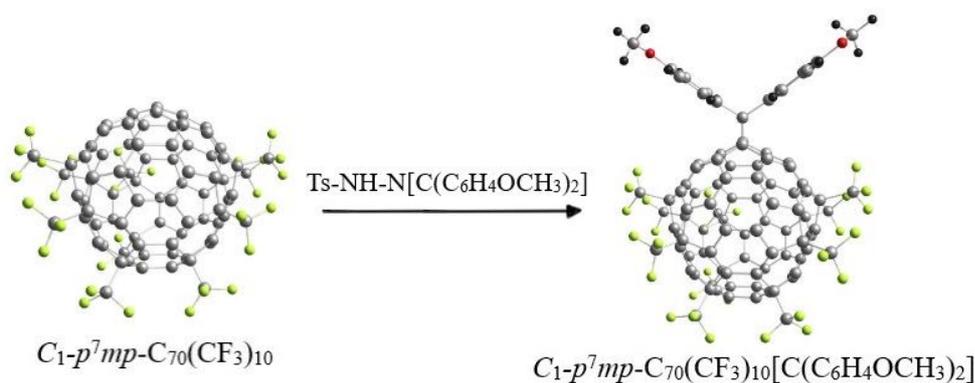


Рис. 1. Схема реакции присоединения тозилгидразона 4,4'-диметоксибензофенона к фуллереновому каркасу

### Литература

1. Rathanasamy R., Sahoo S., Lee J.H. Carbon-based Multi-layered Films for Electronic Application: A Review // J. Electron Mater. 2021. Vol. 50. P. 1845–1892.
2. Castro K.P., Jin Y., Rack J.J. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one  $CF_3$  group matters // J. Phys. Chem. Lett. 2013. Vol. 4. P. 2500–2507.



## Кинетика и механизм антирадикального действия фенольно-сахаридных композиций в водных средах

Будникова Е.А., Белая Н.И., Белый А.В.

Аспирантка, 1 год обучения

Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк, Россия

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

Целью данной работы является исследование кинетики реакции окисления различных групп природных фенолов (ArOH) радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH<sup>•</sup>) в присутствии моно- и олигосахаридов (Sacch) в водных средах с разным pH, а также установление эффектов синергизма в изученных фенольно-сахаридных композициях.

Величину синергического эффекта (SE) оценивали методом фотокалориметрии по усилению начальной скорости реакции DPPH<sup>•</sup> со смесью ArOH и Sacch ( $v_{(0)mix}$ ) по сравнению с аддитивным действием фенола и углевода:

$$SE = ((v_{(0)mix} - v_{add})/v_{add}) \cdot 100\% = (\Delta v/v_{add}) \cdot 100\%,$$

где  $v_{add} = v_{(0)ArOH} + v_{(0)Sacch}$  – начальная скорость реакции в предположении, что действие смеси аддитивно (так как  $v_{(0)Sacch} = 0$ , то  $v_{add} = v_{(0)ArOH}$ ), моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Эффект считался зафиксированным, если  $SE > 0$ .

Установлено, что в кислой среде с pH = 2 скорость дезактивации радикала DPPH<sup>•</sup> в реакции с ArOH значительно возрастает в присутствии Sacch по сравнению с аддитивным действием смеси (рис. 1). Максимальный антирадикальный синергический эффект (65 % и выше) проявили бинарные композиции кофейная кислота – мальтотриоза и дигидрокверцетин – мальтотриоза в соотношении 80 : 20 и 70 : 30 соответственно.

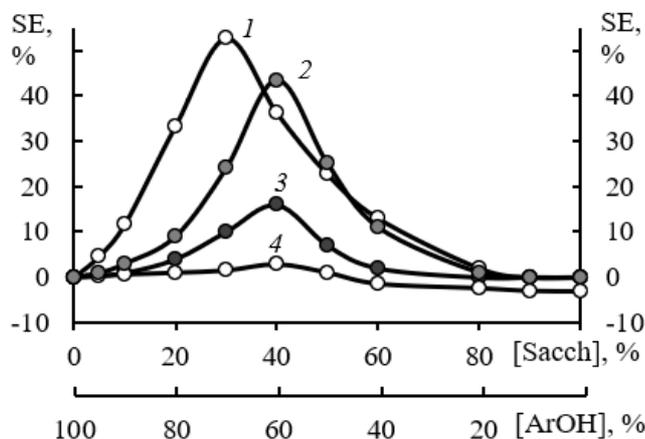


Рис. 1. Зависимость величины синергического эффекта (SE) в реакции с DPPH<sup>•</sup> от состава смеси: 1 — кверцетин – мальтотриоза при pH = 2; 2 — кверцетин – глюкоза при pH = 2; 3 — кверцетин – глюкоза при pH = 7.35; 4 — кверцетин – глюкоза при pH = 9.

Суммарная концентрация смеси  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.  $T = 293 \pm 2$  К

Для всех групп фенолов синергическая активность возрастает при переходе от моно- к ди- и трисахариду. Рост pH среды от 2 до 9 приводит фактически к полному нивелированию антирадикального синергизма (до 10%) во всех исследованных фенольно-сахаридных смесях, а также к появлению эффектов антагонизма при высоком содержании углевода в композиции (рис. 1). Методом спектроскопии ЯМР установлено, что механизм синергизма заключается в образовании между реагентами реакции водородного комплекса фенол–сахарид донорного типа, более эффективно взаимодействующего с радикалом, чем соответствующие мономеры.





## Фотокаталитическое и адсорбционное удаление тартразина из воды микромезопористыми металл-органическими материалами (NH<sub>2</sub>)-UiO-66

**Вергун В.В.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14)  
Москва, Россия*

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

Ежегодно производится более 500 тыс. т азокрасителей. Большая часть от этого количества попадает в водоемы, что приводит к снижению прозрачности воды и, тем самым, негативно влияет на экосистему. Среди распространённых пищевых азокрасителей выделяется относительно токсичный тартразин, который отличается стабильностью и высоким коэффициентом экстинкции [1].

Высокая стабильность тартразина обуславливает неэффективность биологических методов для удаления его из воды. Удаление тартразина может проводиться ресурсо- и энергозатратными методами (озонирование, плазменная обработка, окисление) [2]. Альтернативными методами являются адсорбция и фотокатализ.

Перспективными материалами для удаления тартразина являются металл-органические каркасы (MOF) или нанопористые координационные полимеры. Структура MOF образована ионами или малыми кластерами металлов соединенными органическими линкерами. В настоящей работе исследованы структуры UiO-66 и (NH<sub>2</sub>)-UiO-66 на основе кластеров Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub> и бензол-1,4-дикарбоксилатных и 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров [3]. Материал UiO-66 отличается высокой удельной поверхностью (до 1160 м<sup>2</sup>/г) термической (до 500 °С), радиационной и химической стабильностью, а также фотокаталитической активностью.

Образцы (NH<sub>2</sub>)-UiO-66 были синтезированы в условиях СВЧ-активации реакционной массы согласно оригинальным методикам. Контроль морфологии и текстурных свойств (NH<sub>2</sub>)-UiO-66 достигался за счет выбора параметров синтеза. Так, удельная поверхность (БЭТ) варьировалась в диапазоне 269–1045 м<sup>2</sup>/г, объемная доля мезопор — 13–92 %, размер частиц — 6–250 нм.

Кинетические и термодинамические параметры процессов адсорбционного и фотокаталитического удаления тартразина материалами (NH<sub>2</sub>)-UiO-66 изучены в статических условиях (C<sub>0</sub> = 10 мг/л, pH = 6.9, T = 25 °С, I = 0.5 М). Установлено, что процесс адсорбции подчиняется модели Ленгмюра и кинетической модели псевдвторого порядка, а фотокатализа — модели Ленгмюра – Хиншельвуда.

Материалы (NH<sub>2</sub>)-UiO-66 отличаются высокой фотокаталитической активностью (степень удаления тартразина > 96 % за 1 ч). В сравнимых условиях, они превосходят все известные фотокатализаторы (TiO<sub>2</sub>, ZnO, LaFeO<sub>3</sub>). Рассчитанные термодинамические и кинетические параметры процессов указывают на целесообразность применения UiO-66 в кратковременном (1-2 ч) процессе при температуре выше 25 °С, а для материала NH<sub>2</sub>-UiO-66 рекомендовано более продолжительное время контакта (2–4 ч) при T = 25 °С.

*Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., в.н.с. Исаевой В. И.  
Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект №. 075-15-2021-591.*

### Литература

1. Himri M., Bellahcen S., Souna F. et al. A 90 day oral toxicity study of tartrazine, a synthetic food dye, in wistar rats // Int. J. of Pharmacy and Pharmaceutical Sci. 2011. Vol. 3. P. 40 – 42.
2. Pirvu F., Iancu V., Niculescu M. et al. Environmental detection of brilliant blue, sunset yellow and tartrazine using direct injection HPLC-DAD Technique // Rev. Chim. 2020. Vol. 71. P. 390 – 400.
3. Cavka J., Jakobsen S., Olsbye U. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal-organic frameworks with exceptional stability // J. American Chem. Soc. Com. 2008. Vol. 140. P. 1 – 42.





## Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{CO}_2$ – диметилсульфоксид с помощью уравнения Пенга – Робинсона

Демченко А.М.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [demchenko345@gmail.com](mailto:demchenko345@gmail.com)

Сверхкритический флюид — такое состояние вещества, при котором отсутствует различие между жидкой и газообразной фазой. Оно наблюдается, если температура и давление в системе выше критических значений. Особенности сверхкритического флюида являются зависимость растворяющей способности от давления, большое значение коэффициента диффузии и низкая вязкость, что способствует его применению в процессах экстракции при производстве фармацевтических препаратов. Среди всех сверхкритических флюидов наибольшее распространение получил  $\text{CO}_2$ , так как он имеет легко достижимые значения критической температуры и давления, высокую растворяющую способность, не является токсичным, легкодоступен, а для экстракции полярных веществ к нему можно добавить полярные органические растворители.

Оптимальные условия проведения экстракции сверхкритическим флюидом могут быть подобраны экспериментально, но эффективнее для этого использовать термодинамическое моделирование. В первую очередь необходимо описать индивидуальные вещества и бинарные системы, использующиеся в качестве растворителей, так как построение термодинамических моделей ведётся по принципу пирамиды. Таким образом, цель работы — построение термодинамической модели системы  $\text{CO}_2$ –ДМСО (диметилсульфоксид) на основе уравнения состояния (УС) Пенга – Робинсона.

В ходе работы были описаны давления насыщенных паров и плотности  $\text{CO}_2$  и ДМСО при  $T = 195\text{--}304\text{ K}$  и  $300\text{--}465\text{ K}$  соответственно. Также была построена термодинамическая модель системы  $\text{CO}_2$ –ДМСО на основе литературных данных по фазовым равновесиям для  $T = 280\text{--}370\text{ K}$  и проведено сравнение экспериментальных и расчётных значений плотности в исследуемой системе. УС Пенга – Робинсона позволило получить согласующееся с экспериментальными данными описание давления насыщенных паров и плотности для  $\text{CO}_2$ , однако в случае ДМСО полученное описание давления насыщенных паров корректно, а плотности нет. В случае системы  $\text{CO}_2$ –ДМСО расчётные фазовые диаграммы согласуются с экспериментальными (см. рис. 1), однако расчётные значения плотности не согласуются с экспериментальными. Так как для подбора оптимальных условий экстракции фармацевтических препаратов наиболее важным является корректное описание фазовых равновесий, построенная модель системы  $\text{CO}_2$ –ДМСО может быть использована в дальнейшей работе.

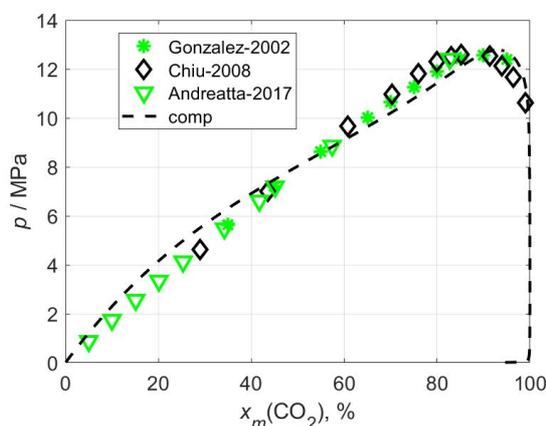


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{CO}_2$ –ДМСО при 328.15 К





## Термодинамическое моделирование системы CO<sub>2</sub>-этанол в сверхкритической области с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона Иванов А.С.

Аспирант, 2 год обучения

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

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

Благодаря ряду своих свойств, CO<sub>2</sub> обеспечил в нынешнее время рост интереса к технологии сверхкритической флюидной экстракции фармацевтических препаратов. Критические свойства CO<sub>2</sub> легко достижимы технологически (304.2 К, 7.4 МПа). CO<sub>2</sub> инертен и экологичен. Даже неполярность CO<sub>2</sub> как растворителя нивелируется применением полярных соразтворителей (этанол один из них), отвечающих требованиям фармацевтической безопасности и имеющих умеренные значения критических свойств.

При варьировании температуры и давления в области выше их критических значений, вещество изменяет свою растворяющую способность, не претерпевая фазовых переходов. Таким же способом добиваются повышения селективности экстракции целевого компонента относительно примесей. Термодинамическое моделирование облегчает выполнение этой задачи и помогает сократить количество ресурсозатратных экспериментов. Уравнение состояния Пенга – Робинсона (УС ПР) благодаря сочетанию простоты и умеренной точности может рассматриваться как перспективное. Таким образом, цель данной работы — термодинамически смоделировать систему CO<sub>2</sub> – этанол с приемлемой точностью описания в сверхкритической области с помощью УС ПР.

При таком подходе однокомпонентные системы описываются исходя из критических температуры и давления, а также фактора ацентричности каждого из компонентов, а бинарная система (во всей области составов) — из состава жидкой и паровой фаз при их равновесии при  $T = 291\text{--}373$  К и  $p = 0.1\text{--}14$  МПа и из состава и плотности вещества в однофазной области  $T = 308\text{--}423$  К и  $p = 2\text{--}64$  МПа.

Построенная термодинамическая модель позволяет удовлетворительно описывать давления насыщенных паров обоих компонентов, а их плотности менее точно. Для описания бинарной системы использовано (из-за своей простоты и умеренной точности) температурнезависимое двухпараметрическое ( $k = 0.083 \pm 0.001$ ,  $l = -0.008 \pm 0.003$ ) правило Ван-дер-Ваальса. Относительные стандартные отклонения (ОСО) для составов жидкой и паровой фаз при их равновесии равны 16 и 1.8 %, а для плотностей — 4 и 40 % соответственно. Такое описание данных по составам фаз считается удовлетворительным (рис.1), а плотностей — нет, однако, именно  $T = 308\text{--}338$  К и  $p = 8\text{--}35$  МПа — наиболее ожидаемые условия проведения экстракции. ОСО данных по плотности вещества в однофазной области при этих условиях удовлетворительно и равно 5 %.

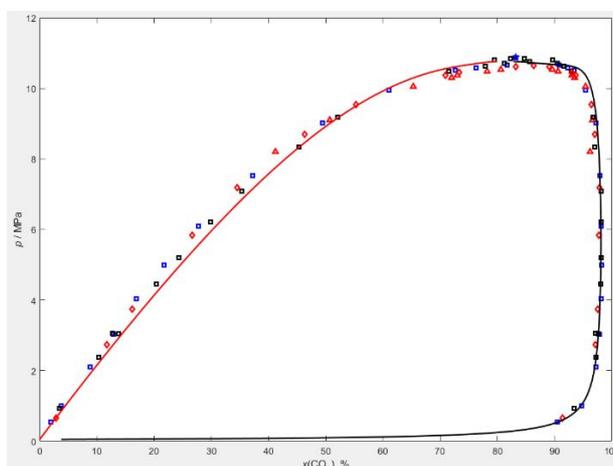


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы CO<sub>2</sub> – этанол при 333.15 К





**Термодинамическое моделирование систем на основе солей метансульфоновой кислоты для разработки «зелёных» технологий переработки металлсодержащих материалов**

**Капелюшников А.С.<sup>1,2</sup>, Белова Е.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [kapelushnikov@gmail.com](mailto:kapelushnikov@gmail.com)*

В последнее время предпринимаются попытки заменить неорганические кислоты сильными биоразлагаемыми органическими, например, метансульфоновой. Метансульфонаты 3d-металлов и ЦМ обладают большей растворимостью, чем сульфаты, а метансульфонат-анион имеет меньшую коррозионную активность по сравнению с хлорид-анионом [1].

Для подбора оптимальных технологических схем выделения и разделения необходима информация о равновесиях жидкость–пар (VLE), жидкость–твёрдое (SLE) в многокомпонентных системах. Термодинамическое моделирование, опирающееся на минимально необходимый набор экспериментальных данных, существенно снижает трудоёмкость и временные затраты для этой задачи.

Объектами изучения настоящей работы стали системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ). Целью работы была оптимизация параметров единой термодинамической модели систем.

В качестве модели жидкой фазы нами была выбрана модель Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК): в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ , ( $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) уже известны бинарные параметры [2]. В рамках настоящей работы мы проводили поиск параметров ПСК для жидкой фазы и параметров стабильности соединений и расчёт VLE и SLE в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (рис. 1а, расчёт активности воды по данным VLE). Литературных данных по активности воды при 298.15 К было недостаточно для введения температурной зависимости параметров ПСК. По этой причине были проведены эксперименты с использованием статического метода давления пара и метода точки росы.

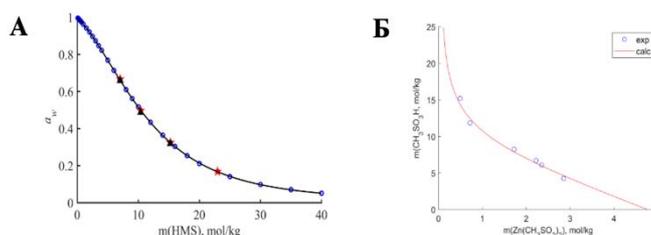


Рис. 1. **А** — описание моделью ПСК активности воды при 298.15 К; **Б** — растворимость  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при 298.15 К и 100 кПа (красная линия — расчёт, синие круги — эксперимент).

Затем были получены растворимости в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ) при 298.15 К ( $\text{Me} = \text{Zn}$  на рис. 1б), и получены недостающие данные VLE. Эти данные не описываются только двойными параметрами, поэтому была проведена оптимизация тройных параметров.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-00039.*

#### Литература

1. Binnemans K., Jones P.T. Methanesulfonic Acid (MSA) in Hydrometallurgy // J. Sustain. Metall. 2022.
2. Belova E.V. et al. Solid-liquid phase equilibrium in the water–Zn(II) methanesulfonate and water–Cu(II) methanesulfonate systems // Thermochim. Acta. 2018. Vol. 668. P. 46 – 57.





## Сорбция полярных жидкостей порошками и мембранами на основе оксида графита

Каплин А.В.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [alex1997kaplin@mail.ru](mailto:alex1997kaplin@mail.ru)

Оксид графита (GO) — трехмерный материал, получающийся окислением графита в кислой среде. Кислородосодержащие группы в структуре оксида графита (карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные, карбонильные), придающие гидрофильность оксиду графита, позволяют проводить сорбцию в межплоскостное пространство оксида графита полярных молекул, например, ацетонитрила, воды, метанола и др. В настоящее время выделяют два основных способа синтеза оксида графита — по методу Броди (B-GO) и по методу Хаммерса (H-GO). На основе оксида графита можно получать мембраны, способные удерживать газы, в том числе и гелий, селективно сорбировать, разделять и очищать многие полярные жидкости. Цель данной работы — сравнительное исследование сорбционных свойств порошков и мембран на основе оксида графита с различными химическими предисториями — H-GO и B-GO. Образцы порошков и мембран синтезированы и затем охарактеризованы методами РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии.

Получены значения сорбции для ацетонитрила, воды, октанола-1 и пиридина порошками и мембранами (H-GO, B-GO) при прямом контакте с жидкой фазой (метод ДСК,  $T_{пл}$ ) и при сорбции через газовую фазу (изопиестический метод,  $T = 298$  К). Показаны различия в физико-химических свойствах порошков и мембран H-GO и B-GO. Незначительные модификации методик синтеза не меняют сорбционных свойств порошков и мембран.

Сравнительные измерения показали, что при комнатной температуре сорбция полярных жидкостей в мембраны меньше, чем в порошки. Разница в величинах сорбции не зависит от химической предистории образцов и от способа подачи сорбента (через газовую фазу или при прямом контакте). При понижении температуры сорбции в порошки и мембраны становятся одинаковыми (пиридин, ацетонитрил). Вода обладает аномальными сорбционными свойствами и одинаково сорбируется порошками и мембранами оксида графита. В работе впервые получена мембрана B-GO, которая не сорбирует ацетонитрил. Результаты работы показывают возможность очистки воды от примесей полярных жидкостей с помощью мембран на основе оксида графита.

Таблица 1. Сорбция (г/г) воды и полярных жидкостей порошками и мембранами GO.

Образец	$T = 298$ К	$T = 232$ К	$T = 298$ К	$T = 229$ К	$T = 298$ К
	$C_5H_5N$	$C_5H_5N$	$CH_3CN$	$CH_3CN$	$H_2O$
Порошок H-GO	$0.25 \pm 0.03$	$0.56 \pm 0.07$	$0.36 \pm 0.03$	$0.47 \pm 0.08$	$0.39 \pm 0.02$
Мембрана H-GO	$0.11 \pm 0.03$	$0.61 \pm 0.6$	$0.16 \pm 0.03$	$0.48 \pm 0.07$	$0.39 \pm 0.03$

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00544).





**Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе  
ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат  
празеодима**

**Каплина М.Д.**

*Студентка, 4 курс бакалавриата*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [maria.kaplina@student.msu.ru](mailto:maria.kaplina@student.msu.ru)*

Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) — часто используется для разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) методом жидкостной экстракции. Для снижения вязкости Д2ЭГФК применяют различные органические разбавители. РЗЭ в процессе экстракции переходят в органическую фазу в виде комплексных соединений ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов ( $[\text{Ln}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{LnA}_3$ ). Термодинамическая модель подобных многокомпонентных экстракционных систем позволит оптимизировать процесс экстракции. Необходимым шагом к созданию такой модели является наличие согласованных экспериментальных термодинамических данных. В литературе наименее исследованы свойства органических фаз, состоящих из Д2ЭГФК,  $\text{LnA}_3$  и разбавителя. Данные о фазовых равновесиях в системах  $\text{LnA}_3$  – Д2ЭГФК – *o*-ксилол ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) при 298 К представлены в работе [1]. В работе [2] опубликованы параметры модели UNIQUAC для системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол –  $\text{LaA}_3$  ( $\text{LuA}_3$ ). Представляет интерес информация о фазовых равновесиях жидкость – твердое в системах, образованных Д2ЭГФК,  $\text{LnA}_3$  и разбавителем; ограниченная растворимость  $\text{LnA}_3$  может приводить к выпадению твердых ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов в осадок.

Цель настоящей работы — получение набора экспериментальных данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат праеодима.

В ходе работы измерено давление насыщенного пара *o*-ксилола над растворами системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол –  $\text{PrA}_3$  при 298.15, 303.15 и 308.15 К статическим методом. Перед началом измерений все растворы дегазировали в течение 8 ч. В ходе дегазации содержание *o*-ксилола в системе изменялось, поэтому конечный состав раствора уточняли, используя предварительно полученные зависимости плотности раствора от концентрации. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны парциальные термодинамические функции *o*-ксилола в системе  $\text{PrA}_3$  – *o*-ксилол – Д2ЭГФК. Показано, что растворы системы не являются идеальными, коэффициенты активности отличны от единицы. Температурно-концентрационные зависимости коэффициентов активности *o*-ксилола в исследуемых тройных системах описаны термодинамической моделью UNIQUAC с учетом образования в растворе димеров Д2ЭГФК.

Определение границы гомогенности органической фазы проводили при 298.15 К. Готовили смеси из точных навесок  $\text{PrA}_3$ , *o*-ксилола и Д2ЭГФК, которые выдерживали до достижения равновесия с постоянным перемешиванием. Содержание РЗЭ в насыщенном органическом растворе находили с использованием многоступенчатой реэкстракции лантаноида в водный раствор с последующим использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Состав растворов уточняли, используя зависимости плотности раствора от состава.

### **Литература**

1. Курдакова С.В. Термодинамические свойства и устойчивость органической фазы в экстракционных системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная кислота – нитрат неодима (самария, европия, гадолиния): дис. канд. хим. наук// Москва, 2018.
2. Каплина М.Д. и др. Термодинамические свойства растворов ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – *o*-ксилол // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 12. С. 1759 – 1765.



## Комплексы криптана[2.2.2] с $Ni^{2+}$ : структура и константы устойчивости

Католикова А.С., Погодина Е.И.

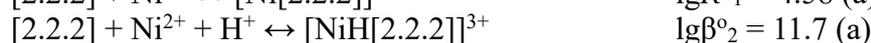
Студентка, 2 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: [katolikova17@mail.ru](mailto:katolikova17@mail.ru)

Криптан[2.2.2] — объёмный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода ( $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$ ).

В работе потенциометрическим (а) и спектрофотометрическим (б) методами при  $T = 298\text{ K}$  и ионной силе  $\mu \rightarrow 0$  определены константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе:



Структура криптаных комплексов никеля(II) установлена посредством квантово-химических расчетов *in vacuo*. Образование частиц  $[Ni[2.2.2]]^{2+}$  и  $[NiH[2.2.2]]^{3+}$  сопровождается вхождением катионов в полость криптана[2.2.2] (рис. 1). Для биядерного комплекса никеля(II) предпочтительной оказалась структура, при которой один ион никеля(II) размещается внутри полости макроцикла, второй находится вне полости.

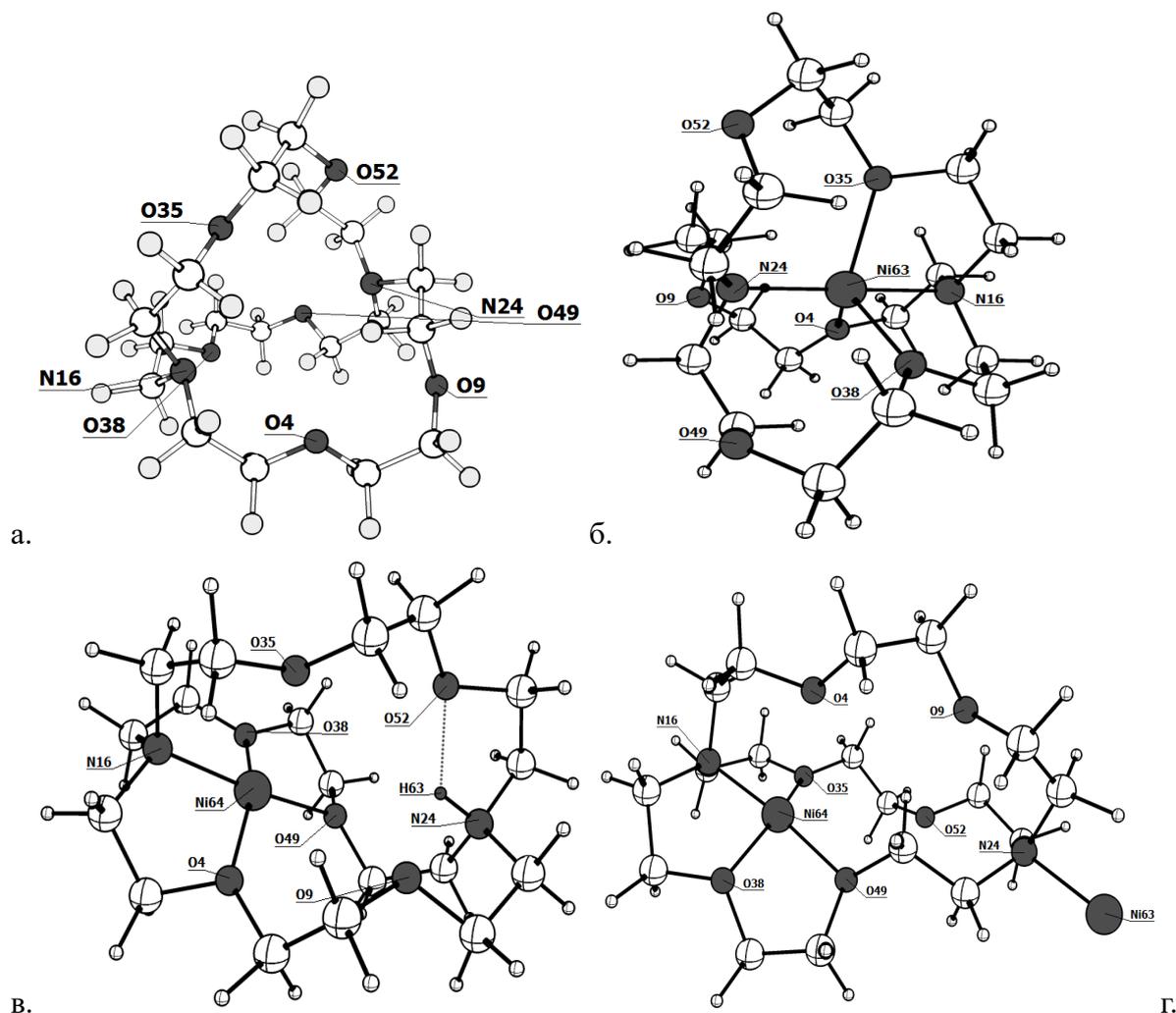


Рис. 1. Оптимизированные геометрические модели *in vacuo* (а) свободного криптана[2.2.2], (б)  $[Ni[2.2.2]]^{2+}$ , (в)  $[NiH[2.2.2]]^{3+}$ , (г)  $[Ni_2[2.2.2]]^{4+}$



**Изучение механизма и кинетики  
термоиницируемой циклотримеризации арилцианатов**  
**Качмаржик А.Д.**

Студент, 5 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

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

Термоиницируемая полициклотримеризация арилцианатов приводит к образованию политриазинов — полимеров, обладающих высокой термической и механической прочностью, а также низкой диэлектрической проницаемостью. Благодаря сочетанию этих свойств, они получили широкое распространение в электронной и аэрокосмической промышленности.

Несмотря на большое количество работ, посвященных полимеризации арилцианатов, механизм данной реакции изучен достаточно слабо. Известно, что в присутствии фенолов, выступающих в качестве катализаторов, циклотримеризация арилцианатов протекает с промежуточным образованием имидокарбоната [1]. Что касается механизма некаталитической циклотримеризации, то он остается скорее постулируемым, чем экспериментально определенным [2].

В ходе нашей работы был изучен состав реакционной смеси с помощью хроматографических методов анализа (аналитическая и препаративная ВЭЖХ). В результате был обнаружен и выделен ациклический интермедиат реакции, структура которого была установлена методом РСА. Также были исследованы пути трансформации данного интермедиата в ходе термоиницируемой циклотримеризации и предложен возможный механизм реакции. Полученные данные были сопоставлены с данными по кинетике циклотримеризации, что позволило нам установить скорость-лимитирующие стадии процесса. Итоговая кинетическая схема процесса включает в себя два параллельных реакционных канала, отличающихся природой связей, разрываемых на скорость-лимитирующих стадиях (C–O и N–H/O–H). На основании данной кинетической схемы было предложено описание кинетики процесса (Рис. 1).

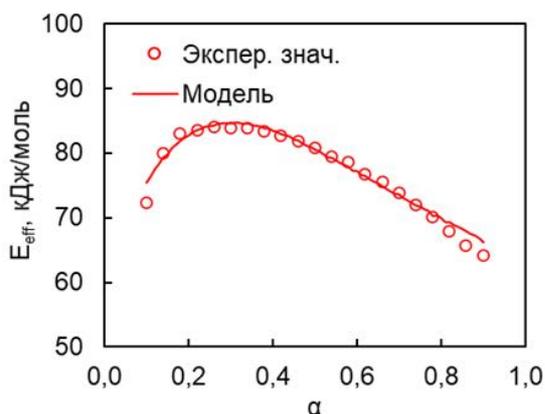


Рис. 1. Сопоставление экспериментально полученных с помощью ДСК и теоретически рассчитанных в рамках предложенной модели значений эффективной энергии активации циклотримеризации 4-бифенилцианата.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00643.

### Литература

- Galukhin A., Nosov R., Taimova G., Shulyatiev A., Nikolaev I., Islamov D., Vyazovkin S. Mechanistic and kinetic insights into phenol-catalyzed cyclotrimerization of cyanate ester // *Thermochemica Acta*. 2022. P. 179382.
- Galukhin A., Vyazovkin S. Cyanate Ester Polymerization: Overview of Mechanistic and Kinetic Aspects // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2022. P. 2200384.





## Криогенная адсорбция водорода на металл-органическом координационном полимере MOF-5

Кравченко В.Д., Никифоров А.И.

Студент, 2 курс специалитета

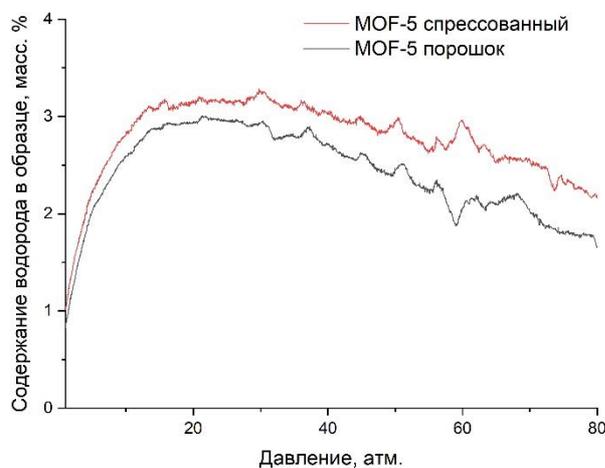
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [valerkrav04@mail.ru](mailto:valerkrav04@mail.ru)

Водородная энергетика в последнее время становится всё более востребованной отраслью промышленности, и одной из самых актуальных задач в этой области является хранение водорода. Перспективной технологией хранения  $H_2$  является его адсорбция на высокопористых соединениях, например, металл-органических координационных полимерах (МОКП). В задачи данной работы входили синтез МОКП со структурой MOF-5 и изучение процесса его активации (удаление растворителя). Адсорбционная ёмкость синтезируемых материалов по  $H_2$  была исследована в различных режимах при температурах 25 и  $-196$  °С.

В ходе данной работы методом сольвотермального синтеза была получена серия образцов MOF-5, которые впоследствии подвергали фракционированию. Синтез материалов проводили при комнатной температуре в растворе с соотношением реагентов  $Zn(CH_3COO)_2$  : ТК (терефталевая кислота) : ДМФА (диметилформамид), равным 2.57 : 1 : 161.6 [1]. Твёрдый продукт из раствора выделяли центрифугированием. Активацию полученных образцов проводили путём их троекратной промывки в  $CHCl_3$  с последующей термообработкой. Структурные и текстурные свойства материалов были изучены с помощью методов РФА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, СЭМ и ИК-спектроскопии.

В ходе работы было установлено, что 3-х кратный обмен находящегося в порах MOF-5 ДМФА на хлороформ с последующей термообработкой при 150 °С является оптимальным и позволяет добиться максимальной экспериментально достижимой



удельной площади поверхности, равной 2700  $m^2/g$  по БЭТ, близкой к литературным данным [1]. В ходе экспериментов по криоадсорбции водорода на полученных образцах удалось добиться показателей адсорбционной ёмкости в 3.3 масс.%  $H_2$  при давлении 29 атм. (Рис. 1). При больших давлениях адсорбент так же показывают свою эффективность. Следовательно, использование МОКП для запасаания  $H_2$  является эффективным способом повышения ёмкости различных сосудов для его хранения.

Рис. 1. Зависимость адсорбционной ёмкости MOF-5 по  $H_2$  в масс.% от давления  $H_2$  над образцом.

Синтез образцов выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 21-43-04406. Физико-химические исследования выполнены в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».

### Литература

1. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 // Tetrahedron. 2008. Vol. 64, № 36. P. 8553–8557.





## Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах фосфат калия – фосфат натрия – вода

Ло Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: [vladimirlo517@gmail.com](mailto:vladimirlo517@gmail.com)

Различные химические и биохимические процессы требуют знания свойств водных растворов, в том числе и систем, содержащих фосфаты щелочных металлов [1]. Свойства водных фосфатных растворов необходимы при поиске новых составов теплоаккумулирующих материалов [2], при разработке методов утилизации ядерных отходов [3]. Для оптимизации условий подобных процессов используют термодинамическое моделирование. Для построения термодинамических моделей требуются надежные согласованные экспериментальные данные.

Фазовые равновесия жидкость – твердое в бинарных системах фосфат натрия (калия) – вода исследованы в широком температурном интервале. В литературе практически отсутствуют данные о фазовых равновесиях в системе  $K_3PO_4-Na_3PO_4-H_2O$ . Представлено только положение точки сонасыщения [3]. Представленные в литературе данные об активности воды в системе  $K_3PO_4-Na_3PO_4-H_2O$  и ее подсистемах либо отсутствуют, либо не согласуются между собой и требуют проверки.

Цель настоящей работы — получение набора экспериментальных данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе фосфат калия – фосфат натрия – вода.

Фазовые равновесия в системе  $K_3PO_4-Na_3PO_4-H_2O$  исследовали при 298.15 и 308.15 К методом изотермического растворения. Составы твердых фаз определяли методом влажных остатков. Точные навески воды, фосфатов калия и натрия выдерживали не менее 14 дней при постоянном перемешивании до установления равновесия. Концентрации компонентов в равновесных фазах устанавливали методами фотометрии пламени и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

В ходе работы измерено давление насыщенного пара воды над растворами  $K_3PO_4-Na_3PO_4-H_2O$  в диапазоне температур 298.15–308.15 К статическим методом и найдена активность  $H_2O$  при 323 К методом точки росы. После измерения исследуемых растворов составы уточняли методами фотометрии пламени, ИСП-АЭС.

Полученные в данной работе результаты в дальнейшем могут быть использованы в термодинамическом моделировании.

### Литература

1. Mertz, E. L.; Leikin, S. Interactions of Inorganic Phosphate and Sulfate Anions with Collagen. *Biochemistry*. 2004. 43. 14901–1491.
2. L.F. Cabeza, et al. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. 15. 1675.
- T. Schrage, A.G. Muñoz, H.C. Moog, *J. Chem. Thermodynamics*. 2014. 80. 172.





## Синтез и строение $C_{70}(CF_3)H$ — перспективного фотокатализатора восстановления молекулярного кислорода

Мазуров С.С.

Студент, 1 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: [mazurovss@my.msu.ru](mailto:mazurovss@my.msu.ru)

Одним из важнейших направлений науки являются исследования в области «зеленых» источников энергии, множество современных работ посвящено топливным элементам. Несмотря на очевидные успехи, существует ряд проблем, среди которых можно выделить относительно невысокую скорость реакции восстановления молекулярного кислорода. Приемлемых скоростей реакции можно достичь при использовании катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы. В последние годы ведется активная научно-исследовательская работа, направленная на поиск альтернативных каталитических систем, в частности, на основе металл-несодержащих органических молекул, что позволило бы снизить стоимость изготовления топливных элементов.

В литературе [1] есть несколько примеров производных фуллеренов, которые выступают катализаторами восстановления молекулярного кислорода. Основная идея данной работы заключается в применении водородсодержащих производных фуллеренов в электрокаталитическом цикле, включающем (1) генерацию моноанион-радикалов, (2) восстановление молекулярного кислорода с образованием анионов фуллеренов и (3) протонированием анионов в исходный фуллерен. В недавней работе [2] на примере фуллерена  $C_{60}$  был разработан одностадийный региоселективный синтез смешанного производного  $C_{60}(CF_3)H$ . Для фуллерена  $C_{70}$  была показана лишь принципиальная возможность протекания реакции с образованием изомерной смеси продуктов  $C_{70}(CF_3)H$ , строение которых было предположено на основании данных спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах.

В данной работе изомерные смешанные производные  $C_{70}(CF_3)H$  были синтезированы термолизом трифторацетата цезия по оптимизированной методике, позволившей увеличить выход целевых продуктов. Мониторинг протекания реакции проводили методом ВЭЖХ-МС. Индивидуальные изомеры  $C_{70}(CF_3)H$  были выделены и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{19}F$ , поглощения в УФ и видимом диапазоне. Строение одного из изомеров однозначно определено методом РСА благодаря сокристаллизации с октаэтилпорфирином никеля(II), который затормаживает вращение фуллереновой молекулы в кристалле.

Образование смеси изомеров  $C_{70}(CF_3)H$  является следствием понижения симметрии молекулы  $C_{70}$  по сравнению с  $C_{60}$ . Так, теоретически возможно образование пяти изомеров интермедиатов  $C_{70}(CF_3)^-$ . Привлечение квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (PBE/TZ2p) позволило объяснить региоселективность образования продуктов реакции установленного строения.

### Литература

- 1.R.M.Giron, Juan Marco-Martinez, Sebastiano Bellani, Alberto Insuasty, Hansel Comas Rojas, Gabriele Tullii, Maria Rosa Antognazza, Salvatore Filippone, Nazario Martin. J. Mater. Chem. A 4 (2016) 14284.
- 2.Alexey V. Rybalchenko, Tatiana V. Magdesieva, Victor A. Brotsman, Nikita M. Belov, Vitali Yu. Markov, Ilya N. Ioffe, Adrian Ruff, Paul Schuler, Bernd Speiser, Jürgen Heinze, Lev N. Sidorov, Alexey A. Goryunkov, The first representative of a new family of the bridgehead-modified difluoromethylenated homofullerenes: electrochemical properties and synthetic availability // Electrochimica Acta – 2015 – Vol.174, P. 143–154.





**Количественное определение ориентационной упорядоченности мембран из оксида графита методом спинового зонда**  
**Матвеев М.В.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [matveev2002@yandex.ru](mailto:matveev2002@yandex.ru)*

Оксид графита — слоистый материал, состоящий из графеновых слоев, несущих кислородсодержащие группы. Мембраны из оксида графита проявляют избирательную проницаемость для жидкостей и газов. Одним из факторов, определяющих проницаемость, является ориентационная упорядоченность графеновых слоев. На настоящий момент единственной экспериментальной методикой, позволяющей количественно характеризовать упорядоченность слоев в мембранах из оксида графита, является метод спинового зонда. Данный подход основан на сорбции стабильных парамагнитных молекул на внутреннюю поверхность мембраны, при этом упорядоченность зонда отражает упорядоченность слоев. Наиболее перспективными зондами являются стабильные нитроксильные радикалы.

Оксид графита имеет собственный сигнал ЭПР, который перекрывается с центральной частью сигнала нитроксильных радикалов, что значительно усложняет анализ спектров и установление ориентационной упорядоченности спиновых зондов. В ходе настоящей работы был предложен оригинальный подход, значительно улучшающий качество описания угловой зависимости спектров ЭПР. Методика основана на варьировании вкладов различных компонент спектра в суммарную невязку — разницу между экспериментальным и теоретически рассчитанным спектром.

Одним из нерешенных вопросов являлась равномерность распределения парамагнитных молекул в объеме мембраны. В настоящей работе механическим расслоением мембраны с сорбированным зондом ТЕМРОЛ с последующей регистрацией угловых зависимостей спектров ЭПР отдельных фрагментов показано равномерное распределение нитроксильных радикалов по глубине мембраны. Установлено, что упорядоченность фрагментов, прилежащих к фильтру во время получения мембраны, а также центральных и внешних фрагментов, различается незначительно.

Нитроксильные зонды различной структуры обладают разной чувствительностью к упорядоченности окисленных графеновых слоев. Установлено, что зонды, содержащие жесткие ароматические фрагменты, лучше отражают упорядоченность мембран. Увеличение размера ароматического фрагмента не приводит к значительному увеличению чувствительности.

Известно, что окисленные графеновые слои в мембранах из оксида графита упакованы в ламели. Первые попытки численного определения ориентационных параметров порядка ламелей путем анализа микрофотографий СЭМ показали, что упорядоченность ламелей значительно превышает упорядоченность спиновых зондов. Таким образом, ориентационные параметры порядка, полученные методом спинового зонда, по-видимому, отражают особенности упаковки окисленных графеновых слоев на молекулярном уровне.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-73-001246. Автор благодарен Градову О.В. и Ткачеву Н.А. (ФИЦ ХФ РАН) за разработку программы машинного обучения для анализа микрофотографий СЭМ.*



## Исследование формирования твердой силикатной матрицы гидрогеля на основе ТГЭОС при помощи флуоресцентной метки 4-DASPI и сопоставление полученных данных с данными МУРР и ЭПР

Медведева А.А., Кошкин А.В.

Аспирантка, 4 год обучения

“Центр фотохимии”, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

E-mail: Medvedeva.mipt@gmail.com

Исследование силикатных гелей представляет интерес, поскольку на их основе создаются новые функциональные материалы. Особенностью материалов на основе силикатных гелей является неоднородность среды, которая сказывается на свойствах молекул, внесенных в твердую силикатную матрицу, и в итоге на свойствах конечного материала.

Для того, чтобы контролировать окружение функциональных молекул, требуется знать о процессах построения силикатной матрицы. Более точную информацию об окружении на молекулярном уровне могут дать такие флуоресцентные зонды, как молекулярные роторы [1]. В данной работе в качестве флуоресцентного зонда процесса золь-гель синтеза использовался 4-DASPI, который является молекулярным ротором и обладает рядом необходимых свойств для исследования: увеличение квантового выхода при увеличении вязкости среды и обратный сольватохромизм [2].

В раствор красителя в воде 2.5 мл был добавлен водорастворимый прекурсор ТГЭОС [3] в количестве 0.5 мл. Итоговая концентрация 4-DASPI в смеси 3 мл составила  $c=1.4 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Были получены: кинетическая кривая изменения интенсивности флуоресценции 4-DASPI в процессе золь-гель синтеза, спектры поглощения и флуоресценции 4-DASPI в процессе золь-гель синтеза. Полученные данные сопоставлены с данными МУРР и ЭПР.

В результате исследования предложен метод исследования процесса золь-гель синтеза при помощи флуоресцентного зонда 4-DASPI и модель формирования твердой силикатной матрицы в присутствии 4-DASPI.

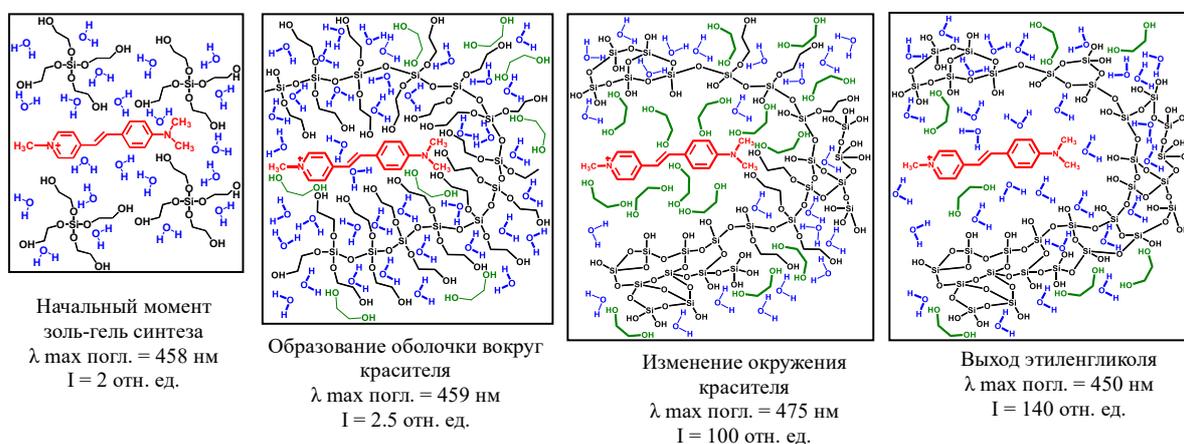


Рис.1. Модель формирования твердой силикатной матрицы в присутствии 4-DASPI.

Красным выделен 4-DASPI, синим — вода, зеленым — этиленгликоль, черным — силикатная матрица

### Литература

- Haidekker M.A., Theodorakis E.A. Molecular rotors - Fluorescent biosensors for viscosity and flow // *Org. Biomol. Chem.* 2007. Vol. 5, № 11. P. 1669–1678.
- Panigrahi M., Patel S., Mishra B.K. Solvatochromism of some hemicyanines // *J. Mol. Liq. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 177. P. 335–342.
- Shchipunov Y.A. et al. A new precursor for the immobilization of enzymes inside sol-gel derived hybrid silica nanocomposites containing polysaccharides // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 2004. Vol. 58, № 1. P. 25–38.



## Особенности циклизации дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин в условиях ограничений кристаллической решетки

*Миргазиева Э.Р.*

*Студентка, 3 курс специалитета*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail: [mirgazieva02@mail.ru](mailto:mirgazieva02@mail.ru)*

В настоящее время установлено, что в результате самоорганизации линейные дипептиды могут формировать разнообразные наноструктуры, обладающие низкой токсичностью и биосовместимостью. Популярным методом получения наноструктур на основе олигопептидов является их термическая обработка. Вместе с тем следует отметить, что при нагревании дипептидов возможно протекание химических реакций с образованием других соединений, обладающих иными свойствами. Поэтому для корректного применения термической обработки в таких системах необходима информация о критических температурах, выше которых процессы самоорганизации дипептидов переходят в химическую реакцию и самоорганизацию ее продуктов. Интерес к изучению таких реакций обусловлен тем фактом, что продуктами могут быть циклические дипептиды, представляющие интерес для медицины, пищевой промышленности и различных технологий. Таким образом, изучение термических свойств дипептидов позволит разработать новые, экономически выгодные методы синтеза производных дикетопиперазинов, обладающих важными прикладными свойствами.

В настоящей работе впервые были изучены реакции циклизации дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин в твердой фазе при нагревании. Были определены температуры начала реакций. В рамках неизотермической кинетики был проведен расчет кинетических параметров данных реакций, включая энергию активации, множитель Аррениуса, определены кинетические модели, описывающие эти реакции.

Структуры продуктов твердофазных реакций были доказаны рядом физических и физико-химических методов: ИК- и ЯМР- спектроскопии, МАЛДИ-масс-спектрометрии и кругового дихроизма.

Различия способности к самосборке линейных и циклических дипептидов были показаны методом АСМ.

*Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020.*





**Исследование изменения химического сродства  
в ходе реакции этерификации/гидролиза бутилацетата**

*Мисиков Г.Х., Володина Н.Ю., Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М.*

*Студент, 2 год обучения магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st062450@student.spbu.ru](mailto:st062450@student.spbu.ru)*

Предметом настоящей работы является поиск термодинамико-кинетических закономерностей поведения сложных реагирующих систем, в том числе в гетерогенной среде при расслаивании реакционной смеси. Выбор системы с реакциями синтеза/гидролиза бутилацетата в качестве основного объекта исследования связан с имеющимися данными о других термодинамических свойствах [1] и практической значимостью системы. В частности, бутилацетат применяется в лакокрасочной промышленности и при производстве биодизельного топлива.

В работе представлены результаты изучения изменения химического сродства в ходе реакции, протекающей в эквимольной смеси уксусной кислоты и бутанола при 323.15 К (Рис. 1). Для определения термодинамических свойств (активностей, сродства) исследовались фазовые равновесия: жидкость – пар и жидкость – жидкость.

Равновесие жидкость – пар для составов исследовали на эбулиометре циркуляционного типа с возможностью отбора паровой фазы. Изучение равновесия жидкость – жидкость проводили методами газовой хроматографии и изотермического титрования. Данные сравнивали с литературными [1] и рассчитанными по модели UNIFAC.

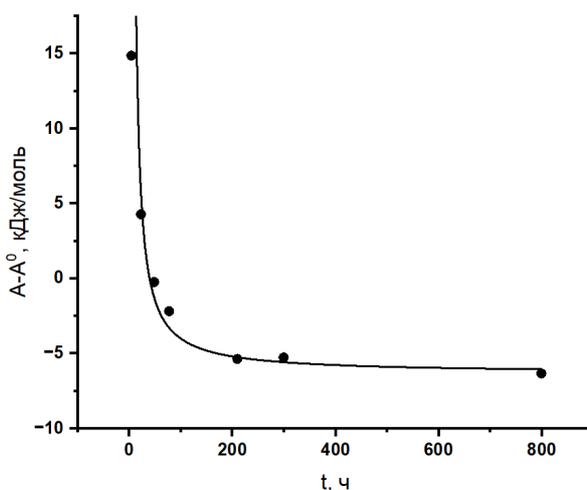


Рис. 1. Зависимость переменной части химического сродства ( $A-A^0$ ) от времени ( $t$ )

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00038). Авторы благодарны ресурсному центру СПбГУ «Методы анализа состава вещества» за помощь в проведении исследования.*

#### **Литература**

1. Smirnov A., Sadaeva K., Podryadova K., Toikka M. Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water at 318.15 K and atmospheric pressure // Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 493. P. 102 – 108.



**Система ПАВ – полимер – вода:  
агрегативные, термодинамические, структурные и реологические свойства**

**Михайлов И.Е., Иванов П.В.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st087328@student.spbu.ru](mailto:st087328@student.spbu.ru)*

Водно-полимерные жидкие растворы сурфактантов обладают рядом физико-химических и реологических особенностей, делающих их эффективной стабилизирующей средой для суспензии нанотрубок за счёт образования мицелл на гидрофобной поверхности наноуглерода. Подобные системы являются перспективными нелинейно-оптическими ограничителями лазерного излучения. Их недостатком, однако, является уязвимость к просветлению материала (бличингу) в результате импульсно-периодического режима облучения лазером. Повышения резистентности к бличингу добиваются контролем структуры и вязкости системы за счёт варьирования содержания полимера [1].

Основной темой исследования является сравнительный анализ агрегативных и термодинамических характеристик додецилбензолсульфоната натрия (SDBS) и дезоксихолата натрия (SDOC) — анионных ПАВ с разной молекулярной архитектурой — в водно-полимерных (1 % поливинилового спирта) растворах.

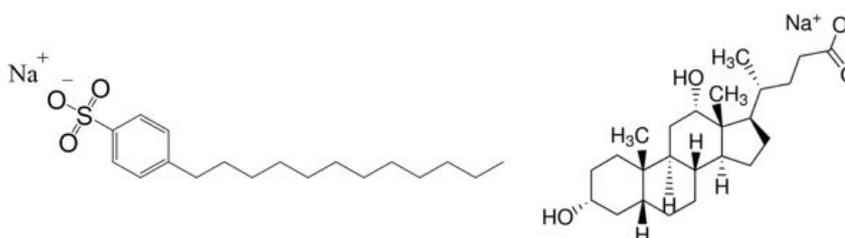


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых ПАВ: SDBS (слева) и SDOC (справа)

Методами тензиометрии, вискозиметрии и кондуктометрии получены политермические данные относительно критического мицеллообразования ПАВ, а также факта образования комплексов «полимер – ПАВ». На основе псевдофазной модели и приближения Нагараджана [2] оценены термодинамические функции мицеллообразования ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ). Методами динамического светорассеяния получена информация о размерах мицелл сурфактантов, полимерных клубков и сурфактанто-полимерных агломератов. Сделан вывод о различии вкладов гидрофобного эффекта и образования водородных связей между неводными компонентами систем в характеристики агрегации в случаях SDBS и SDOC. С помощью спектров оптической абсорбции в суспензиях одностенных углеродных нанотрубок, стабилизированных исследуемыми ПАВ в водно-полимерной матрице, на временном масштабе 4 месяца показана их темпоральная устойчивость и проведено сравнение ПАВ в отношении эффективности разделения нанотрубок.

#### Литература

1. A. Yu. Vlasov, A. V. Venediktova, P. V. Ivanov, A. L. Nikolaeva, Yu. A. Anufrikov, V. Yu. Venediktov. Aggregative Characteristics of Nanocarbon and of a Stabilizing Surfactant in the Aqueous-Polymer Matrix versus Optical Power Limiting Performance // *Physica Status Solidi*. 2019, 1900320.
2. R. Nagarajan, E. Ruckenstein. Theory of Surfactant Self-Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach // *Langmuir*. 1991, V. 7, №12, p. 2934 – 2969.

**Фотокаталитические свойства модифицированных g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> гетероструктур****Музипов З.М., Нуриахметов Б.Д., Сагдеев Д.О.**

Студент, 1 год обучения магистратуры

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, РоссияE-mail: [mr.zuzu1011@mail.ru](mailto:mr.zuzu1011@mail.ru)

В последнее время возрос интерес к фотокатализаторам на основе нитрида углерода с графитоподобной структурой (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Данные фотокатализаторы являются перспективными для разложения различных органических загрязнителей и расщепления воды с целью получения водорода под действием видимого (солнечного) света [1]. Для увеличения их активности проводят модификацию структуры. Один из таких способов — создание гетероструктур (гибридов) с другими полупроводниками. Это способствует более эффективному пространственному разделению зарядов: электроны будут накапливаться у одного полупроводника, а дырки у другого, и тем самым возрастает их время жизни и вероятность взаимодействия с окружающими молекулами [2].

В рамках данного исследования нами были получены фотокатализаторы g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> путем высокотемпературной обработки меламина и гетероструктуры состава CdZnS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с использованием ацетатов соответствующих металлов и тиомочевины в качестве источника серы.

Фотокаталитические свойства исследованы спектрофотометрическим методом на примере разложения родамина С при облучении светом с длиной волны 450 нм ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Установлено, что в сравнении с контрольным образцом, скорость разложения родамина С в присутствии гетероструктур значительно возрастает (рис. 1А).

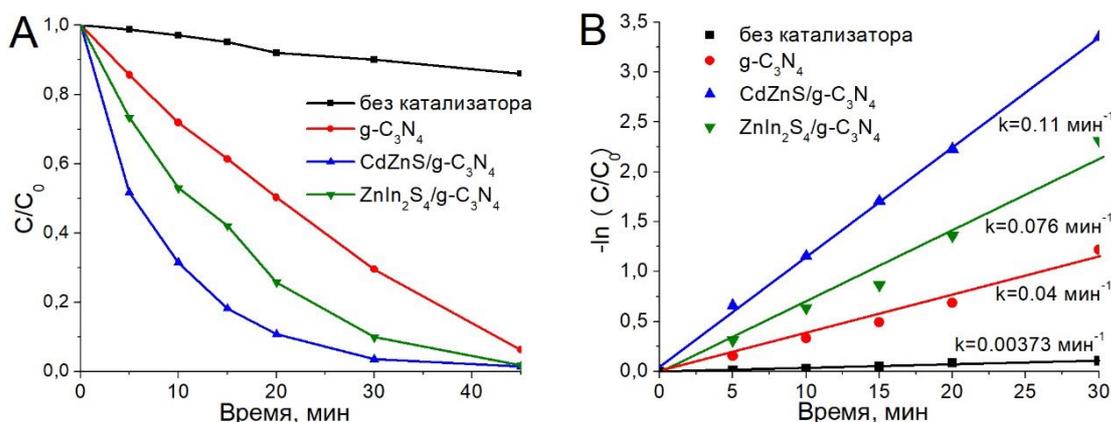


Рис. 1. А Кинетические кривые разложения родамина С для разных гетероструктур; В Зависимость  $-\ln(C/C_0) = f(t)$  реакции разложения родамина С

Принимая во внимание, что реакции фотоокисления относятся к реакциям первого порядка, мы рассчитали константы скорости реакций (рис. 1В). Показано, что в присутствии g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> скорость фоторазложения красителя возрастает в 10 раз. Модификация состава приводит к дополнительному двухкратному (ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и трехкратному (CdZnS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) повышению скорости разложения родамина С.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 20-73-10091).

**Литература**

1. Wen J, Xie J, Chen X., Li X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts // Applied surface science. 2017. Т. 391. С. 72 – 123.
2. Сагдеев Д. О., Шамилов Р. Р., Галяметдинов Ю. Г. Фотокаталитические свойства коллоидных квантовых точек Mn: CdS, стабилизированных меркаптоуксусной кислотой // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88. №. 3. С. 419 – 425.

## Термодинамика испарения гомологических рядов линейных алкилбензоатов и фенонов

Нотфуллин А.А., Болматенков Д.Н., Ягофаров М.И., Соломонов Б.Н.

Студент, 4 курс специалитета

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [notfullinair@gmail.com](mailto:notfullinair@gmail.com)

n-Алкилбензоаты и n-алкилфеноны широко используются в пищевой и аграрной промышленности, фармацевтике и парфюмерии. Однако термодинамика испарения этих соединений, играющая важную роль в процессах их разделения и очистки, практически не изучена. Данная проблема характерна для всех малолетучих органических соединений и связана с большими затратами времени и усилий и с необходимостью наличия мощной приборной базы. Грамотное сочетание расчётных подходов, набирающих популярность в последние годы вследствие ускоренного роста числа органических соединений, и небольшого числа экспериментальных данных может существенно снизить затраты на экспериментальное изучение структурно близких соединений и обеспечить прецизионное предсказание их термодинамических характеристик.

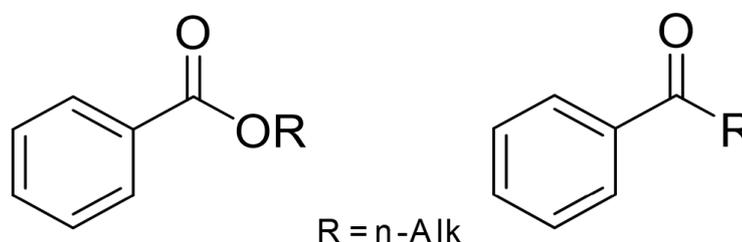


Рис. 1. Общие формулы гомологических рядов n-алкилбензоатов (слева) и n-алкилфенонов (справа)

В данной работе был предложен подход для описания термодинамики испарения гомологических рядов n-алкилбензоатов и n-алкилфенонов. Экспериментальные данные по давлению пара и энтальпиям испарения, имеющиеся в литературе в основном для более коротких представителей рядов, были дополнены собственными измерениями давления пара длинноцепочечных гомологов методами транспирации и термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии [1,2,3]. Согласованность экспериментальных данных при 298.15 К внутри каждой гомологической серии была проанализирована с использованием расчётных схем [4]. В результате анализа были получены зависимости ключевых параметров испарения внутри гомологической серии от длины цепи углеводородного радикала, позволяющие с высокой точностью прогнозировать температуры кипения, энтальпии испарения и давления пара любого представителя серии в широком интервале температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ № 21-73-00006.

### Литература

1. Buzyurov A. V. et al. Application of the Flash DSC 1 and 2+ for vapor pressure determination above solids and liquids // *Thermochim Acta*. 2021. Vol. 706. P. 179067.
2. Notfullin A. A. et al. Vaporization thermodynamics of normal alkyl benzoates // *J Therm Anal Calorim*. 2022. Vol. 147. P. 14631 – 14647.
3. Bolmatenkov D. N. et al. Vaporization thermodynamics of normal alkyl phenones // *J Mol Liq*. 2023. Vol. 370. P. 121000.
4. Bolmatenkov D. N. et al. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure // *Fluid Phase Equilib*. 2022. Vol. 554. P. 113303.

## Модели машинного обучения для прогнозирования физико-химических свойств глубоких эвтектических растворителей

Одегова В.С., Лавриненко А.К.

Студентка, 1 год обучения магистратуры

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [odegova.vs@gmail.com](mailto:odegova.vs@gmail.com)

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляют собой двух- или трехкомпонентные смеси, которые имеют пониженную температуру плавления по сравнению с исходными веществами [1]. Чаще всего ГЭР состоят из природных компонентов, поэтому они биodeградируемы, а их эффективность экстракции сопоставима с известными органическими растворителями. Поэтому ГЭР рассматриваются как перспективные вещества для применения в различных областях химии, фармацевтики, металлургии, нефтяной и пищевой промышленности [1]. Из-за большого количества индивидуальных компонентов и их сочетаний выбор смеси с оптимальными свойствами для конкретной задачи эмпирическим путем очень долог и часто не приводит к оптимальному результату [2]. В своей работе мы предлагаем использование методов машинного обучения (МО) для прогнозирования физико-химических свойств ГЭР.

В литературе существуют примеры предсказания некоторых физико-химических свойства ГЭР, однако они применимы только для узкого круга бинарных ГЭР с определенной структурой [2]. В данной работе мы предсказывали плотность, так как она является ключевым технологическим параметром, а также влияет на эффективность экстракции [2]. Была собрана уникальная база данных по плотностям ГЭР, содержащая 4000 двух- и трехкомпонентных систем различных типов, классифицируемых по структуре исходных веществ [1] (рис. 1А). Из-за несбалансированности базы данных относительно некоторых типов ГЭР (рис. 1А) при разработке модели были использованы веса, для повышения важности малочисленных типов.

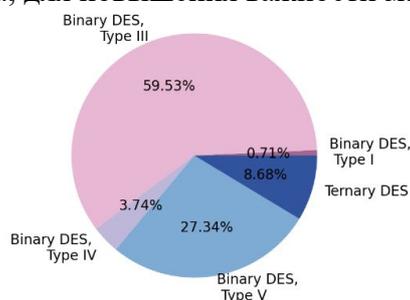


Рис. 1А. Диаграмма распределения ГЭР с различной структурой в собранной базе данных

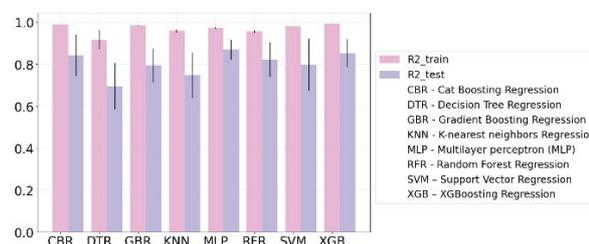


Рис. 1Б. Метрика  $R^2$  (доля дисперсии) для классических моделей МО

Для построения моделей МО были использованы параметры (дескрипторы), которые описывают геометрические свойства молекул, количества структурных групп и связей, а также мольная доля и температура, при которой 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, учитывающей уникальность смеси,  $R^2 = 0.85$  (рис 1Б).

### Литература

- Hansen B.B. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications // Chem. Rev. 2021. Vol. 121, № 3. P. 1232–1285.
- Abdollahzadeh, M., et al. Estimating the density of deep eutectic solvents applying supervised machine learning techniques. Sci Rep 2022 12. 4954.

## Кинетика высвобождения спиновых зондов из мембран на основе оксида графита

Потапова А. А.

Студентка, 4 курс специалитета

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

E-mail: [gol1012@inbox.ru](mailto:gol1012@inbox.ru)

Оксид графита — слоистый материал нестехиометрического состава, состоящий из частично окисленных слоев графена. Мембраны из оксида графита вызывают большой исследовательский интерес по причине их уникальной избирательной проницаемости для жидкостей и газов. Такие мембраны могут быть использованы для разделения полярных жидкостей, газов, а также для очистки воды от примесей [1]. Механизм селективной проницаемости мембран из оксида графита на данный момент неизвестен. В настоящей работе впервые предпринята попытка исследования кинетических закономерностей прохождения воды и ацетонитрила через мембраны с помощью метода спинового зонда.

Посредством изучения образцов мембран разных геометрических размеров было установлено, что высвобождение молекул спиновых зондов происходит через поверхность мембраны, а не через боковое сечение. Кинетика высвобождения подчиняется закону Фика. Выяснилось, что вымывание молекул зондов водой осуществляется значительно быстрее, чем ацетонитрилом (Рис. 1). Этот факт, по-видимому, отражает большую скорость движения молекул воды внутри мембраны, по сравнению с ацетонитрилом. Обнаружено, что длительное взаимодействие мембраны с водой приводит к изменению характеристик высвобождения молекул зондов. Показано, что режим введения радикалов в мембрану из сверхкритического диоксида углерода существенно влияет на степень агломерации молекул зондов в мембранах.

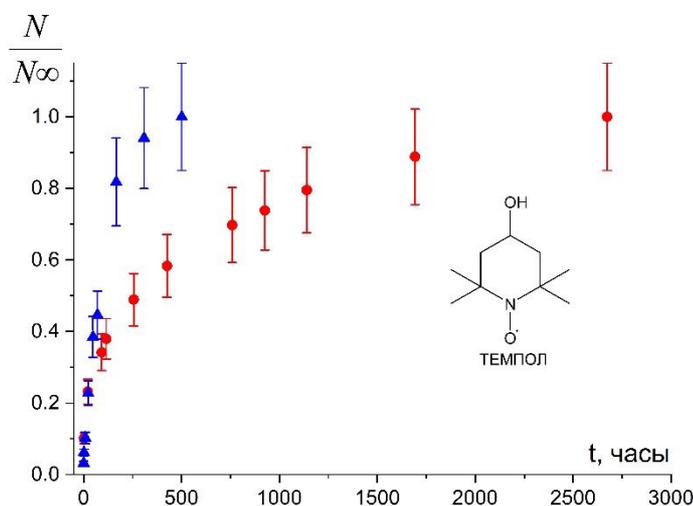


Рис. 1. Кинетические кривые высвобождения спиновых зондов ТЕМПОЛ из мембраны на основе оксида графита в ацетонитрил (круги) и в воду (треугольники)

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-23-00016.

### Литература

1. Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., Grigorieva V., Geim A. K. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes // Science. 2012. Vol. 335. P. 442–444.



## Анализ структуры и спектральных характеристик Bis(BODIPY) люминофоров. Прогнозирование возможности практического применения

Равчеева Е.А.<sup>1,2</sup>, Калягин А.А.<sup>1</sup>

Студентка, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: [ravcheevaekaterina@gmail.com](mailto:ravcheevaekaterina@gmail.com)

Для борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) характерны интенсивное поглощение и люминесценция в видимой и ближней к ИК-области спектра, высокие фото- и термостабильность, биосовместимость. Среди большого числа бордипиррометеновых красителей (BODIPY) особый интерес представляют ковалентно связанные BODIPY димеры, свойства которых во многом выгодно отличаются от мономерных аналогов.

Цель исследования заключалась в сравнительном анализе структуры и спектральных характеристик новых bis(BODIPY) люминофоров: октаметилзамещенного ( $\beta$ -H)<sub>2</sub>-bis(BODIPY) и  $\beta,\beta'$ -дибром-октаметилзамещенного ( $\beta$ -Br)<sub>2</sub>-bis(BODIPY) в растворах органических растворителей различной природы. Квантово-химические расчеты показали, что для исследуемых комплексов характерна конформационная инвариантность за счет вращения плоскостей BODIPY относительно CH<sub>2</sub>-спейсера, что было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа комплекса.

Благодаря особенностям строения, флуоресцентные свойства bis(BODIPY) высоко чувствительны к природе среды. Если в неполярных средах наблюдается практически стопроцентная интенсивность флуоресценции комплексов, то в полярных, протон- и электронодонорных растворителях происходит практически полное тушение флуоресценции вследствие как универсальной сольватации, так и специфических взаимодействий красителей с молекулами электроно- и протонодонорных растворителей. Величина времени жизни флуоресценции также зависит от природы растворителя и изменяется в диапазоне от 0.9 до 3.5 нс. Учитывая биосовместимость борфторидных комплексов дипиррометенов, полученные bis(BODIPY) люминофоры можно рекомендовать для разработки на их основе флуоресцентных зондов полярности среды. Это особенно значимо, поскольку полярность играет ключевую роль в химии и биологии, ее изменения в клеточных структурах свидетельствует о возможном протекании патологических изменений в организме и может способствовать ранней диагностике таких заболеваний как болезнь Альцгеймера, диабет, цирроз печени и рак.

Известно, что особый интерес представляют фотосенсибилизаторы, чувствительные к полярности микроокружения. Поэтому основным объектом исследования стал новый краситель 3,3'-CH<sub>2</sub>-bis(BODIPY), в бета-позиции которого введены атомы брома. Комплекс ( $\beta$ -Br)<sub>2</sub>-bis(BODIPY) можно отнести к «мягким» фотосенсибилизаторам, так как эффективность генерации синглетного кислорода комплекса в неполярных и слабополярных растворителях несколько ниже по сравнению с ранее изученным мономерным аналогом (квантовый выход генерации синглетного кислорода: ( $\beta$ -Br)<sub>2</sub>-BODIPY = 0.45–0.71; ( $\beta$ -Br)<sub>2</sub>-bis(BODIPY) = 0.19–0.42). Но при этом для исследуемого комплекса характерны более высокие квантовые выходы флуоресценции в этих неполярных растворителях, что является преимуществом. Это позволяет рекомендовать его в качестве чувствительного к полярности микроокружения тераностика для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011 (в части исследования генерации синглетного кислорода и спектральных свойств красителей).



**Термодинамика испарения метансульфоната 1-бутил-3-метилимидазолия****Семавин К.Д.**

Аспирант, 3 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [kirillsemavin55@yandex.ru](mailto:kirillsemavin55@yandex.ru)

К ионным жидкостям (ИЖ) традиционно принято относить органические соли с температурой плавления 373 К и ниже. Характерные свойства ИЖ — низкое давление насыщенного пара, низкие температуры плавления и негорючесть. Варьируя состав ИЖ, можно осуществлять моделирование их физико-химических свойств. Очевидно, что для успешного использования ИЖ (например, прогнозирование их реакционной способности в различных средах), необходимы надежные данные об их термодинамических свойствах. Однако, подобные сведения в литературе нередко отсутствуют, являются неполными или же противоречат друг другу.

Термохимические свойства метансульфоната 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{BuMIm}][\text{MeSO}_3]$ ) в литературе представлены скудно. Термодинамика же испарения этой ИЖ (стандартная энтальпия испарения  $\Delta H_1^{g0}$  и давление насыщенного пара), по всей видимости, в настоящее время описана лишь в [1].  $\Delta H_1^{g0}$  определена методами термогравиметрии (ТГА) и микровзвешиванием с кварцевым детектором (Quartz crystal microbalance, QCM). Однако, метод ТГА не всегда подходит для определения  $\Delta H_1^{g0}$  ИЖ, поскольку результаты опыта существенно зависят от условий его проведения: изотермический или неизотермический эксперимент, скорость нагрева образца, скорость потока газа носителя и т.д. [2]. Также при подобном подходе нельзя достоверно утверждать отсутствие термолитической ИЖ, то есть потеря массы, которая и является экспериментально определяемой величиной, может быть обусловлена как испарением, так и реакциями термолитической. Отметим некое расхождение величин  $\Delta H_1^{g0}$  ( $T = 298.15 \text{ K}$ ) в [1]. По этой причине необходимо уточнение термодинамических параметров испарения данной ИЖ.

В настоящей работе  $[\text{BuMIm}][\text{MeSO}_3]$  исследован методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) в температурном интервале 448–513 К. Метод ВТМС позволяет количественно определить состав пара труднолетучего соединения. Показано, что в указанном температурном интервале происходит экспериментально наблюдаемое испарение ИЖ. Определено давление насыщенного  $[\text{BuMIm}][\text{MeSO}_3]$ . По процедуре “второго закона” установлена величина  $\Delta H_1^{g0}$ . В ходе опытов активность ИЖ остается постоянной и близка к единице, о чем свидетельствует неизменность масс-спектра пара образца во времени. Пренебрежимо малая интенсивность термического разложения  $[\text{BuMIm}][\text{MeSO}_3]$  подтверждается и совпадением масс-спектров АРСИ (Atmospheric pressure chemical ionization) исходной ИЖ, конденсата и остатка после испарения. Интересно отметить, что данные, полученные в настоящей работе, согласуются с аналогичными величинами [1], полученными методом QCM, но не ТГА.

**Литература**

1. Zaitsau D. H. et al. Imidazolium based ionic liquids containing methanesulfonate anion: comprehensive thermodynamic study// Chem Eng Res Des. 2018. Vol. 137. P. 164 – 173.
2. Williams M. L. et al. The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal condition// Thermochim. Acta 2020. Vol. 685. P. 178 – 225.



## Калориметрическое и спектроскопическое исследование процесса оксотрансфера с участием дитиолонового комплекса вольфрама

Симонова В.М., Хрипун В.Д., Пестова О.Н.

Студентка, 1 год обучения магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [visucha\\_sk@mail.ru](mailto:visucha_sk@mail.ru)

Дитиолоновые комплексы вольфрама с малеонитрилдитиолатом ( $\text{mnt}^{2-}$ ) состава  $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{WO}_x(\text{mnt})_2]$ , где  $x = 1, 2$ ,  $R = \text{Et}$ ,  $n\text{-Bu}$ , широко используются как синтетические аналоги активных центров вольфрамсодержащих ферментов [1]. Кинетика оксотрансфера с участием комплексов  $\text{mnt}^{2-}$  описана в литературе [2], однако данные о термодинамических характеристиках процессов отсутствуют. Данная работа посвящена исследованию процесса оксотрансфера с участием трифенилфосфина и комплекса  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]$  методами калориметрии и электронной спектроскопии.

Было проведено калориметрическое исследование реакции взаимодействия  $\text{PPh}_3$  и  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]$  в растворе ацетонитрила (рис. 1А). В случае эквимольной смеси реагентов процесс завершается через 3 часа, после чего кривая выходит на базовую линию. Изменение энтальпии в ходе реакции:  $\Delta H_{298}^\circ(\text{p}) = -109 \pm 4$  кДж/моль. На рис.1В представлены спектры индивидуальных форм и смеси, полученной после завершения калориметрии. Отсутствие в спектре смеси пиков при 357 и 657 нм, соответствующих восстановленной форме  $[\text{WO}(\text{mnt})_2]^{2-}$ , и наличие пика на 392 нм свидетельствует о присутствии в смеси исходной формы  $[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]^{2-}$ .

На основании полученных результатов мы предполагаем, что реакция между  $\text{PPh}_3$  и  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]$  осложнена дополнительными взаимодействиями. Восстановленная форма  $[\text{WO}(\text{mnt})_2]^{2-}$ , образующаяся в ходе реакции, взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием окисленной формы  $[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]^{2-}$ . Суммарная реакция представляет собой каталитический цикл, включающий процесс окисления трифенилфосфина  $\text{PPh}_3$  кислородом воздуха при участии комплекса вольфрама (VI) как катализатора.

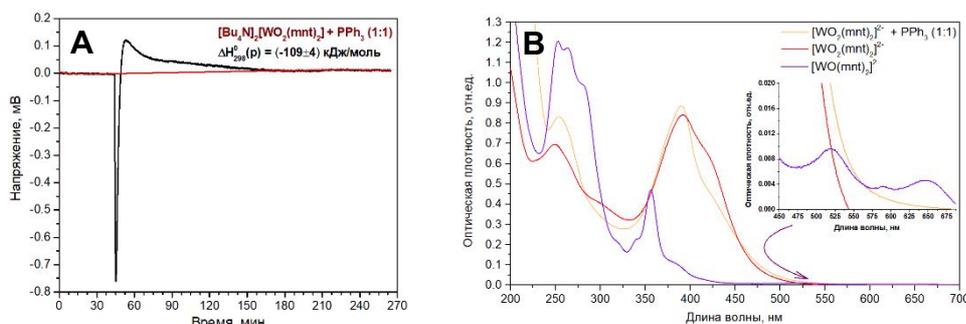


Рис. 1. А Калориметрическая кривая растворения  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]$  в ацетонитриле в присутствии  $\text{PPh}_3$ ; В Электронные спектры индивидуальных веществ и смеси после калориметрии

Авторы выражают благодарность Научному парку СПбГУ за помощь в проведении измерений. Работа была выполнена с использованием оборудования РЦ «МАСВ», «РДМИ», «ТКМИ».

### Литература

1. Yadav J., Das S.K., Sarkar S. A Functional Mimic of the New Class of Tungstoenzyme, Acetylene Hydratase // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119, № 18. P. 4315–4316.
2. Tucci G.C., Donahue J.P., Holm R.H. Comparative Kinetics of Oxo Transfer to Substrate Mediated by Bis ( dithiolene ) dioxomolybdenum and -tungsten Complexes. 1998. Vol. 1669, № 8. P. 1602–1608.

## Кинетика окисления пероксида лития циклометаллированным комплексом Ru(III) с 2-фенилбенизимидазолом и диметилдикарбоксибипиридином

Сиротин М.А.<sup>1</sup>, Исаев В.В.<sup>2</sup>, Захарченко Т.К.<sup>1,3</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФИЦ ХФ РАН имени Н.Н. Семёнова, Москва, Россия

E-mail: [sirotnm2000@mail.ru](mailto:sirotnm2000@mail.ru)

Основным продуктом разряда перспективных литий-кислородных аккумуляторов (ЛКА) является пероксид лития. Окисление непроводящего  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в ходе заряда затруднено, что приводит к высокому перенапряжению и, в последствии, быстрой гибели ячейки из-за деградации электролита и положительного электрода. Для решения данной проблемы было предложено использовать редокс-медиаторы (РМ), которые электрохимически окисляются на электроде, затем окисляют пероксид лития в объеме электролита. [1] В качестве потенциальных РМ рассмотрены циклометаллированные комплексы Ru(II) с 2-фенилбензимидазолом и диметилдикарбоксибипиридином ( $\text{RuXH}$ ) (рис. 1. А).

Одним из требований, предъявляемых к РМ, является высокая скорость окисления твердого пероксида лития окисленной формой медиатора. Кинетику данного процесса возможно исследовать методом *in situ* спектроскопии, поскольку полосы поглощения окисленной и восстановленной форм медиаторов значительно отличаются. Окисленную форму медиатора возможно синтезировать электрохимическим окислением. Модельный эксперимент был успешно проведён с раствором ферроцена (Fc) в 0.1 М растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  (TBAF) в ацетонитриле в двухэлектродной электрохимической Н-ячейке, и были зарегистрированы оптические спектры поглощения растворов до и после окисления. При окислении раствора  $\text{RuXH}$  было обнаружено, что оптический спектр продукта не соответствует теоретическому, предположительно из-за низкого выхода по току. Дальнейшее окисление проводили в трёхэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме, чтобы избежать протекания побочных процессов.

В ходе данной работы установлено, что в ДМСО раствор окисленной формы  $\text{RuXH}$  получить нельзя, а в ацетонитриле возможно только для концентраций не выше 0.1 мМ. Оптические спектры окисленной и восстановленной форм как  $\text{RuXH}$  (580 нм), так и Fc (620 нм) отличаются по полосам поглощения, что позволило исследовать кинетику окисления твёрдого  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Установлено, что скорость окисления пероксида лития раствором  $\text{RuXH}^+$  практически не отличается от скорости окисления ферроцием.

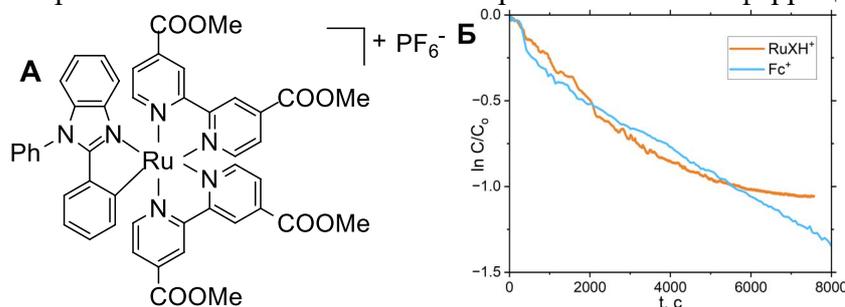


Рис. 1. А Структурная формула циклометаллированного комплекса  $\text{RuXH}$ .

Б Кинетические кривые экспериментов окисления  $\text{Li}_2\text{O}_2$  для  $\text{RuXH}$  и Fc.

### Литература

1. Kwak W. J. et al. Lithium–oxygen batteries and related systems: potential, status, and future // Chemical Reviews. 2020. Vol. 120. N. 14. P. 6626–6683.



**Влияние кукурбит[7,8]урилов на фотопроцессы бис-красителей  
на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина в воде  
Федотова Т.В.<sup>1,2</sup>, Захарова Г.В.<sup>2</sup>, Чибисов А.К.<sup>1,2</sup>**

*Аспирантка, 4 год обучения*

<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт (государственный университет),  
факультет молекулярной и химической физики, Долгопрудный, Россия*

<sup>2</sup>*Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [tatyana.fedotova@phystech.edu](mailto:tatyana.fedotova@phystech.edu)*

В настоящее время важный раздел фотофизики и фотохимии составляет изучение молекулярной фотоники мультихромофорных систем. В рамках исследования мультихромофоров немалый интерес представляют полиметиновые красители (ПК), характерной особенностью которых является способность к самоорганизации в воде с образованием димеров ("водные димеры"), как простейших мультихромофоров [1,2]. Ранее было показано, что димеризация ПК усиливается в присутствии кавитандов, кукурбит[7,8]урилов, с образованием димерных комплексов различного состава. Для димерных комплексов характерно увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и времени жизни молекул в триплетном состоянии, а также наличие термически активированной замедленной флуоресценции и фосфоресценции в воде при комнатной температуре [3]. Наряду с "водными димерами", возможно образование ковалентно-связанных димеров (бис-цианинов), в которых молекулы красителя соединены с помощью метиленовых групп [4].

В настоящей работе методами абсорбционной спектроскопии, флуориметрии и наносекундного лазерного фотолиза изучено влияние кукурбит[7,8]урилов на спектральные, спектрально-кинетические и фотохимические свойства бистиакарбоцианинов (бис-ТКЦ) на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина перхлората в воде. Число метиленовых групп в цепи, соединяющей гетероатомы в бис-ТКЦ, составляло 3 и 6. Установлено существование 2-х форм бис-ТКЦ, поглощающих в длинноволновой (мономерная форма) и коротковолновой (димерная форма) областях спектра. Мономерная форма бис-ТКЦ проявляет способность к флуоресценции, фотоизомеризации и переходу в триплетное состояние. Димерная форма характеризуется эффективным переходом в триплетное состояние, практически полным отсутствием флуоресценции и фотоизомеризации. Мономерная и димерная формы бис-ТКЦ вступают в реакцию комплексообразования с кукурбит[7,8]урилами, что приводит к возрастанию интенсивности флуоресценции мономерной и димерной форм, увеличению выхода замедленной флуоресценции и времени жизни димерной формы в триплетном состоянии, а также фотоизомера мономерной формы. Димерная форма бис-ТКЦ и её комплекс с кукурбит[7,8]урилами способна в триплетном состоянии вступать в реакцию фотоокисления *n*-нитроацетофеноном.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00064).*

### Литература

1. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // Успехи химии. 2006. Т.75. № 5. С.484–510.
2. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гёрнер Х. Самосборка молекул полиметиновых красителей в растворах // Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. № 1–2. С.26–41.
3. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Авакян В.Г., Федотова Т.В., Гутров В.Н. Фотопроцессы в димерах и димерных комплексах полиметиновых красителей с кукурбитурилами // Изв. АН. Серия химическая. 2022. № 2. С.199–211.
4. Herz A.H. Dye-dye interactions of cyanines in solution and at AgBr surfaces // Photogr. Sci. Eng. 1974, V.18. № 3. P.323–335.





## Получение водорода в углекислотной конверсии этанола на системах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Фионов Ю.А.<sup>1</sup>, Сазонова А.Д.<sup>1</sup>, Фионов А.В.<sup>2</sup>, Жукова А.И.<sup>1</sup>

Аспирант, 1 год обучения

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [fionovyuri@gmail.com](mailto:fionovyuri@gmail.com)

Водородная энергетика является одним из перспективных направлений в области “зеленой химии”. Однако, большая часть водорода на сегодняшний день производится за счет парофазного риформинга метана — процесса, который является источником большого количества выбросов CO<sub>2</sub>. Другой способ получения водорода из возобновляемых ресурсов с одновременной утилизацией CO<sub>2</sub> — углекислотная конверсия соединений, получаемых из биомассы: метана [1], этанола [2], глицерина [3] и т.д. В нашей работе в качестве исходного реагента был использован этанол.

В данном исследовании в качестве катализаторов реакции углекислотной конверсии (УК) этанола были изучены никель-содержащие сложнооксидные системы с теоретическим составом носителя  $n\text{Al}_2\text{O}_3-(100-n)[\text{Zr}_{0.97}\text{Yb}_{0.03}]\text{O}_2$ , где содержание никеля 5 мол.%,  $n = 35$  (образец I) и 65 (образец II). В качестве методов характеристики удельной поверхности и пористости была использована низкотемпературная адсорбция азота по БЭТ. Для идентификации морфологии поверхности применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с анализом элементного состава. Размер и форма частиц никеля определялась методами термопрограммируемого восстановления (ТПВ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Исследуемые образцы проявляли активность в реакции УК этанола с различным соотношением EtOH/CO<sub>2</sub> (Рис. 1). Состояние образцов после катализа также было охарактеризовано методами ЭПР и рамановской спектроскопии.

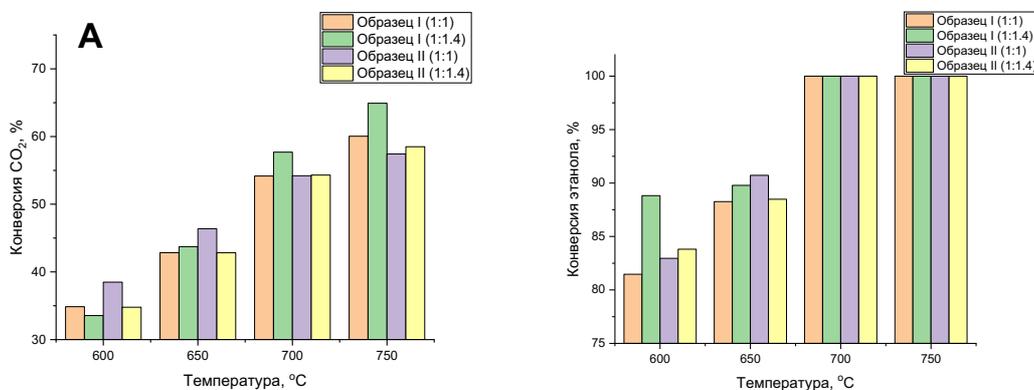


Рис. 1. Конверсии углекислого газа (А) и этанола (Б) на образцах I и II при различных отношениях EtOH/CO<sub>2</sub>: 1/1 и 1/1.4

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 23-29-00369)

### Литература

1. Arapova M. и др. Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria-zirconia catalysts– the effect of Ti and Nb dopants // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Т. 46. № 79. С. 39236 – 39250.
2. Rosdin R. D. binti, Yusuf M., Abdullah B. Dry reforming of methane over Ni-based catalysts: Effect of ZrO<sub>2</sub> and MgO addition as support // Mater. Lett. X. 2021. Т. 12. № August. С. 100095.
3. Tavanarad M., Meshkani F., Rezaei M. Production of syngas via glycerol dry reforming on Ni catalysts supported on mesoporous nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. CO<sub>2</sub> Util. 2018. Т. 24. № September 2017. С. 298 – 305.



**Атмосферная трансформация гексана****Хомякова П.С.<sup>1,2</sup>, Волков Н.Д.<sup>1</sup>, Синюков К.О.<sup>1,2</sup>**

Студентка, 1 год обучения магистратуры

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Москва, РоссияE-mail: [khomiakova.polina@yandex.ru](mailto:khomiakova.polina@yandex.ru)

Для построения химического блока модели изменения климата необходимы знания элементарных реакций углеводородов. Особое место в атмосферных процессах занимают малые газовые примеси. К ним относятся алканы и циклоалканы. Это связано с их широким применением. Важно изучить атмосферные реакции этих веществ и реакции образующихся продуктов — радикалов с молекулярным кислородом атмосферы. В лабораторных условиях гексильные радикалы получают через реакцию гексана и радикалов ОН, но существует проблема генерации радикалов ОН. Поэтому предлагается альтернативный способ получения гексильных радикалов через реакцию атомов фтора и гексана. [1].

Основная цель исследования — получить надежный источник гексильного радикала, который играет важную роль в атмосферной трансформации гексана.



В реакции (2)  $k_2$  определено и равно  $k_2 = (2.34 \pm 0.27) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [2]. Для нахождения  $k_1$  использовался метод конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для изучения реакции атомарного фтора с гексаном.

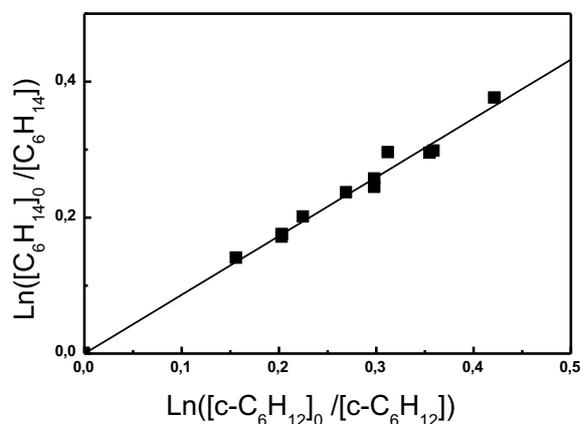


Рис. 1. Зависимость глубины превращения гексана по отношению к глубине превращения циклогексан в реакциях с атомом фтора, полученная в эксперименте при комнатной температуре

Соответственно комбинирование значений  $k_1/k_2 = (0.87 \pm 0.02)$  дает в результате  $k_1 = (2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема 122040500060-4) и при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 19-05-50076 (Микромир)).

**Литература**

1. Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes // Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, 3(6), 2233–2307.
2. Морозов И.И., Васильев Е.С., Хомякова П.С., Морозова О.С., Синюков К.О., Кузнецова Н.Н., Савилов С.В. Атмосферные процессы с участием токсичных трихлоруксусной и моноклоруксусной кислот // Химическая безопасность, издательство Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва), — 2022. — том 2, No 6, с. 187–198





**Изучение химии образования положительных ионов  
в пламени диметилового эфира: эксперимент и численное моделирование**  
**Черепанов А.В.**

*Студент, 1 год обучения магистратуры  
Новосибирский государственный университет,  
физический факультет, Новосибирск, Россия*  
E-mail: [a.cherepanov1@g.nsu.ru](mailto:a.cherepanov1@g.nsu.ru)

Пламя представляет собой слабо ионизированную плазму. Детальное изучение процессов образования и взаимодействия заряженных частиц имеет важное значение для развития и создания новых методов диагностики и ионно-чувствительных технологий для управления процессами горения.

В основу представленных в литературе кинетических механизмов горения углеводородов с участием заряженных частиц заложены реакции хемионизации, реакции образования гидроксония, реакции передачи протона и электрона нейтральным частицам. Однако эти механизмы несовершенны в связи с отсутствием надежных экспериментальных данных, на которых можно провести их проверку. Целью данной работы являлось получение таких данных, их сопоставление с результатами моделирования и, при необходимости, усовершенствование механизмов.

В данной работе методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерено пространственное распределение положительных ионов (катионная структура) в пламени предварительно перемешанной смеси диметиловый эфир/кислород/аргон в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего  $\phi = 0.5-1.5$ , стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении. Выбор диметилового эфира в качестве топлива обусловлен экологическими соображениями. Также были проведены численные расчеты катионной структуры пламени с применением программного обеспечения Cantera 3.0 [1]. Для расчётов использован детальный кинетический механизм, включающий реакции с участием заряженных частиц, построенный на основе доступных в литературе моделей и дополненный реакциями для катионов  $C_2H_3^+$ ,  $CH_3O^+$ ,  $[H_3COCH_3]H^+$ , термодинамические данные которых были рассчитаны высокоточными методами квантовой химии (CCSD(T)-F12). Кроме того, было изучено влияние двух различных (никелевого и палладиевого) пробоотборников на пространственное распределение катионов и их гидратов в пламени. На основе сопоставления данных эксперимента и моделирования было установлено, что предложенный механизм корректно описывает относительное содержание ключевых кислородсодержащих катионов ( $CH_3O^+$ ,  $C_2H_3O^+$ ), а также катионов с общей формулой  $C_xH_y^+$ . Полученные данные послужат основой для дальнейшего усовершенствования механизма превращения ионов в пламенах углеводородов.

**Литература**

1. Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. – 2018.





## Исследование механизма действия нанозимов «искусственная пероксидаза» на основе берлинской лазури

Шнейдерман А.А.<sup>1</sup>, Комкова М.А.<sup>2</sup>, Карякин А.А.<sup>2</sup>

Студентка, 1 год обучения магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [aleshneiderman@gmail.com](mailto:aleshneiderman@gmail.com)

Наиболее эффективным аналогом фермента пероксидазы, широко применяемым в медицине и биотехнологии, являются нанозимы на основе берлинской лазури (БЛ), синтезированные в ходе реакции активации пероксида водорода (каталитически). За счет большого числа активных центров, вовлеченных в каталитическую реакцию, а также отсутствия влияния ориентации на диффузионно-контролируемые процессы такие наночастицы имеют высокую каталитическую активность [1,2]. Однако фундаментальные пределы эффективности катализа нанозимами на основе БЛ ранее не были изучены.

Исследована кинетика реакции восстановления пероксида водорода, катализируемой нанозимами с размером от 30 до 350 нм, в присутствии субстратов с различными восстановительными потенциалами: 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, пирокатехина и желтой кровяной соли ( $E^0(S_{Ox}/S_{Red}) = 0.50, 0.36, 0.21$  Всоответственно). Установлено, что значение константы скорость-лимитирующей стадии каталитического цикла (необратимой бимолекулярной реакции взаимодействия комплекса нанозима и восстанавливающего субстрата с пероксидом водорода,  $k_2$ ) зависит от редокс-потенциала субстрата. Рассчитанные согласно уравнению Аррениуса энергии активации катализируемой нанозимами реакции тем выше, чем выше редокс-потенциал субстрата. При этом полученные значения значительно ниже, чем для известных в литературе нанозимов, а в сравнении с наиболее изученными нанозимами  $Fe_3O_4$  – до 5 раз ниже.

Показано, что диффузия субстрата к поверхности и в объеме нанозима ограничена тем сильнее, чем ниже редокс потенциал восстанавливающего субстрата и чем больше размер частиц БЛ. Так, для пирокатехина зависимость кажущейся каталитической константы по восстанавливающему субстрату от концентрации пероксида водорода выходит на насыщение при 4–5 мМ  $H_2O_2$ , а для желтой кровяной соли уже при 0.5–1 мМ. При этом даже в случае использования низкопотенциального субстрата снижение удельной активности происходит только для нанозимов с размером более 100 нм. При этом зависимость  $k_2$  от размера нанозима линеаризуется в бипологарифмических координатах с тангенсом угла наклона, близким к 3. Это указывает на вовлечение в каталитическую реакцию активных центров как на поверхности, так и в объеме наночастиц. Так, для нанозимов с диаметром около 300 нм значения  $k_2$  для случая низкопотенциального субстрата желтой кровяной соли достигают значений  $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ , тогда как для пирокатехина  $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Полученные значения на 3–4 порядка величины превосходят константы для ферментов пероксидаз для стадии их взаимодействия с пероксидом водорода (наиболее быстрой стадией) и на 4–5 порядков – константы скорость-лимитирующей стадии действия фермента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-13-00131.

### Литература

1. Komkova M.A. et al. Catalytic Pathway of Nanozyme “artificial Peroxidase” with 100-Fold Greater Bimolecular Rate Constants Compared to Those of the Enzyme // J. Phys. Chem. Lett. 2021. Vol. 12, № 1. P. 171–176.
2. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase: research-article // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2018. Vol. 140, № 36. P. 11302–11307.





**Термодинамические свойства кобальтита празеодима, допированного барием**  
**Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Серeda В.В., Малышкин Д.А., Цветков Д.С.**

*Аспирант, 1 год обучения*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
 Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [roman.iagovitin@urfu.ru](mailto:roman.iagovitin@urfu.ru)*

Кобальтиты редкоземельных металлов, допированные щелочноземельными металлами, являются перспективными материалами для создания различных магнитных устройств, катодов твердооксидных топливных элементов и др. На сегодняшний день тщательно изучены свойства оксидов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  со структурой двойного перовскита, где R — редкоземельный металл. В то же время свойства оксидов с другим соотношением R и Ba практически не изучены. Настоящая работа посвящена изучению кислородной нестехиометрии, дефектной структуры и высокотемпературной теплоемкости оксида состава  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

Образец сложного оксида был получен методом классического твердофазного синтеза. Фазовый состав синтезированного образца был изучен методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукт синтеза является однофазным. Рентгенограмма оксида была обработана в рамках метода Ритвельда, в результате чего были уточнены структурные параметры сложного оксида.

Кислородная нестехиометрия кобальтита празеодима-бария  $\delta$  при различных температурах T и парциальных давлениях кислорода  $p\text{O}_2$  была изучена методом термогравиметрического анализа. Термогравиметрические измерения проводились на термовесах DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Для описания зависимости  $\delta = \delta(T, p(\text{O}_2))$  была предложена модель дефектной структуры кобальтита, базирующаяся на квазихимической реакции выделения кислорода из решетки оксида, реакции диспропорционирования атомов  $\text{Co}^{3+}$  и реакции кластерообразования между атомами бария и кислородными вакансиями. В результате верификации модели были определены стандартные изменения энтальпий и энтропий для предложенных квазихимических реакций. Результаты верификации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты верификации модели дефектной структуры  $\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$

Реакция	$\Delta H_i^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_i^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$R^2$
$2\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot} + \text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightleftharpoons 2\text{Co}_{\text{Co}}^{\times} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$	$111.7 \pm 3.7$	$63.1 \pm 5.2$	0.991
$2\text{Co}_{\text{Co}}^{\times} \rightleftharpoons \text{Co}'_{\text{Co}} + \text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}$	$39.0 \pm 4.0$	0	
$2\text{Ba}'_{\text{Pr}} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons (\text{Ba}'_{\text{Pr}}\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}\text{Ba}'_{\text{Pr}})^{\times}$	$-58.9 \pm 0.1$	0	

Методом дроп-калориметрии с использованием калориметра МНТС 960EVO (Setaram, Франция) была изучена температурная зависимость энтальпийного инкремента сложного оксида в интервале  $T = 25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . На основании экспериментальной температурной зависимости энтальпийного инкремента кобальтита празеодима-бария была проведена оценка температурной зависимости теплоемкости сложного оксида.





**An experimental investigation of the formation enthalpy of intermetallic phases in the TM(Co, Fe)–REM(Ho, Tb) systems**

*Gvozdeva E.V.<sup>1,2</sup>, Bajenova I.A.<sup>2</sup>, Khvan A.V.<sup>2,3</sup>, Cheverikin V.V.<sup>2,3</sup>*

*Student, 4th year of bachelor*

<sup>1</sup>*The National University of Science and Technology MISIS, Department of Physical Metallurgy of Non-Ferrous Metals, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*The National University of Science and Technology MISIS, Thermochemistry of Materials Scientific Research Centre, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

*E-mail: [gvozdeva.01@mail.ru](mailto:gvozdeva.01@mail.ru)*

REM-TM intermetallic compounds are interesting mainly from the standpoint of developing the permanent magnets [[1],[2],[3]]. A thorough evaluation of the experimental data in rare-earth – (Fe, Co) systems and the analysis of their common features have been recently presented by Fartushna et al [4]. It has revealed the lack of data on the thermodynamic properties of the intermetallics. The data on the thermodynamic properties of REM–(Fe, Co) intermetallic compounds would complement the phase equilibria data and allow to make more reliable predictions of the phase composition and properties of the magnetic materials.

Thus the aim of the current work was the experimental determination of the enthalpies of formation of Co<sub>17</sub>Tb<sub>2</sub>, Co<sub>7</sub>Tb<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>Ho.

The compounds have been prepared by the arc-melting. The chemical and phase composition was checked by the means of SEM/EPMA and XRD. The standard formation enthalpies were obtained from the drop-solution experiments using a high-temperature isoperibol Tian-Calvet calorimeter AlexSys 1000 (Setaram, France). Pure Al (99.995 %) was used as a solvent bath. The experiment was carried out at 800 °C in Ar atmosphere (99.998 %).

The enthalpies of formation of the binary TM-REM compounds have been calculated using the reaction cycle from Table 1.

The resulting values of  $\Delta_f H^\circ$  are following:  $\Delta_f H^\circ(\text{Co}_{17}\text{Tb}_2) = -6296 \pm 2001$  (J/mol/atom),  $\Delta_f H^\circ(\text{Co}_7\text{Tb}_2) = -19909 \pm 2137$  (J/mol/atom) and  $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{Ho}) = -12007 \pm 1893$  (J/mol/atom).

Table 1. Reaction cycle for the calculation of the  $\Delta_f H^\circ$  of the binary TM-REM compounds

Reaction type	
TM[s, T <sub>r</sub> ] → TM[sol, T <sub>s</sub> ]	$\Delta H(1)$
REM[s, T <sub>r</sub> ] → REM[sol, T <sub>s</sub> ]	$\Delta H(2)$
TM <sub>x</sub> REM <sub>y</sub> [s, T <sub>r</sub> ] → xTM[sol, T <sub>s</sub> ] + yREM[sol, T <sub>s</sub> ]	$\Delta H(3)$
$\Delta_f H^\circ(\text{TM}_x\text{REM}_y) = x \cdot \Delta H(1) + y \cdot \Delta H(2) - \Delta H(3)$	
TM is transition metal: Co, Fe; REM is rare-earth metal: Tb, Ho. s means solid, sol means dissolved in pure Al, T <sub>r</sub> is room temperature (298.15 K) and T <sub>s</sub> is the temperature inside the calorimeter equal to 1073 K	

*The study was supported by Russian Science Foundation project № 18-73-10219P.*

#### Literature

1. Buschow K. H. J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals //Reports on Progress in Physics. – 1977. – Vol. 40. – № 10. – P. 1179.
2. Coey J. M. D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets //Engineering. – 2020. – Vol. 6. – №. 2. – P. 119-131.
3. Liu S. Sm–Co high-temperature permanent magnet materials //Chinese Physics B. – 2019. – Vol. 28. – №. 1. – P. 017501.
4. Fartushna I. V., Bulanova M. V. Prediction of the Rem–Fe–Co Phase Diagrams in Melting-Crystallization Region //Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2022. – Vol. 61. – №. 1–2. – P. 77 – 106.





ПОДСЕКЦИЯ

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## III

### ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ И РАДИКАЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ (ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, СПИНОВАЯ ХИМИЯ)

Рассматривает экспериментальные и теоретические работы по следующим направлениям:

- кинетика и механизм указанных процессов,
- спектроскопия и динамика их интермедиатов,
- строение реакционных слоёв,
- равновесные свойства систем, в которых возможна реализация указанных процессов.

Подсекция не рассматривает работы материаловедческой ориентации, в которых отсутствует систематическое исследование протекающих процессов — даже если потенциально эти работы связаны с электрохимическими и другими приложениями.

**Жюри:**

Фельдман Владимир Исаевич, *д.х.н. (председатель)*

Пуголовкин Леонид Витальевич, *к.х.н. (секретарь)*

Боровков Всеволод Игоревич, *д.ф.-м.н.*

Цирлина Галина Александровна, *д.х.н.*

Загребин Павел Александрович, *к.х.н.*

Напольский Кирилл Сергеевич, *к.х.н.*

Ширяева Екатерина Сергеевна, *к.х.н.*





## Исследование транзиентов тока и строения твёрдоэлектролитной интерфазы на электроосаждённом литии в присутствии поверхностно-активных веществ

*Алпатов С.С., Васильев Ф.А., Семенихин О.А.*

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [stepalpvik@yandex.ru](mailto:stepalpvik@yandex.ru)*

Электроосаждение лития из неводных электролитов является ключевым процессом, протекающим при зарядке перезаряжаемых литиевых источников тока с металлическим литиевым анодом. Стремление увеличить удельную емкость электрохимических накопителей привело к необходимости решить проблему дендритообразования. Одним из способов рассматривается введение добавок в электролит для улучшения морфологии электроосажденного лития [1,2].

Целью данной работы являлось подтверждение наличия связи закономерностей, наблюдаемых при электроосаждении металлического лития на медных и литиевых электродах, с различиями в свойствах так называемой твёрдоэлектролитной интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая образуется на электродах при контакте с электролитом [3].

Показано, что добавление в состав электролита поверхностно-активных веществ, таких как цетилтриметиламмоний бромид и гексадецилпиридиний бромид, приводит к значительному изменению свойств SEI, что приводит к торможению процессов электроосаждения лития и связанных с ними процессах дендритообразования в этих условиях. Однако данные ПАВ не способны эффективно подавлять процессы дендритообразования, так как указанные явления связаны не с адсорбцией на поверхности растущего осадка, а только с их влиянием на свойства слоя SEI на электроде.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00512.*

### Литература

1. Besenhard J., Gurtler J., Komenda P. Corrosion protection of secondary lithium electrodes in organic electrolytes // J. of Power Sources. 1987. Vol. 20. P. 253-258.
2. Dai, H.L., Xi, K., Liu, X., Lai, C., and Zhang, S.Q. Cationic Surfactant-Based Electrolyte Additives for Uniform Lithium Deposition via Lithiophobic Repulsion Mechanisms // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, P. 17515.
3. Алпатов С.С., Васильев Ф.А., Ваграмян Т.А., Семенихин О.А. Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ // Электрохимия. (На рассмотрении).





## Восстановление емкости и КПД ванадиевой проточной редокс-батареи путем регулирования состава электролита с помощью электролизера

Антипова Л.З.<sup>1</sup>, Пичугов Р.Д.<sup>1</sup>, Локтионов П.А.<sup>1,2</sup>,  
Пустовалова А.А.<sup>1</sup>, Конев Д.В.<sup>2,3</sup>, Антипов А.Е.<sup>1</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Отдел функциональных материалов для химических источников энергии, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Лаборатория проточных редокс-батарей и электроактивных материалов, Москва, Россия

E-mail: [abunaeva\\_lily@mail.ru](mailto:abunaeva_lily@mail.ru)

Одной из основных проблем ванадиевой проточной редокс-батареи (ВПРБ) является постепенное уменьшение доступной емкости в процессе работы, влияющее на объем, общее содержание и среднюю степень окисления (ССО) ионов ванадия в посолите и неголите. Известно, что данную проблему можно частично устранить путем периодического смешивания посолита и неголита, но эффективность этого метода ограничена. В этой работе предлагается новый operando метод для восстановления исходной емкости ВПРБ, который включает в себя несколько этапов: измерение ССО ионов ванадия с помощью кулонометрических датчиков, частичное восстановление посолита в электролизере с  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  электродом (на основании кулонометрических данных) и, наконец, смешивание и перезарядка электролитов.

Было продемонстрировано, что, спустя 35 дней, 222 полных цикла заряда-разряда на ячейке ВПРБ, предложенный подход доказал свою работоспособность – значения КПД и разрядной емкости возвращались к исходным независимо от величины падения мощности. Разработанный метод обладает высокой эффективностью и стабильностью и позволяет обеспечить длительный срок службы ВПРБ при низких эксплуатационных расходах и без дорогостоящей замены электролита и/или использования дополнительных объемов электролита [1].

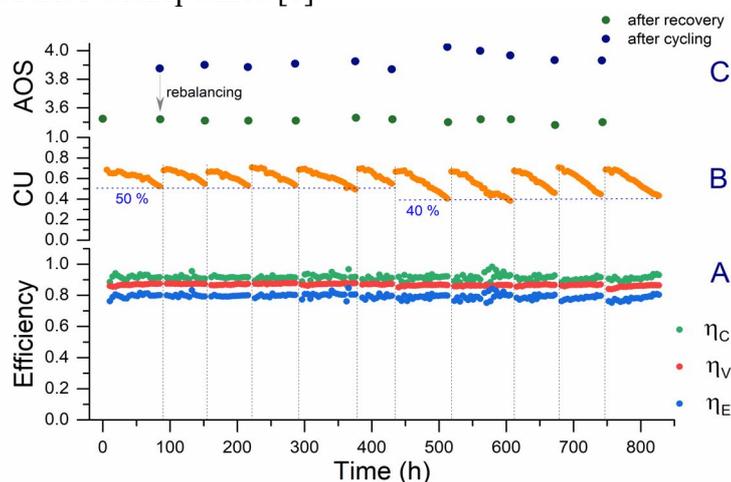


Рис. 1. (А) Эффективности, (В) значения глубины использования электролита и (С) ССО ионов ванадия до и после ребалансировки (заряд-разрядные испытания в пределах 0.8–1.6 В при 100 мА/см<sup>2</sup>)

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-30029.

### Литература

1. Pichugov R.D. et al. Restoring Capacity and Efficiency of Vanadium Redox Flow Battery Via Controlled Adjustment of Electrolyte Composition by Electrolysis Cell (Pre-print). Available at SSRN: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4297415>.





**Плазмозлектрохимическая переработка использованных электродных материалов литий-ионных аккумуляторов для повторного применения в энергозапасующих устройствах**

**Белецкий Е.В., Савельев Е. П., Левин О.В.**

*Аспирант 3-го года обучения*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st803431@spbu.ru](mailto:st803431@spbu.ru)*

Увеличение производства литий-ионных аккумуляторов в конечном итоге приводит к образованию токсичных отходов. Сегодня утилизация использованных литий-ионных аккумуляторов становится чрезвычайно важной, при этом большое внимание уделяется переработке материалов катодов [1,2]. Извлечению графита уделяется значительно меньше внимания из-за низких экономических выгод, высоких затрат на очистку материала и низкой циклической стабильности. На самом деле переработка графита с помощью недорогой технологии имеет большое значение в рамках решения проблемы утилизации отработанного графита и загрязнения окружающей среды [3].

Для решения вышеупомянутых проблем нами был предложен вариант переработки графита с использованием дешевой обработки плазменным раствором (менее  $28 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}_{\text{графита}}^{-1}$ ), что приводит к получению материала с высокими емкостными и мощностными характеристиками. Результаты подтверждены циклированием ячеек на основе обработанного графита в течение 500 циклов при  $0.3 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  с отличной стабильностью и высокой емкостью ( $392 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), которая превышает теоретическую емкость графита за счет образования оксида графена из поверхностных слоев графита. Также наблюдается высокая скорость заряда-разряда. Продолжительность обработки не влияет на межплоскостное расстояние полученных графитов. Длительное циклирование показывает изменение формы кривых заряда с увеличением доли графена. Для всех образцов также оценивались кинетические характеристики: зависимость коэффициента диффузии, сопротивления SEI (solid electrolyte interphase) и сопротивления переносу заряда от потенциала и константы скорости интеркаляции.

Таким образом, медная фольга и графитовое покрытие из использованного аккумулятора были успешно отделены промывкой дистиллированной водой. Реакция интеркалированного лития с водой приводит к обильному газовыделению и отделению покрытия от меди. Простая и малозатратная плазменно-электрохимическая обработка в растворе перекиси водорода позволила очистить и модифицировать полученный графитовый порошок от продуктов разложения электролита.

Учитывая полученные в ходе исследования показатели, можно утверждать, что предложенный вариант регенерации графита с помощью малозатратной плазменной обработки растворов перспективен как для дальнейшей проработки, так и для потенциальной реализации.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке стипендии президента Российской Федерации № СП-1045.2022.1.*

#### **Литература**

1. D.L. Thompson, J.M. Hartley, S.M. Lambert, M. Shiref, G.D.J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K.S. Ryder, L. Gaines, A.P. Abbott. The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review // Green Chem. 2020. Vol. 22. P. 7585–7603.
2. Y. Bai, N. Muralidharan, Y.-K. Sun, S. Passerini, M. Stanley Whittingham, I. Belharouak, Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport // Mater. Today. 2020. Vol. 41. P. 304–315.
3. Q. Chen, L. Huang, J. Liu, Y. Luo, Y. Chen, A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries // Carbon N. Y. 2022. Vol. 189. P. 293–304.





## Исследование кинетики электродных реакций с участием гексацианоферратов с помощью метода квадратно-волновой вольтамперометрии

**Борисов Д.Е., Андреев Е.А.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [daniil.borisov@chemistry.msu.ru](mailto:daniil.borisov@chemistry.msu.ru)*

Квадратно-волновая вольтамперометрия является одним из самых передовых вольтамперометрических методов, обладающий рядом преимуществ по сравнению с другими вольтамперометрическими методами. К таким преимуществам относятся более высокая чувствительность и короткое время проведения анализа [1].

Для изучения кинетики различных химических реакций уже используют вольтамперометрические методы, например, циклическую вольтамперометрию [2]. Квадратно-волновую вольтамперометрию также можно использовать для исследования электродной кинетики. Так, в настоящее время сформулированы подходы к расчёту констант скоростей электродных реакций [3,4]. В рамках доклада будет рассмотрена реакция с участием гексацианоферрата (III) калия, протекающая в буферных растворах с различным значением pH (4, 5, 6 и 7), а также реакция с участием берлинской лазури, протекающая на поверхности электрода в растворе фонового электролита. Расчёт констант скоростей электродной реакции системы с берлинской лазурью в рамках метода квадратно-волновой вольтамперометрии проводится впервые.

Проведено сравнение данных, полученных с помощью квадратно-волновой вольтамперометрии, с данными, полученными с помощью циклической вольтамперометрии [5]. Совпадение значений в рамках доверительного интервала указывает на применимость подхода для использования в расчётах констант скоростей электродных реакций.

### Литература

1. Mirceski V. et al. Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress // *Electroanalysis*. 2013. Vol. 25, № 11. P. 2411–2422.
2. Lavagnini I., Antiochia R., Magno F. An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data // *Electroanalysis*. 2004. Vol. 16, № 6. P. 505–506.
3. Mirceski V., Guziejewski D., Lisichkov K. Electrode kinetic measurements with square-wave voltammetry at a constant scan rate // *Electrochim Acta*. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 114. P. 667–673.
4. Mirceski V. et al. Differential Square-Wave Voltammetry // *Anal Chem*. 2019. Vol. 91, № 23. P. 14904–14910.
5. Sitnikova N.A., Mokrushina A. v., Karyakin A.A. Iron triad-mate hexacyanoferrates as Prussian Blue stabilizers: Toward the advanced hydrogen peroxide transducer // *Electrochim Acta*. 2014. Vol. 122. P. 173–179.





## Окисление органических соединений путем непрямого электрокатализа с использованием стабильных радикалов

Букурова В.С., Шубина Е.Н.

Студент, 3 курс бакалавриата

Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: [bukurova.varvara2015@yandex.ru](mailto:bukurova.varvara2015@yandex.ru)

Карбонильные соединения, а также производные карбоновых кислот повсеместно используются в различных отраслях химической промышленности, выступая сырьем для производства множества продуктов, используемых человеком в быту. Получение органических соединений с помощью электрического тока относится к малоотходным и экологически чистым процессам «зеленой» химии. Электрохимические превращения могут осуществляться путем: - гомогенного окисления; - прямого электролиза, в случае которого субстрат преобразуется непосредственно на поверхности электрода; - непрямого электролиза с использованием электрогенерированного «in situ» катализатора.

Последний вариант нашел довольно широкое применение в лабораторной практике. Так, зачастую, в научных работах за последние 20 лет описываются варианты непрямого электрохимического синтеза органических соединений с помощью каталитических систем на основе стабильных радикалов ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина для превращения различных спиртов, кислот, эфиров и т.д. [1].

Представителем данного ряда стабильных радикалов, выбранного нами для исследования является 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (АСТ), обладающий высокой электрокаталитической активностью. Однако, несмотря на то, что данный радикал может быть превращен в реакционно-способный катион окоаммония (ОК) непосредственно на электроде, после изучения научных публикаций на данную тему, нами был подобран первичный окислитель – йодид калия. Введение последнего в реакционную среду позволяло ускорить превращение АСТ, а соответственно положительно влияло на скорость окисления субстрата. Так, в соответствие с механизмом, предложенным в [2], между ОК и АСТ в растворе электролита происходит образование комплекса, который и реагирует с субстратом. Кроме того, на скорость превращения оказывает влияние и добавка основания, в качестве которого могут быть использованы пиридин и его гомологи, в частности 2,6-диметилпиридин.

Подобранная каталитическая система была использована нами для окислительного электропревращения спиртов различного строения в соответствующие альдегиды (кетоны) с высокими выходами. В качестве реакционной среды использовалась смесь дихлорметана и воды (в соотношении 1:2) с добавкой  $\text{NaHCO}_3$  для поддержания pH раствора, а также его электропроводности. Незначительное изменение состава реакционной среды, а именно замена KI на  $\text{NH}_4\text{I}$ , позволяла получить в качестве основного продукта нитрил, а замена 2,6-диметилпиридина на пиридин вела к образованию сложных эфиров.

Полученные данные позволяют сделать выводы о том, что предлагаемая каталитическая система может быть эффективна для окислительного электрокаталитического превращения спиртов в широкий набор продуктов, без значительного изменения состава реакционной смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках научного проекта №16237ГУ/2021.

### Литература

1. Bailey W. F., Bobbitt J. M., Wiberg K. B. Mechanism of the oxidation of alcohols by oxoammonium cations // The Journal of organic chemistry. 2007. Vol. 72. №. 12. P. 4504-4509.
2. Bobbitt J. M. et al. Oxoammonium salt oxidations of alcohols in the presence of pyridine bases // The Journal of Organic Chemistry. 2014. Vol. 79. №. 3. P. 1055-1067.





**Радиосенсибилизирующий эффект наночастиц оксидов металлов  
при рентгеновском облучении бескислородных водно-органических растворов:  
исследование методом спиновых ловушек**

**Ванина А.И., Ширяева Е.С., Баранова И.А.**

*Студент, 3 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [anzhelika.vanina@chemistry.msu.ru](mailto:anzhelika.vanina@chemistry.msu.ru)*

В настоящее время лечение рака является одной из основных проблем медицины. Во многих случаях для лечения онкологических заболеваний используется лучевая терапия, а иногда она является единственным эффективным вариантом. При этом эффективность лучевой терапии ограничена дозой нагрузкой на здоровые ткани. Весьма перспективным решением является комбинирование лучевой терапии с радиосенсибилизирующими препаратами. В качестве радиосенсибилизаторов в последние годы внимание привлекают наночастицы (НЧ), содержащие элементы с высоким относительно мягких биологических тканей атомным номером. Это особенно важно при использовании рентгеновского излучения, для которого характерна очень сильная зависимость коэффициентов поглощения от атомного номера (так называемое «физическое усиление»). Несмотря на то, что радиосенсибилизаторы на основе металлов и оксидов металлов активно изучаются для использования в медицине, а некоторые из них проходят клинические испытания, фундаментальная проблема обоснованного выбора наносенсибилизаторов для лучевой терапии далека от окончательного решения. Цель данной работы - определение влияния состава, размеров оксидных наночастиц, а также типа их стабилизаторов на физическое усиление в бескислородных модельных водно-органических системах, облученных рентгеновским излучением.

НЧ оксидов металлов ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{WO}_3$ ) были синтезированы с использованием подходов золь-гель синтеза и гидротермального синтеза. Экспериментальный подход для определения количества образующихся под действием излучения гидроксильных радикалов заключается в использовании метода спиновых ловушек для захвата короткоживущих радикалов. В исследуемых образцах (НЧ/вода/метанол) гидроксильные радикалы дают радикалы  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , которые захватываются ловушкой (С-фенил-N-трет-бутилнитрон, ФБН) с образованием стабильных органических радикальных аддуктов, регистрируемых с помощью ЭПР-спектроскопии. Для облучения использовалось рентгеновское излучение (трубка с вольфрамовым анодом, непрерывный спектр с эффективной энергией  $\sim 20$  кэВ).

Получены кривые накопления радикальных аддуктов в зависимости от дозы для НЧ оксидов металлов различного состава ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{WO}_3$ ) и размера в присутствии разных низкомолекулярных стабилизаторов. Полученные данные показывают сильную зависимость «физического усиления» от размера НЧ и стабилизатора. Увеличение диаметра НЧ на порядок приводит к почти двукратному уменьшению усиления (сравнивалось для диаметров 2 и 20 нм). Дальнейшее же увеличение размера практически не оказывает влияния на сенсибилизирующее действие. Использование стабилизатора с достаточно большой молекулярной массой ( $\sim 200$  г/моль) также приводит к уменьшению физического усиления примерно на  $\sim 40\%$ . Наилучшие результаты достигаются в случае НЧ  $\text{WO}_3$  диаметром 2 нм, стабилизированных этиленгликолем.

*Авторы выражают благодарность В.И. Фельдману за обсуждение результатов, Саночкиной Е.В. за вклад в методику эксперимента, Каменевой С.В. за синтез наночастиц. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-73-00054.*





**Анализ спектров электрохимического импеданса и строения твёрдоэлектролитной интерфазы на электроосаждённом металлическом литии с использованием метода распределения времен релаксации**

**Васильев Ф.А., Алпатов С.С., Семенихин О.А.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [47argentum108@mail.ru](mailto:47argentum108@mail.ru)*

Спектроскопия электрохимического импеданса является мощным инструментом исследования строения межфазных границ и кинетики электрохимических процессов в самых разнообразных системах. Для обработки полученных спектров наиболее часто прибегают к методу эквивалентных схем, однако он имеет существенные ограничения в случае, если эквивалентная схема для исследуемой задачи не известна или требует уточнения. Полезной альтернативой для расшифровки спектров импеданса выступает метод распределения времён релаксации (distribution of relaxation times, DRT) [1]. Он позволяет вычленить из интегрального отклика системы (спектр импеданса является интегральной кривой) компоненты, доминирующие в определённом диапазоне времён/частот посредством нахождения зависимости функции распределения от времени/частоты. То есть можно определить число таких компонент (пиков функции распределения) и их относительные интенсивности, что позволяет делать ценные заключения об электрохимической системе и протекающих в ней процессах.

Целью данной работы являлось подтверждение наличия связи закономерностей, наблюдаемых при электроосаждении металлического лития на медных и литиевых электродах, с различиями в свойствах так называемой твёрдоэлектролитной интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая образуется на электродах при контакте с электролитом [2].

Показано, что добавление в состав электролита поверхностно-активных веществ, таких как цетилтриметиламмоний бромид и гексадецилпиридиний бромид, приводит к значительному изменению свойств SEI, что приводит к торможению процессов электроосаждения лития и связанных с ними процессах дендритообразования в этих условиях. Однако данные ПАВ не способны эффективно подавлять процессы дендритообразования, так как указанные явления связаны не с адсорбцией на поверхности растущего осадка, а только с их влиянием на свойства слоя SEI на электроде.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00512.*

### Литература

1. Ciucci F., Chen C. Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times: A Bayesian and Hierarchical Bayesian Approach // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 167. P. 439-454.
2. Алпатов С.С., Васильев Ф.А., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А., Семенихин О.А. Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ // *Электрохимия*. (На рассмотрении)





## Зависимость характеристик ванадиевой проточной батареи от чистоты ванадийсодержащего сырья

*Вераксо Д.Э., Пичугов Р.Д.*

*Студент, 2 курс магистратуры*

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

*E-mail: [darya.verakso@mail.ru](mailto:darya.verakso@mail.ru)*

Электрохимические системы накопления энергии становятся все более востребованными. Среди них особое место отводится проточным редокс-батареям (ПРБ), перезаряжаемым химическим источникам тока, в которых электрическая энергия запасена в виде химической энергии жидких реагентов (электролитов). Данная технология является наиболее экономически выгодной для стационарного хранения большого объема электроэнергии.

На сегодняшний день в коммерческих приложениях используется ванадиевая ПРБ (ВПРБ). Для данной системы применяется электролит на основе ванадийсодержащих солей. В обеих полужайках ВПРБ используются электролиты одинакового химического состава, и именно стоимость электролита определяет около половины капитальной стоимости энергоустановки на основе ВПРБ, которая, в свою очередь, определяется стоимостью и зависит от чистоты исходного ванадийсодержащего сырья. По этой причине баланс между чистотой сырья для приготовления электролита и характеристиками ВПРБ является крайне актуальной задачей.

В данной работе для оценки влияния примесей на эксплуатационные характеристики ВПРБ исследовались электролиты, приготовленные из пентаоксида ванадия разной чистоты. Примесный состав исходного сырья определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Приготовленные ванадиевые электролиты исследовались в ячейках ВПРБ в длительных заряд-разрядных испытаниях. Концентрация и состав ванадия в электролитах до и после заряд-разрядных испытаний оценивались кулонометрическим титрованием и при помощи оптических спектров поглощения. В результате было оценено влияние чистоты сырья на основные характеристики ВПРБ – поляризационные кривые, эффективности, степень использования емкости. С использованием кулонометрических датчиков контроля состояния заряда батареи было исследовано влияние примесного состава на скорость падения емкости ВПРБ. Показано, что скорость падения емкости ВПРБ определяется ростом средней степени окисления ионов ванадия в электролите вследствие протекания побочных процессов, интенсивность которых значительно снижается даже при слабом уменьшении содержания примесей в составе электролита.

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента для молодых кандидатов наук, проект №МК-3473.2022.1.3.*





**Однореакторный синтез металлополимерных нанокомпозитов  
на основе наночастиц серебра: кинетика полимеризации и формирование  
металлической фазы в облученных водных растворах 1-винил-1,2,4-триазола,  
содержащих ионы  $\text{Ag}^+$**

**Виноградов Р.А.<sup>1</sup>, Жариков А.А.<sup>1</sup>, Зезина Е.А.<sup>1</sup>, Зезин А.А.<sup>1,2</sup>, Поздняков А.С.<sup>3</sup>**

*Студент, 3 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных соединений им. Н.С.Ениколопова РАН,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия  
E-mail: [vinogr.rodion@gmail.com](mailto:vinogr.rodion@gmail.com)*

Наночастицы металлов обладают уникальными электрофизическими, оптическими, химическими, каталитическими и антибактериальными свойствами. В последние годы всё больше внимания уделяется системам, в которых одновременно происходит формирование наночастиц и синтез стабилизирующей полимерной матрицы.

В настоящей работе путем радиационно-химического восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  и радиационно-индуцированной полимеризации мономера были получены металлополимерные нанокомпозиты на основе поливинилтриазола (ПВТ), содержащие наночастицы серебра. Функциональные группы ПВТ являются эффективными лигандами по отношению к ионам переходных металлов, что обуславливает его высокую способность стабилизировать наночастицы металлов. В свою очередь, основными преимуществами радиационно-химического подхода является возможность контроля условий синтеза путём варьирования мощности и величины поглощённой дозы, а также чистота восстановителя – сборка наночастиц происходит в водных растворах без добавления химических агентов. Помимо этого, в ходе радиолитического разложения воды образуются радикальные продукты, выступающие в качестве инициаторов полимеризации, что также обуславливает отсутствие необходимости в использовании дополнительных иницирующих агентов.

В работе были исследованы кинетические особенности полимеризации ВТ в присутствии ионов серебра. Показано, что интенсивное формирование наночастиц происходит в основном после завершения процессов полимеризации ВТ. Полученные значения радиационно-химических выходов и начальных скоростей конверсии ВТ в мономер для растворов с разной концентрацией  $\text{Ag}^+$  позволяют судить о влиянии ионов серебра на скорость полимеризации ВТ. В частности, было обнаружено, что уменьшение концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  до соотношения ВТ/ $\text{Ag}^+$  50/1 приводит к некоторому снижению начальной скорости полимеризации, однако, в то же время, эксперименты с мольным отношением ВТ/ $\text{Ag}^+$  5/1 и 10/1 не показали существенного изменения в значениях радиационно-химических выходов конверсии ВТ. В целом, полученные результаты позволяют сделать вывод о высокой эффективности и большом потенциале радиационно-химического подхода для однореакторного получения металлополимерных нанокомпозитов.

### Литература

1. Zharikov A.A., Zezin A.A., Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F. The radiational chemical reduction of silver ions in watersuspensions of poly(vinyltriazole): the kinetic peculiarities of the formation of nanoparticles. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2020. V. 75, № 2. P. 87–91.
2. Zezin A.A., Zharikov A.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk, S.S., Zezina E.A. One-Pot Preparation of Metal–Polymer Nanocomposites in Irradiated Aqueous Solutions of 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Silver Ions // Polymers. 2021. V. 13. P. 4235



**Влияние состава электролита на процессы, протекающие в Mg-O<sub>2</sub> аккумуляторе****Голубев М.В.<sup>1</sup>, Захарченко Т.К.<sup>1,2</sup>***Студент, 5 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*ФИЦ химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия**E-mail: [mikhail.golubev@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.golubev@chemistry.msu.ru)*

В настоящее время все более актуальными становятся исследования, направленные на разработку химических источников тока, обладающих большей энергоёмкостью, чем у литий-ионных аккумуляторов, т.к. удельные характеристики последних остаются недостаточно высокими для таких применений, как, например, электротранспорт. Одно из таких направлений – металл-кислородные аккумуляторы. Среди них наибольшей теоретической удельной энергией обладают магниевые кислородные (Mg-O<sub>2</sub>) аккумуляторы (3.9 кВт·ч/кг при разряде до MgO) [1]. В процессе разряда Mg-O<sub>2</sub> аккумулятора на катоде протекает реакция восстановления кислорода (РВК). Продукты разряда (MgO или MgO<sub>2</sub>) малорастворимы, являются диэлектриками и их образование на поверхности электрода приводит к его пассивации. Для возможности заряда такого аккумулятора необходимо использование апротонных электролитов с широким окном электрохимической стабильности, однако на сегодняшний день такие системы остаются малоизученными.

В данной работе изучалась РВК в присутствии ионов магния в ДМСО, тетраметилсульфоне, ацетонитриле и диглиме при помощи ЦВА на плоском стеклоуглеродном электроде, а также проводился гальваностатический разряд Mg-O<sub>2</sub> ячеек с магниевым анодом и катодом из пористой углеродной бумаги. Также, в электролит для Mg-O<sub>2</sub> ячеек добавлялся MgCl<sub>2</sub>, поскольку его наличие может способствовать понижению перенапряжения растворения магния на аноде [2].

Во всех исследуемых растворителях удалось добиться воспроизводимой вольтамперограммы при повышении анодного предела циклирования выше предела разложения электролита, при этом ни в одном случае не наблюдалось отдельного окисления твёрдых продуктов РВК и окисления электролита. В ДМСО при малой степени пассивации электрода наблюдалось расщепление катодного пика РВК на два, которые соответствуют первому и второму переносу электрона в РВК, при этом первый перенос электрона в ходе циклирования стал преобладающим. Стоит отметить, что преобладание первого переноса электрона более благоприятно для Mg-O<sub>2</sub> аккумуляторов, поскольку образование продуктов разряда в таком случае может происходить в объёме. На вольтамперограмме в диглиме не наблюдалось отчётливых пиков, что может быть связано с низкой ионной проводимостью электролита. При гальваностатическом разряде Mg-O<sub>2</sub> ячеек значительную ёмкость удалось достигнуть только при использовании электролита на основе ДМСО, при этом добавка MgCl<sub>2</sub> увеличивает разрядное напряжение, но не влияет на разрядную ёмкость. На основе РСМА углеродной бумаги после разряда Mg-O<sub>2</sub> ячейки было предположено, что в процессе разряда образуется MgO<sub>2</sub>, при этом данные порошковой дифракции свидетельствуют о том, что продукт аморфный. Слишком быстрое падение напряжения при гальваностатическом разряде в случае других растворителей может быть связано со слишком быстрой пассивацией магниевых анодов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-20089.*

**Литература**

1. Smith J.G. et al. Theoretical Limiting Potentials in Mg/O<sub>2</sub> Batteries // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. №. 5. P. 1390-1401.
2. Ng K. L., Shu K., Azimi G. A rechargeable Mg|O<sub>2</sub> battery // Science. 2022. Vol. 25. №. 8. P. 104711.





## Разработка бескалибровочного устройства на основе оптических сенсоров для *in situ* анализа биологических жидкостей

Грязев И.П., Калинин А.В., Пешикова М.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [iv.gryazev@gmail.com](mailto:iv.gryazev@gmail.com)

Проблема персонализации медицины в последнее время становится все актуальнее. Решением данной проблемы могут стать дешевые экспресс устройства, основанные на полимерных объемных ионоселективных оптических сенсорах (оптодах), применяющиеся во многих областях в качестве инструментов анализа, обладающих низкими пределами обнаружения, нечувствительностью к электрическим помехам и компактностью. Оптический сигнал может быть считан дистанционно как с помощью профессиональной аппаратуры, так и с помощью камеры смартфона [1]. Параллельно ведущиеся работы по созданию безградуировочной шкалы [2] (рис. 1) для оптодного массива, позволят нивелировать влияние освещенности и изменения состава сенсорной фазы со временем. Однако до сих пор не было изучено взаимодействие оптодных составов с материалами, которые могли бы быть использованы для создания аналитических устройств. Инертность материала и стабильность аналитических характеристик сенсоров являются ключевыми аспектами, необходимыми для использования подобных устройств на практике.

В ходе данной работы была изучена применимость безградуировочной шкалы для проведения анализа, а также получены результаты предварительных экспериментов по изучению взаимодействия оптодных композиций с материалами полимерных подложек (рис. 2), наиболее подходящими для создания экспресс устройства.

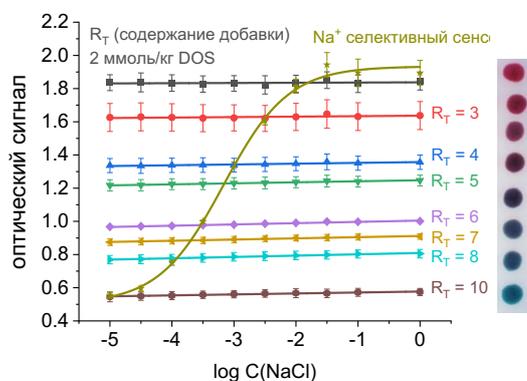


Рис. 1. Кривые отклика сенсорной композиции и элементов шкалы различного состава на натрий

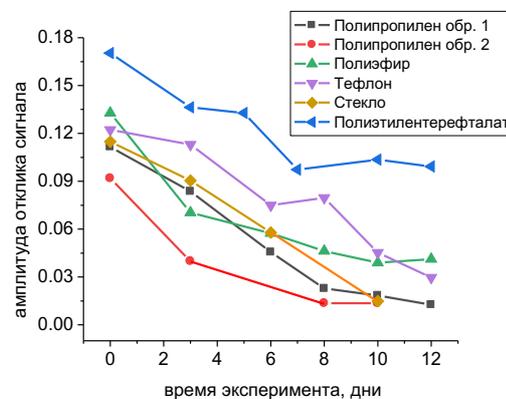


Рис. 2. Временная зависимость амплитуды отклика сенсоров на различных подложках

### Литература

1. D'Andrea A., Pomarico G., Nardis S., Paolesse R., Natale C. Di, Lvova L. Chemical traffic light: A self-calibrating naked-eye sensor for fluoride // *Porphyrim Science By Women* (In 3 Volumes) World Scientific Publishing Company, 2020. P. 983–990.
2. Тюфяков Н.Ю. Разработка и экспериментальная апробация безградуировочных многоцелевых массивов ионоселективных оптических сенсоров. Санкт-Петербург, 2021. 72 с.





**Электрохимические свойства катода на основе пентоксида ванадия,  
модифицированного серой  
Дерменжи А.**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [st098470@student.spbu.ru](mailto:st098470@student.spbu.ru)*

Целью данного исследования являлось получение катодного материала на основе оксида ванадия и серы ( $\text{VO}_x\text{S}$ ) с определёнными морфологическими и электрохимическими характеристиками для литий-металлического аккумулятора. Исследование его электрохимических характеристик проводили в коммерческом электролите (1 М  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате:диэтилкарбонате) для литий-ионных аккумуляторов в элементах типа CR2032 с литиевым анодом. Проведена характеристика полученных материалов и оптимизирована методика синтеза катодного материала  $\text{VO}_x\text{S}$  для изготовления электродов на его основе.

Актуальность этой работы состоит в разработке материала для аккумулятора с более высокой ёмкостью по сравнению с существующими на сегодняшний день литий-ионными аккумуляторами. Повышение ёмкости предполагалось реализовать за счёт синтеза нового катодного материала [1]. Требовалось получить материал с удельной ёмкостью по результатам тестирования в лабораторных условиях: не менее 350 мА·ч/г на первом разрядном цикле, не менее 250 мА ч/г на 10-м разрядном цикле (ток 0.02 мА/г).

Научная новизна состояла в том, что за счёт введения в ходе синтеза в реакционную смесь серы, как доступного, дешёвого реагента, можно получить смешанный оксид ванадия, для которого достигаются требуемые удельные ёмкости, таким образом можно получить более высокую ёмкость (около 400 мАч/г) по сравнению с ёмкостью исходного оксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

*Благодарности: научному руководителю, доценту Института химии СПбГУ Елисейевой С.Н. за наставление в процессе выполнения работы; доценту Института химии СПбГУ Осмоловской О.М. за предоставление синтезированных материалов для исследования; Волкову Ф.С. и Каменскому М.А. за помощь в реализации данной работы и освоении электрохимических методов. Работа выполнена в рамках договора НИР для компании АО «АК «Ригель.»*

#### **Литература**

1. Huang X. et al. Vanadium Pentoxide-Based Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Morphology Control, Carbon Hybridization, and Cation Doping // Part. Part. Syst. Charact. 2015. Vol. 32. № 3. P. 276–294.



**Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений р-металлов****Дернов Г.В.<sup>1</sup>, Захарченко Т.К.<sup>2,3</sup>, Исаев В.В.<sup>1,3</sup>***Студент, 3 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*<sup>3</sup>*ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия**E-mail: [glebdernov@mail.ru](mailto:glebdernov@mail.ru)*

Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) в связи с их высокой теоретической плотностью энергии привлекли к себе большое внимание исследователей. Однако на данном этапе разработки таких ХИТ в ходе разряда и заряда ЛКА возникают существенные трудности, связанные с основным продуктом разряда пероксидом лития. В процессе разряда ЛКА происходит пассивация электрода  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , а в процессе заряда ЛКА становится затруднённым его окисление, которое объясняется его низкой электронной проводимостью и его малой растворимостью в электролите. Одним из способов решения вышеперечисленных проблем является введение в систему бифункциональных медиаторов, способствующих образованию пероксида лития в объеме раствора, а не на поверхности электрода в ходе разряда, и его разложению в ходе заряда.

В ходе данной работы в качестве бифункциональных медиаторов разряда/заряда были исследованы следующие соединения:  $\text{Ph}_3\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ),  $\text{Ph}_3\text{MeHal}_2$  ( $\text{Me} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и  $\text{Ph}_3\text{MeCl}$  ( $\text{Me} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ge}$ ). Для каждого соединения были проведены исследования механизма реакции восстановления/выделения кислорода, в том числе в присутствии ионов лития, в электролите на основе диметилсульфоксида на стеклоуглеродном рабочем электроде, а также исследованы кривые разряда и заряда литий-кислородной ячейки в электролите на основе диметилового эфира тетраэтиленгликоля с положительным электродом из углеродной бумаги.

Было установлено, что в условиях работы литий-кислородного аккумулятора  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  электрохимически неустойчив, поэтому в дальнейшем данное соединение не исследовалось. Аналогичный вид вольтамперограмм в присутствии и отсутствии  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  в ячейке указывает на то, что данное соединение никак не влияет на механизм работы аккумулятора и, следовательно, не является медиатором разряда. Также отсутствие анодных пиков на вольтамперограмме для  $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2$  в насыщенном кислородом растворе свидетельствует о том, что сила связывания  $\text{Sb}$  с  $\text{O}_2^-$  настолько большая, что это препятствует образованию  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , поэтому данное соединение не проявляет свойств медиатора разряда. Разряд ячеек с использованием металлоорганических соединений на основе  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$  приводит к увеличению разрядной ёмкости, причём при использовании  $\text{Ph}_3\text{BiHal}_2$  она оказывается наибольшей. Следовательно, данные соединения являются медиаторами разряда. Сравнение разрядных кривых хлоридных и бромидных металлоорганических соединений показывает, что тип галогенид-иона не влияет на разрядную ёмкость. При этом использование бромидных соединений приводит к уменьшению напряжения заряда на 0.4 В по сравнению с хлоридными, поскольку образующееся при окислении  $\text{Br}^-$  соединение является медиатором заряда [1].

Таким образом, наиболее перспективным в качестве бифункционального медиатора разряда/заряда литий-кислородного аккумулятора из всех вышеперечисленных металлоорганических соединений является  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$ , так как его добавление в ячейку приводит к значительному увеличению ёмкости разряда и к существенному снижению напряжения заряда.

**Литература**

1. Park, J.-B., Lee, S. H., Jung, H.-G., Aurbach, D., & Sun, Y.-K. // *Advanced Materials*. 2017. Vol. 1. P. 30.





**Кинетические ограничения пористых композитных электродов  
на основе катодного материала  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$**

**Дьяконов А.К.,<sup>1</sup> Захаркин М.В.<sup>1</sup>, Никитина В.А.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 4 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Сколковский институт науки и технологии, центр энергетических технологий,  
Москва, Россия*

*E-mail: [andrdyakonov2001@yandex.ru](mailto:andrdyakonov2001@yandex.ru)*

На сегодняшний день одной из наиболее востребованных технологий запасаения энергии являются литий-ионные аккумуляторы. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) также привлекают интерес исследователей ввиду большей распространенности натрия в земной коре. Одной из наиболее актуальных задач является разработка высокомоощных НИА, сохраняющих высокую удельную емкость при высоких тока разряда. Однако, избежать потери энергоёмкости НИА при высоких плотностях тока затруднительно ввиду различных кинетических ограничений, которые могут реализовываться как на уровне медленной диффузии ионов натрия/фазовой границы в частицах электродного материала и замедленного переноса ионов через межфазную границу электродный материал/раствор электролита, так и на уровне пористого композитного электрода. В последнем случае снижение мощностных характеристик может быть обусловлено концентрационной поляризацией в порах композитного электродного материала [1], а также омическими эффектами из-за невысокой электронной проводимости самого композита и раствора электролита в порах композита [2].

В настоящей работе проведено исследование влияния скорости разряда на поляризационные эффекты, наблюдающиеся для электродов различной толщины и пористости. В качестве объекта исследования был выбран катодный материал ( $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , NVP) [3]. Этот материал демонстрирует относительно высокую теоретическую емкость 118 мАч/г, соответствующую деинтеркаляции двух ионов натрия на формульную единицу. Для соединения NVP характерно протекание фазового перехода в широком интервале составов, что приводит к появлению плато на кривых заряда и разряда. В работе получены данные о зависимости величины извлекаемого заряда от пористости композитных электродов на основе катодного материала NVP с нагрузками 0,25, 1 и 2 мАч/см<sup>2</sup>. Предпринята попытка диагностики природы возникающих кинетических ограничений в композитных электродах на основе анализа спектров электрохимического импеданса, зарегистрированных в трехэлектродной конфигурации электрохимической ячейки.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 17-73-30006-П).*

#### **Литература**

1. Levi M.D., Aurbach D. Impedance of a single intercalation particle and of non-homogeneous, multilayered porous composite electrodes for Li-ion batteries // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society. 2004. Vol. 108. № 31. P. 11693–11703.
2. Beuse T., Fingerle M., Wagner C., Winter M., Börner M. Comprehensive insights into the porosity of lithium-ion battery electrodes: A comparative study on positive electrodes based on  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC622) // Batteries. MDPI. 2021. Vol. 7. № 4. P. 70.
3. Zhu Y., Xu H., Ma J., Chen P., Chen Y. The recent advances of NASICON- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for sodium-ion batteries // J. Solid State Chem. Academic Press. 2023. Vol. 317. P. 123669.



**Иммобилизованные нитроксильные группы в комбинации с молекулярной редокс-медиаторной системой для электрокаталитического восстановления кислорода****Кальнин А.Ю., Левин О.В***Аспирант, 2 год обучения**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [arseniykalinin@gmail.com](mailto:arseniykalinin@gmail.com)*

Активное развитие технологий в сфере энергетики вызвано расширяющейся глобальной потребностью в чистых источниках энергии. Наряду с многочисленными технологиями, топливные элементы (ТЭ) являются широко признанным и многообещающим способом преобразования и хранения энергии. Однако, медленная кинетика реакции восстановления кислорода (РВК) на катоде ТЭ является существенным ограничением. Это приводит к потребности в активных, дешёвых и надёжных материалах для катализаторов РВК.

В данной работе описан новый тип каталитической системы для РВК. Система состоит из электрода, модифицированного нитроксильными группами, и электролита с анионными редокс медиаторами. В процессе катализа РВК реализовано два последовательных цикла реакций: окисление  $\text{NO}_x$  частиц кислородом воздуха и последующее окисление молекул ТЕМРО окисленной формой  $\text{NO}_x$ . Продуктом окисления ТЕМРО является оксоаммонийная форма данной молекулы. Эти формы восстанавливаются на углеродном катоде. В данной системе кислород не восстанавливается ни на углеродном электроде, ни в реакции с ТЕМРО, однако, он эффективно восстанавливается в реакции с  $\text{NO}_x$  частицами. В свою очередь, молекулы  $\text{NO}_x$  эффективно восстанавливаются в реакции с ТЕМРО, но практически не восстанавливаются на поверхности катода, в то время как оксоаммонийная форма ТЕМРО восстанавливается на катоде при малом перенапряжении с образованием ТЕМРО радикалов. Такой каталитический цикл описан [1] для растворимых ТЕМРО медиаторов, однако в такой форме едва ли может быть применён в ТЭ.

В нашей работе, которая была опубликована [2], мы электрохимически синтезировали редокс-проводящий полимер, модифицированный ТЕМРО группами. Проводящее основание, являющееся пи-сопряжённым полимером, позволяет быстро передавать заряд между ТЕМРО группами и поверхностью токоподвода, а макромолекулярная структура полимера препятствует его растворению. В результате иммобилизация полимера на электроде улучшает кинетику процесса и позволяет обойти проблемы, связанные с низкой стабильностью ТЕМРО в водных электролитах.

*Работы была выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00035.*

**Литература**

1. Gerken J.B., Stahl S.S. High-Potential Electrocatalytic  $\text{O}_2$  Reduction with Nitroxyl/ $\text{NO}_x$  Mediators: Implications for Fuel Cells and Aerobic Oxidation Catalysis // ACS Cent Sci. 2015. V. 1. № 5. P. 234-43.
2. Lukyanov D.A., Kalnin A. Y., Rubicheva L.G., Potapenkov V.V., Bakulina O.Y., Levin O.V. Application of a ТЕМРО-Polypyrrole Polymer for  $\text{NO}_x$ -Mediated Oxygen Electroreduction // Catalysts. 2022. Vol. 12. № 11.





**Исследования электрохимических реакций,  
протекающих в ходе заряд/разряда в водных Zn//MnO<sub>2</sub> аккумуляторах  
Каменский М.А.**

*Аспирант, 3 год обучения*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [kamenskiim689@gmail.com](mailto:kamenskiim689@gmail.com)*

Водные цинк-ионные аккумуляторы в настоящее время представляют интерес для дальнейшего промышленного их применения в сфере стационарных источников для хранения энергии за счет высокой гравиметрической и объемной емкости цинкового анода, широкой распространенности природных ресурсов, возможности использования водных электролитов и низкой стоимости. Перспективными представляются катодные материалы на основе нетоксичного оксида марганца ввиду высокого потенциала окисления среди других катодных материалов, низкой стоимости и простоты синтеза. Тем не менее, образующийся в ходе редокс-перехода ион  $Mn^{3+}$  склонен к диспропорционированию в растворах электролитов ввиду искаженной геометрии, что ведет к постепенному растворению катодного материала в ходе циклирования. Эффективным методом борьбы и способом стабилизации катода является добавление в раствор электролита соли марганца (II) с соответствующим противоионом (в частности, широко используются растворы на основе  $ZnSO_4$  и  $MnSO_4$ ) [1].

Как следствие, в водном растворе электролита присутствует три сорта катионов, способных к химическим или электрохимическим превращениям с участием  $MnO_2$ :  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $H^+$ . Ввиду подобного разнообразия, вопрос о механизме катодной реакции до сих пор остается дискуссионным. В настоящее время выделяют до четырех вариантов возможного описания механизмов: обратимая интеркаляция ионов  $Zn^{2+}$  или  $H^+$  по отдельности [2], совместная интеркаляция  $Zn^{2+}$  и  $H^+$  [3], обратимое осаждение/растворение  $MnO_2$  в ходе заряд/разряда [4].

В докладе будут освещены основные предлагаемые в литературе варианты механизма катодных материалов на основе  $MnO_2$ , показаны основные методы изучения механизма реакций заряда/разряда, а также представлены результаты по исследованиям электрохимического отклика ячейки на основе  $MnO_2$  в отсутствие цинковых электродов в трех типах электролитов: водные растворы 0.1 М  $MnSO_4$ , 2 М  $ZnSO_4$  и 2 М  $ZnSO_4$  / 0.1 М  $MnSO_4$ , установлено изменение pH растворов электролитов в ходе окисления/восстановления.

### Литература

1. Qiu, C., Zhu, X., Xue, L., Ni, M., Zhao, Y.; Liu, B., Xia, H. The Function of  $Mn^{2+}$  Additive in Aqueous Electrolyte for Zn/ $\delta$ - $MnO_2$  Battery // *Electrochim. Acta*. 2020. Vol. 351. P.136445.
2. Pan, H., Shao, Y., Yan, P., Cheng, Y., Han, K.S., Nie, Z., Wang, C., Yang, J., Li, X., Bhattacharya, P.; et al. Reversible Aqueous Zinc/Manganese Oxide Energy Storage from Conversion Reactions // *Nat. Energy*. 2016. Vol. 1. P. 1–7.
3. Sun, W., Wang, F., Hou, S., Yang, C., Fan, X., Ma, Z., Gao, T., Han, F., Hu, R., Zhu, M.; et al. Zn/ $MnO_2$  Battery Chemistry with  $H^+$  and  $Zn^{2+}$  Coinsertion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 9775–9778.
4. Guo, X., Zhou, J., Bai, C., Li, X., Fang, G., Liang, S. Zn/ $MnO_2$  Battery Chemistry with Dissolution-Deposition Mechanism // *Mater. Today Energy*. 2020. Vol. 16. P. 100396.





## Электронно-лучевая полимеризация элементного фосфора

**Костин Е.М.**

Студент, 4 курс бакалавриат

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,

Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: [zhenya-kostin-01@mail.ru](mailto:zhenya-kostin-01@mail.ru)

Полимеризация фосфора – процесс, характеризующийся сложностью операций, высокими затратами энергии и финансовых средств, а также необходимостью строгого соблюдения техники безопасности по работе с фосфором и охраны труда. Токсичность и взрывоопасность белого фосфора также создает проблемы для манипуляций с ним. Актуальность работы обусловлена тем, что радиационное получение полимерным форм фосфора более безопасно по сравнению с термическим переделом. Совершенствование технологических схем получения красного фосфора невозможно без понимания фундаментальных принципов протекания конверсии мономера (белого фосфора) в полимерную форму [1–3].

В данной работе рассматривается полимеризация элементного фосфора под воздействием ускоренных электронов.

Образцы очищенного элементного фосфора, помещённые в водную среду, подвергали воздействию электронного пучка. Всего было подготовлено 5 образцов, масса образцов составляла 1.90–3.16 г.

Облучение проводилось на линейном ускорителе LINS-02-500 пучком ускоренных электронов с энергией 3 МэВ, мощность дозы составила 126 Гр/с.

В ходе экспериментов планировалось получить образцы со значениями поглощённой дозы 25, 50, 75, 100, 150 кГр. Однако для образцов 3–5 запланированная доза не была достигнута из-за их разгерметизации вследствие протекания радиолиза воды.

Предположительно отмечено повышение степени конверсии белого фосфора в красный в образцах 1–2 при увеличении поглощённой дозы, а также возможно радикальное окисление поверхностных слоёв образцов 3–5 при взаимодействии с водой и продуктами её радиолиза.

*Выражаю благодарность научному руководителю к. х. н., доценту кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Алексею Андреевичу Занину, а также руководителю лаборатории электронно-лучевой конверсии энергоносителей Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук д. х. н. Александру Владимировичу Пономареву.*

### Литература

1. Tarasova N.P., Zanin A.A., Sobolev P.S., Ivanov A.B. New approaches to the synthesis of modified red phosphorus under the high-energy radiation // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2021. №197. P. 1-2
2. Tarasova N. P., Zanin A. A. Synthesis of inorganic polymers under ionizing and super high frequency irradiation: role of reaction media // Pure and Applied Chemistry. 2019. Vol. 91. № 4. P. 671-686.
3. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. Радиационно-химическая трансформация элементного фосфора в присутствии ионных жидкостей // Доклады академии наук. 2013. №4. С. 420-423.
4. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Zanin A.A. Advanced approaches in radiation-chemical synthesis of phosphorus-containing polymers // Comptes Rendus Chimie. - 2010. №8-9. P. 1028-1034.



## Микроструктура, коррозионная стойкость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта

Кузнецова И.И.<sup>1</sup>, Лебедева О.К.<sup>1</sup>, Культин Д.Ю.<sup>1</sup>,

Калмыков К.Б.<sup>1</sup>, Перов Н.С.<sup>2</sup>, Кустов Л.М.<sup>1</sup>

Аспирант, 3 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Кафедра магнетизма физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

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

Сплавы с нанесенными наночастицами на поверхности обладают преимуществом перед сплавами, покрытыми тонким слоем неструктурированного оксида. Кроме улучшенных физических характеристик, повышается устойчивость сплавов к коррозии.

Одним из методов модифицирования поверхности наночастицами является действие электрического тока в среде гидрофобных/гидрофильных ионных жидкостей (ИЖ). Наноструктуры обладают не только каталитическими свойствами, но также способствуют коррозионной устойчивости различных сплавов [1].

Важными параметрами, необходимыми для описания коррозии, являются: концентрация хлорид-ионов в среде электролита, описание микроструктуры, особенно неоднородностей поверхности, состав оксидного слоя [2].

Для исследования коррозионной устойчивости модифицированных наночастицами сплавов были получены образцы с разной морфологией поверхности (Рис.1а). Далее проводилось изучение коррозионных и магнитных характеристик сплавов. Методом импедансной спектроскопии (Рис.1б) рассчитаны значения сопротивления раствора  $R_s$ , значение элемента постоянной фазы CPE, связанного с емкостью двойного слоя, в том числе с емкостью модифицированного поверхностного слоя и  $R_p$ -сопротивление переноса заряда через межфазную границу. Проанализировано значение поляризационной устойчивости сплавов в хлоридном растворе при проведении электрохимической коррозии.

Изучены магнитные характеристики сплава (удельная намагниченность и коэрцитивная сила) с различно-подготовленной поверхностью. Получены изображения доменной структуры поверхности до коррозионных испытаний и после (Рис.1в).

Установлено, что модифицирование поверхности при анодировании дает защиту от коррозии, при этом не сказывается на магнитных свойствах самого сплава. Значение коэрцитивной силы меняется только после воздействия коррозионных факторов.

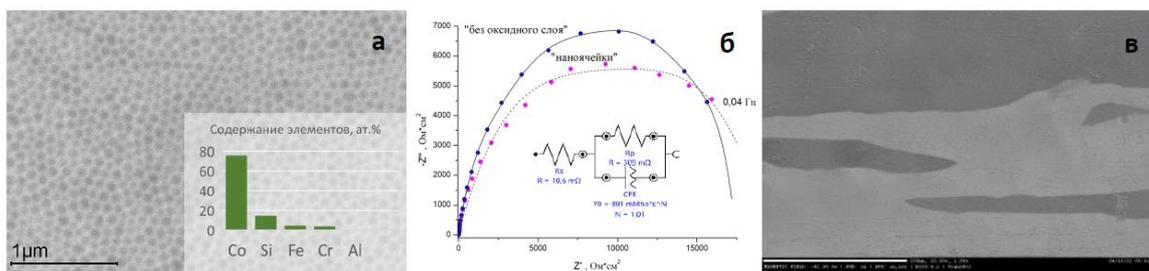


Рис. 1. **а** Морфология поверхности модифицированного «наноструктурами» сплава; **б** годографы импеданса для модифицированной и шлифованной поверхности сплава; **в** доменная структура модифицированного сплава

### Литература

1. Lebedeva, O., Snytko, V., Kuznetsova, I., Kalmykov, K., Kultin, D., Root, N., Philippova, S., Dunaev, S., Zakharov A., Kustov, L. Impact of Pretreatment of Metal Glass Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> on Anodization in 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid // Metals. 2020. Vol. 10. No. 5. P. 583.
2. Nyby, C., Guo, X., Saal, J. E., Chien, S.-C., Gerard, A. Y., Ke, H., Frankel, G. S. Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys // Sci. Data. 2021. Vol. 8. No. 1. P.1-11.



## Электрохимические свойства редокс-активных электролитных систем на основе новой ферроценсодержащей ионной жидкости

Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С., Савилов С.В.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [mikhail.levin@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.levin@chemistry.msu.ru)

В последние годы возрос интерес к редокс-электролитам, использование которых позволяет значительно увеличить емкостные характеристики суперконденсаторов за счет обратимых окислительно-восстановительных процессов [1]. Электрохимические свойства электролита, такие как электрохимическое окно и электропроводность, вязкость в значительной степени определяют плотность энергии и удельную мощность источников тока.

В данной работе проведен ряд электрохимических испытаний электролитных систем на основе новой ионной жидкости (ИЖ) – бис(трифторометансульфонил)имид этил-диметил-(ферроценилметил)аммония ([EDFA][NTf<sub>2</sub>]), синтезированной согласно Схеме 1. В качестве растворителя был использован ацетонитрил, а в качестве фонового электролита бис(трифторометансульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия ([EMIm][NTf<sub>2</sub>]). Транспортные свойства редокс-активной ИЖ были исследованы при помощи циклической вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом. В качестве образцов использовались растворы [EDFA][NTf<sub>2</sub>] различной концентрации от 0.01 до 0.10 М (в присутствии 1 М фонового электролита [EMIm][TFSI]). Установлено, что коэффициент диффузии катиона этил-диметил-(ферроценилметил)аммония варьируется в интервале от  $7.7 \cdot 10^{-6}$  до  $11.1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (в интервале концентраций ИЖ 0.1–1 М). Также был определен потенциал окисления/восстановления катиона, который составил 0.27 В (против электрода сравнения Ag / 0.01 М AgNO<sub>3</sub> + 0.1 М перхлората тетрабутиламмония в ацетонитриле). Электролитные системы были изучены методом спектроскопии электрохимического импеданса с вращающимся дисковым электродом. Кривые импеданса были проанализированы и аппроксимированы при помощи эквивалентных схем. На основании анализа кривых была определена толщина диффузионного слоя при разных скоростях вращения дискового электрода. Обнаружено, что коэффициент диффузии в диффузионном слое в 2-3 раза меньше чем в объеме. Окно электрохимической стабильности для изучаемых электролитных систем составило 5 В. Помимо этого, также были определены фактор симметрии реакции окисления редокс-активного катиона и константа скорости переноса электрона.

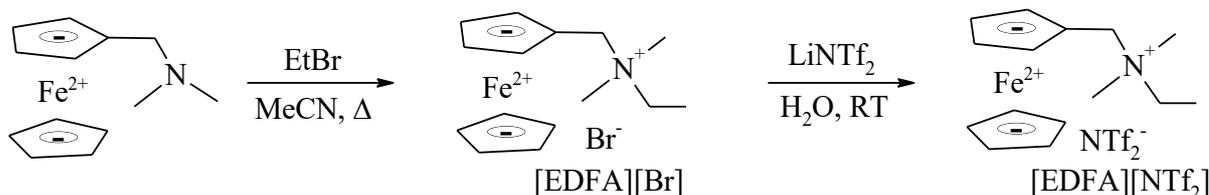


Схема 1. Синтез ионной жидкости [EDFA][NTf<sub>2</sub>].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023).

### Литература

1. L. Zhang, S. Yang, J. Chang, D. Zhao, J. Wang, C. Yang, B. Cao. A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. A. 413.





## Рекуперация тепловой энергии низкого потенциала с использованием проточной батареи

Локтионов П.А.<sup>1,2</sup>, Спешиллов И.О.<sup>1</sup>, Глазков А.Т.<sup>1</sup>, Антипова Л.З.<sup>1</sup>

Аспирант 4-го года обучения

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

E-mail: [paul.loktionov@gmail.com](mailto:paul.loktionov@gmail.com)

Ежегодно колоссальные количества энергии теряются в виде низкопотенциальной тепловой энергии – т.е. вторичной (отработанной) тепловой энергии с температурой до 100–200 °С – которая образуется после использования энергии большего потенциала, либо выделяется в атмосферу при побочном нагреве оборудования. Поэтому чаще всего ее утилизируют, затрачивая при этом дополнительные ресурсы – проводят охлаждение при помощи водных теплообменников, градирен или за счет конвективного теплообмена с окружающей средой. Было предложено множество устройств, способных проводить частичную рекуперацию тепловой энергии. Одним из перспективных подходов является использование проточных термоэлектрохимических устройств для ее преобразования в электроэнергию [1]. Процесс рекуперации энергии состоит в нагреве реагентов батареи – электролитов – на одном из этапов ее функционирования. Например, известны проточные батареи, электролиты которых заряжают на стадии заряда и впоследствии проводят разряд при комнатной температуре [2].

Проточные термоэлектрохимические устройства выглядят очень привлекательно для рекуперации энергии, но на данный момент они демонстрируют малую эффективность. Проблема состоит в большом количестве требований, предъявляемым к таким устройствам. Известные устройства либо 1) стабильны, но демонстрируют малую мощность из-за ограничений выбранного типа батареи [1], 2) основаны на высокопроизводительных системах, но имеют проблему стабильности [2], 3) затраты на производство и функционирование таких батарей существенно превышает выгоду от рекуперации тепла.

Авторы доклада предполагают, что недавно предложенная нейтрализационная проточная батарея может стать перспективным кандидатом для эффективной рекуперации тепловой энергии. В отличие от большинства продемонстрированных устройств, такая батарея способна извлекать тепловую энергию при высокой производительности батареи (при мощности порядка десятков мВт/см<sup>2</sup>), при этом используемые электролиты (растворы неорганических кислот, щелочей и солей) стабильны при повышенной температуре, в отличие от других продемонстрированных устройств, а стоимость самого устройства и используемых реагентов достаточно низкая, чтобы сделать процесс рекуперации экономически выгодным. В рамках данного доклада представлены предварительные результаты испытаний предложенного устройства.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-043.*

### Литература

1. Brogioli D., La Mantia F. Electrochemical Methods for Exploiting Low-Temperature Heat Sources: Challenges in Material Research // Adv. Energy Mater. 2022. Vol. 12, № 22. P. 2103842.
2. Reynard D. et al. Efficiency improvement of an all-vanadium redox flow battery by harvesting low-grade heat // J. Power Sources. Elsevier, 2018. Vol. 390. P. 30–37.



**Изменение физико-химических характеристик монослоя бор-фторидного комплекса дипиррина на границе раздела вода-воздух при введении различных разбавителей**

**Макианова А.О.<sup>1</sup>, Усольцев С.Д.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Иваново, Россия

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

Бор-фторидные комплексы дипирринов (BODIPY) являются перспективным классом органических люминофоров, представители которого обладают высокими квантовыми выходами люминесценции и коэффициентами молекулярной экстинкции. Фотофизические характеристики различных производных BODIPY в разной степени зависят от параметров локального окружения молекулы [1].

В настоящей работе рассматривается влияние различных разбавителей на физико-химические характеристики монослоя BODIPY, имеющего в структуре протяженный алифатический заместитель. Использование сурфактантов позволяет гибко контролировать параметры образующегося монослоя. Определено, что каждый из исследованных разбавителей в значительной степени повышает устойчивость и эластичность слоя, позволяя формировать истинные монослои на основе молекул BODIPY C-10 (рис. 1), что критически значимо для технологии фотоэлектронных устройств.

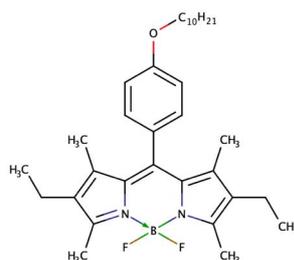


Рис. 1. Структурная формула исследуемого BODIPY C-10

В качестве разбавителей были выбраны 4-н-октил-4'-цианобифенил (8CB), цетиловый спирт, тритон X-100, пальмитиновая кислота и дипальмитоилфосфатидилхолин (DPPC) как наиболее яркие представители технологически и биологически важных ПАВ. Для первичной оценки характера взаимодействия в системе было выбрано несколько соотношений — 3 : 1, 1.5 : 1 и 1 : 1 (сурфактант:краситель по числу молекул). Процесс был исследован с помощью спектрофотометрии и спектрофлуориметрии плавающих слоев, метода, опубликованного ранее [2].

Показано, что спектральные свойства образующегося слоя можно использовать для первичной оценки структурных характеристик мономолекулярной пленки. Такой подход существенно расширяет возможности управления фоточувствительными монослоями по сравнению с постоянным контролем поверхностного давления в системе.

#### Литература

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chemical reviews. 2007. Vol. 107. No. 11. P. 4891-4932.
2. Stuchebryukov S. D. et al. Peculiarities of the reflection-absorption and transmission spectra of ultrathin films under normal incidence of light // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. Vol. 49. №. 2. P. 189-197.



## Безметалльные фуллерен-содержащие фотокатализаторы восстановления молекулярного кислорода

Малкин Н.А.

Студент, 6 курса специалитета

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

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

Одним из востребованных направлений современной науки являются исследования в области топливных элементов. Несмотря на очевидные успехи, существует ряд проблем, среди которых можно выделить относительно невысокую скорость реакции восстановления молекулярного кислорода. Приемлемых скоростей реакции можно достичь при использовании катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы. В последние годы ведется активная научно-исследовательская работа, направленная на поиск альтернативных каталитических систем, в частности, на основе металл-несодержащих органических молекул, что позволило бы снизить стоимость изготовления топливных элементов.

Основной идеей нашей работы является применение водородсодержащих производных фуллеренов, которые могут выступать катализаторами восстановления кислорода. В ранней работе [1] экспериментально установлено, что в присутствии производного фуллерена  $C_{60}CF_2H_2$  происходит электрокаталитическое восстановление молекулярного кислорода. Важно, что анионная форма данного соединения вступает в реакцию протонирования в присутствии слабых кислот, например, воды, регенерируя исходное соединение. Целью данной работы стало апробирование ряда водородсодержащих производных фуллеренов ( $C_{60}(CF_3)H$ ,  $C_{60}(CF_2)H_2$ ,  $C_{70}(CF_3)H$  (2 изомера) и  $C_{70}(CF_2)H_2$ ) в качестве катализаторов восстановления молекулярного кислорода.

Водород-содержащие производные фуллеренов были синтезированы по литературным методикам [2] и охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа. Оптимизация времени синтеза позволила увеличить выходы продуктов реакции. Строение  $C_{60}(CF_3)H$  впервые определено методом РСА благодаря сокристаллизации с октаэтилпорфирином никеля(II). Впервые было установлено строение двух изомеров  $C_{70}CF_3H$ . Электрохимические свойства гидридов были исследованы методом циклической вольтамперометрии. С использованием квантово-химических расчетов методом функционала плотности проведена оценка  $CH$ -кислотности ряда водородсодержащих производных фуллеренов.

Кроме того, были собраны устройства, позволяющие оценить фотокаталитическую активность водородсодержащих производных фуллеренов в реакции восстановления молекулярного кислорода. Установлено, что использование синтезированных гидридов приводит к увеличению фотокаталитической активности устройств в 2–4 раза, достигнуто рекордное значение катодного тока в  $40 \text{ мкА/см}^2$ , что превосходит имеющиеся на сегодняшний день литературные металл-несодержащие органические аналоги [3]. Также была обнаружена линейная корреляция между плотностью тока и константой кислотности синтезированных акцепторов.

### Литература

1. A.V. Rybalchenko, T.V. Magdesieva, V.A. Brotsman, N.M. Belov, V.Yu. Markov, I.N. Ioffe, Adrian Ruff, Paul Schuler, Bernd Speiser, Jürgen Heinze, L.N. Sidorov, A.A. Goryunkov // *Electrochimica Acta* 2015 Vol. 174. P. 143-154.
2. V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V.A. Ioutsii, N.M. Belov, A.A. Goryunkov // *J. Fluor. Chem.* 2019 Vol. 226. P. 109344.
3. R.M. Giron, Juan Marco-Martinez, Sebastiano Bellani, Alberto Insuasty, Hansel Comas Rojas, Gabriele Tullii, Maria Rosa Antognazza, Salvatore Filippone, Nazario Martin // *J. Mater. Chem. A* 2016 Vol. 4. P. 14284.





## Образование молекулярных продуктов в процессе радиолитического распада водных растворов и кристаллов дульцита

Маркова М.А.<sup>1</sup>, Лютова Ж.Б.<sup>1,2</sup>, Юдин И.В.<sup>1</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), инженерно-технологический факультет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

E-mail: [markovam50@gmail.com](mailto:markovam50@gmail.com)

Существуют два методически разных подхода к исследованиям в области радиационной химии полигидроксильных соединений (ПС) – твердофазный и жидкофазный радиолитический распад. Сопоставление данных, полученных в этих экспериментальных режимах, дает более полную информацию о механизмах образования молекулярных продуктов (МП) [1].

В результате растворения облученных кристаллов образуются две группы МП. Первая – стабильные молекулы, которые образовались в кристалле и практически в неизменном виде перешли в раствор. Вторая – продукты лиохимических реакций СР, т.е. реакций, в которые вступают СР, обретая диффузионную и конформационную подвижность в процессе растворения облученной матрицы. При исследовании закономерностей радиолитического распада водных растворов ПС был обнаружен ряд аналогичных процессов, приводящих к образованию различных классов органических соединений, отвечающих за интенсивное поглощение света в УФ-области спектра – перекисные и гидроперекисные соединения, карбонильные и карбоксильные производные исходных молекул [2].

В качестве объекта исследования был выбран дульцит – шестиатомный спирт, который применяется в медицине и микробиологии.

Для исследования механизмов твердофазного радиолитического распада использовался облученный кристаллический дульцит ( $D = 25$  кГр), очищенный многократной перекристаллизацией. Растворение образцов проводили в кислом ( $\text{pH} \sim 3$ ) водном растворе, предварительно деаэрированном барботированием инертным газом (ксеноном). Идентификацию МП проводили сопоставляя  $\lambda_{\text{макс}}$  в спектрах их поглощения с расчетными значениями этого параметра, полученными в соответствии с правилом Вудворда-Физера [3].

Присутствие в спектрах оптического поглощения облученных растворов нескольких полос с различными  $\lambda_{\text{макс}}$  (от 220 нм до 270 нм) свидетельствует о протекании в этих условиях реакций дегидратации и диспропорционирования гидроксиалкильных СР с неспаренными электронами на различных углеродных атомах. В аналогичных спектрах растворов облученных кристаллов дульцита зафиксирована лишь полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 265$  нм, соответствующая МП, образуемому в результате аналогичных реакций СР с неспаренным электроном на концевом углеродном атоме. Это подтверждает большую селективность процесса радиолитического распада в твердой фазе и высокую информативность лиохимического метода исследования.

### Литература

1. Юдин И.В. Современная методология радиационной химии углеводов // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 23-28 сентября 2007 г. Т. 4. М., 2007.
2. Юдин И.В. Радиолитический распад растворов многоатомных спиртов. Образование неопределенных карбонильных продуктов / И.В. Юдин, Ж.Б. Лютова. Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2020. 62 с.
3. Вязьмин С. Ю. Электронная спектроскопия органических соединений / С.Ю. Вязьмин, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев. Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2011. 44 с.





**Электрохимические свойства редокс-активных микрогелей  
для применения в проточных аккумуляторах**

**Николенко А.Д.<sup>1</sup>, Иноземцева А.И.<sup>1,2</sup>, Назаров М.А.<sup>1</sup>, Иткис Д.М.<sup>2</sup>,  
Кожунова Е.Ю.<sup>1,3</sup>, Чертович А.В.<sup>1,2</sup>, Хохлов А.Р.<sup>2,3</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [nikolenko2001@list.ru](mailto:nikolenko2001@list.ru)

На данный момент проточные аккумуляторы являются одними из перспективных устройств для использования в крупных стационарных системах хранения энергии, благодаря их масштабируемости и относительно низкой стоимости. В настоящее время в области разработки проточных аккумуляторов наблюдается тенденция перехода от традиционных неорганических редокс-систем (например, на основе ванадия или цинка) к усовершенствованным органическим системам [1].

Как известно, применение в проточных аккумуляторах низкомолекулярных редокс-активных компонентов сопряжено с использованием дорогостоящих ионообменных мембран для предотвращения саморазряда аккумулятора вследствие эффекта кроссовера. Использование высокомолекулярных (полимерных) систем с «пришитыми» редокс-активными группами позволяет существенно снизить требования к материалам мембраны, вплоть до использования диализных мембран с субмикронными или даже микропорами [2]. Основным недостатком такого подхода является высокая вязкость растворов полимера даже при низких концентрациях.

В данной работе предложен подход, предполагающий использование в качестве редокс-активных систем слабо сшитых полимерных сеток субмикронного размера (т.н. микрогелей). Такие системы обладают низкой вязкостью, характерной для мицеллярных или коллоидных растворов, в то время как концентрации редокс-активных групп могут быть такими же высокими, как и для линейных полимерных систем.

В настоящей работе мы исследуем электрохимические свойства микрогелей на основе поли-Низопропилакриламида (ПНИПА), модифицированных редокс-активными группами 4-(Зкарбокситропанамидо)-ТЕМПО. По данным ДСР средний радиус микрогелей составляет 50 нм при достаточно узком распределении. Электрохимические свойства были исследованы в трехэлектродной электрохимической ячейке на стеклоуглеродном рабочем электроде, с использованием платинового и хлорсеребряного электродов в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения, соответственно. С помощью методов циклической вольтамперометрии были определены эффективный коэффициент диффузии частиц микрогеля и эффективная концентрация редокс-центров. Также было показано, что при иммобилизации системы на частицах микрогеля возникает эффект слабой специфической адсорбции на электроде, который приводит к переходу от квазиобратимого переноса электрона к более быстрому обратимому. Полученные данные будут использованы в дальнейшем для изучения механизма переноса электрона на редокс-активную частицу микрогеля.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No 22-13-00115).*

### Литература

- Gentil, S., Reynard, D., Girault. H. H. Aqueous Organic and Redox-Mediated Redox Flow Batteries: A Review // Curr. Opin. Electrochem. 2020. Vol. 21. P. 7–13.
- Sukegawa, T., Masuko, I., Oyaizu, K., Nishide, H. Expanding the Dimensionality of Polymers Populated with Organic Robust Radicals toward Flow Cell Application: Synthesis of TEMPO-Crowded Bottlebrush Polymers Using Anionic Polymerization and ROMP // Macromolecules 2014. Vol. 47 (24). P. 8611–8617.





## Изучение электрохимических свойств катодного материала на основе $\delta$ - $MnO_2$ в цинк-ионных аккумуляторах

Попов А.Ю., Каменский М.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

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

В наше время актуальной является проблема создания практичных и экологичных перезаряжаемых источников энергии. В данный момент широко распространены литий-ионные аккумуляторы, но зачастую материалы, используемые в них, являются токсичными и дорогими, а также легко воспламеняемыми.

Альтернативными металл-ионными системами являются цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА), которые могут стать более безопасными и дешевыми за счет использования в качестве анода металлического цинка, обладающего высокой гравиметрической емкостью, а также применения водных растворов электролитов. Один из важных вопросов при создании водных цинк-ионных аккумуляторов – разработка катодного материала.

Одним из первых катодов для водных ЦИА в 2011 году был предложен применяемый в щелочных батарейках диоксид марганца  $MnO_2$  [1]. Оксид марганца имеет много модификаций структуры, дешёв, нетоксичен, легко синтезируется. Однако катодные материалы на основе  $MnO_2$  растворяются в процессе работы аккумулятора, также их теоретическая ёмкость невелика ( $308 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

Среди различных полиморфных модификаций оксида марганца  $\delta$ - $MnO_2$  имеет слоистое строение с большим межслоевым расстоянием (до  $7 \text{ \AA}$ ), что позволяет ионам цинка, окружённым сольватной оболочкой воды, легче «внедряться» в кристаллографическую ячейку, что приводит к более лёгкому транспорту катионов внутри решётки и упрощённой диффузии катионов в такую структуру, что важно для лучшего функционирования катодов в ЦИА.

Целью данной работы было изучение электрохимических характеристик катодных материалов на основе двух материалов  $\delta$ - $MnO_2$  с различной степенью кристалличности. Синтез материалов осуществлялся в соответствии с имеющимися в литературе методиками [2,3] гидротермальным методом. Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии с целью установления структуры, морфологии материалов, а также количества кристаллизационной воды; на их основе были приготовлены электроды, которые были протестированы в макетах аккумуляторов с цинковым анодом и водным электролитом  $2 \text{ М ZnSO}_4 / 0.1 \text{ М MnSO}_4$ . Электрохимические тесты проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов  $1.0\text{--}1.8 \text{ В}$  отн.  $Zn/Zn^{2+}$  при скоростях развёртки потенциала  $0.05\text{--}0.5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , а также методом гальваностатического заряд-разряда в диапазоне потенциалов  $1.0\text{--}1.8 \text{ В}$  при плотностях тока  $0.1\text{--}5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (5 циклов при одном значении тока) и в режимах  $0.3/0.3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $0.3/1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (200 циклов).

*Благодарность выражается научному руководителю Елисейевой Светлане Николаевне за чуткое руководство и помощь в написании работы. Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-53012.*

### Литература

1. Bahloul A. et al. // Solid State Ionics. 2011. Vol. 204–205. P. 53–60.
2. Егорова А.А. et al. // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 2. С. 141–148.
3. Jin Y. et al. // Adv. Mater. 2019. Vol. 31. № 29. P. 1900567.



## Оптические и фотоэлектрохимические свойства $\text{TiO}_2\text{-BiO}_x$ гетерослоев, полученных на титане методом плазменно-электролитического оксидирования

Попов Д.П., Будникова Ю.Б.

Аспирант 1 г/о

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: [popov.dp@dvfu.ru](mailto:popov.dp@dvfu.ru)

Одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов получения водорода является фотоэлектрохимическое разложение воды с использованием полупроводниковых материалов, среди которых наиболее изучен диоксид титана [1]. Однако  $\text{TiO}_2$  активен только под действием УФ излучения, что делает его применение экономически неприемлемым. Для смещения активности  $\text{TiO}_2$  в область видимой части спектра используют различные способы его модификации различными соединениями, в том числе оксидами висмута.

В настоящей работе  $\text{TiO}_2\text{-BiO}_x$  гетерослои на титане были получены методом ПЭО в анодно-катодном режиме ( $\tau = 0.02 \div 0.2$  с) в электролите, содержащем  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Bi-ЭДТА}$ . Оптические свойства образцов изучали с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия). Фотоэлектрохимические свойства образцов исследовали с использованием потенциостата/гальваностата «Autolab» PGSTAT302N (Великобритания) в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Источником видимого света служила светодиодная лампа Gauss LEDD E27/A67.

Из рисунка 1 видно, что в условиях облучения видимым светом  $\text{TiO}_2\text{-BiO}_x$  гетерослои, полученные при  $\tau=0.2$  с, генерируют достаточные по величине фототоки (кривая 2), тогда как немодифицированные пленки  $\text{TiO}_2$  (кривая 1) в этих условиях не активны. Фотоэлектрохимическая активность висмут-содержащего образца в видимой области спектра обусловлена тем, что ширина запрещенной зоны для него равна  $\sim 2.4$  эВ.

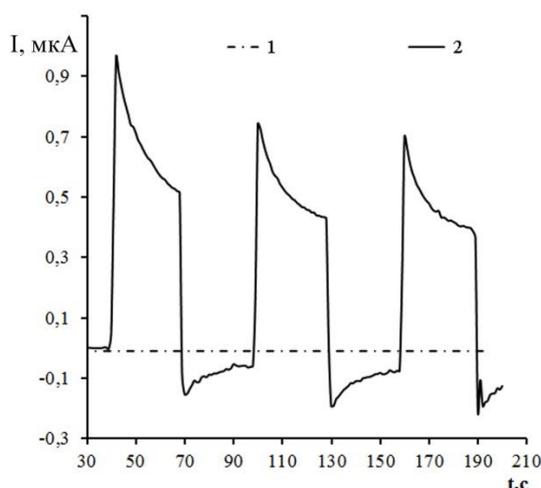


Рис. 1. Значения фототоков, генерируемых образцами: 1 —  $\text{TiO}_2$  и 2 —  $\text{TiO}_2\text{-BiO}_x$

Таким образом, в настоящей работе разработаны условия одностадийного ПЭО синтеза  $\text{TiO}_2\text{-BiO}_x$  гетерослоев, проявляющих фотоэлектрохимическую активность в видимой области спектра.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN (0205)-2022-0001.

### Литература

1. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891-2959.



**Комплексы полимерного сульфокатехола  
с катионными проводящими полимерами**  
**Потапенков В.В.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [basuy.99@mail.ru](mailto:basuy.99@mail.ru)*

Органические электродные материалы являются перспективными объектами исследования. Они обладают рядом преимуществ над неорганическими материалами: меньший вред экологии при их создании и утилизации, эластичность полимерных материалов, относительно низкая стоимость [1].

Возможность создания ионных водорастворимых проводящих и редокс-полимеров потенциально позволяет использовать их в составе гомогенных чернил для струйной печати электросхем и катодов для полимерных аккумуляторов. В литературе имеются примеры использования растворов редокс-полимеров для печати катодов [2], но мы хотим исследовать новый подход к печати: поэтапное нанесение сначала катионного проводящего полимера, а затем анионного редокс-полимера с целью создания прочного нерастворимого полиэлектролитного комплекса, способного одновременно проводить электрический ток за счёт проводящего полимера и накапливать электрическую энергию за счёт редокс-полимера.

Для проведения данного исследования на первом этапе предполагается осуществить синтез ряда ионных полимеров (схема 1), затем изучить их электрохимические свойства как по отдельности, так и в виде полиэлектролитного комплекса.

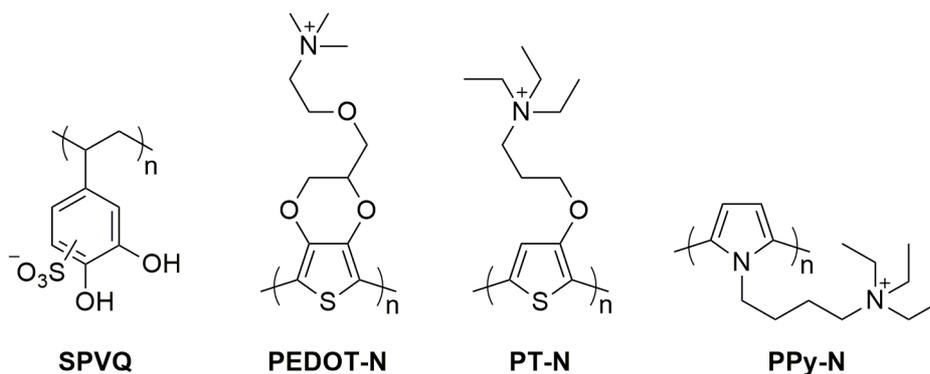


Схема 1. Ионные электроактивные полимеры для гомогенных чернил.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №20-73-00058.*

**Литература**

1. Muench S., Wild A., Friebe C., Häupler B., Janoschka T., Schubert U.S. Polymer-based organic batteries // Chem. rev. 2016. Vol. 116. №. 16. P. 9438-9484.
2. Janoschka T., Teichler A., Häupler B., Jähnert T., Hager M.D., Schubert U.S. Reactive inkjet printing of cathodes for organic radical batteries // Adv. Energy Mater. 2013. Vol. 3. №. 8. P. 1025-1028.





**«Зеленый» электрохимический синтез оксида графена  
с использованием ультразвуковых зондов: спектральные характеристики продукта  
Ратова Д.-М.В., Чермащенко Г.Р.**

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [darmarrat@gmail.com](mailto:darmarrat@gmail.com)*

Оксид графена (ОГ) представляет собой углеродный материал на основе графена, состоящий из  $sp^2$  кластеров, окруженных  $sp^3$  атомами углерода, соединенных с кислородосодержащими группами. Благодаря своим уникальным свойствам данный материал вызывает все больший интерес в научном сообществе, так он успешно используется в электрохимических и биосенсорах. ОГ показывает себя как перспективный материал в обнаружении раковых опухолей и визуализации раковых клеток, например использование наноллистов ОГ *in vivo*. В настоящее время активно проводят исследования ферментоподобных нанозимных свойств и использования ОГ в качестве поглотителей (скэвнджеров) биологически значимых свободных радикалов окислительного стресса.

Цель работы — разработать способ ультразвукового анодного электрохимического окисления графита для получения стабильных дисперсий оксида графена и проверить их антиоксидантную способность в модельных системах методом хемилуминометрии.

Обзор существующих данных по электрохимическому синтезу оксида графена (ЭОГ) показывает, что подобный подход обладает рядом преимуществ, по сравнению с химическими методами получения: (1) более экологичной и «зеленой» методикой получения, (2) в ходе синтеза преимущественно наблюдают меньшее количество дефектов в структуре и разрывов С–С связей внутри графеноподобной плоскости.

В ходе работы, найдены условия анодного электрохимического получения водных дисперсий оксида графена, позволяющие получить весьма седиментационно и агрегационно устойчивые дисперсии ( $>4$  месяцев,  $\zeta = 18.7$  мВ, размеры частиц 270 и 80 нм). Для этого использовали анодное окисление графита в присутствии электролита с близкой подвижностью ионов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1.0 М, постоянное напряжение 30 В и силу тока 90 мА в течение 5 ч, с разделенным катодно-анодным пространством, с дополнительной ультразвуковой обработкой. Методы спектроскопии ИК-НПВО с преобразованием Фурье, КР, УФ спектроскопии в видимой области подтверждают наличие структуры оксида графена (разделенное катодно-анодное пространство, мембрана 3.5 кДа) и восстановленного оксида графена (разделенное катодно-анодное пространство, солевой мостик 3.5М КСl). Морфология и межплоскостные расстояния оценены методами СЭМ и ПЭМ.

Дисперсии ЭОГ отделяли от графитовой части путем центрифугирования 15 мл дисперсии в полимерных пробирках (30 мин, 4000 об/мин). Очистку проводили путем диализной обработки в течение 3 сут. Мембрану предварительно кондиционировали в растворе 5 мМ ЭДТА и 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  для удаления металлов.

Выбраны оптимальным условия работы титанового зонда на основании данных по разрушению материала зонда (оценены методом ИСП-АЭС). Оптимальным соотношением времени импульсной модуляции к времени релаксации ( $t_{\text{работа}}/t_{\text{отдых}}$ ) является 4/2 с, что соответствует наименьшей степени коррозии УЗ зонда ( $c(\text{Ti})=14.3$  мг/л), при оптимальной температуре эксперимента (25–30 °С).

С помощью метода хемилуминометрии: (1) в системе люминол/Со(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  оценены свойства по отношению к супероксид анион радикалу, показано значительное подавление сигнала, (2) также показано отсутствие индуцирования перекисного окисления липидов и фосфолипидов, что в перспективе позволит исследовать ЭОГ в биологических моделях *in vivo*.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 21-33-70074 мол\_а\_мос.*





**Распределение по временам релаксации (DRT) – новый метод анализа спектра импеданса литий-ионных аккумуляторных систем**  
*Семерухин Д.Ю., Кубарьков А.В., Семенихин О.А., Сергеев В.Г., Антипов Е.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

Distribution of Relaxation Times (DRT) — это относительно новый метод анализа электрохимического импедансного спектра (ЭИС), представляющий труднохарактеризуемый импедансный спектр в виде набора из некоторого числа пиков. Каждый пик описывает параметры определенного компонента электрохимической системы, положение пика зависит от времени релаксации, которым обладает данный компонент системы, а высота пика определяется его поляризационным сопротивлением.

Метод DRT основан на подборе к реальному спектру импеданса наиболее точно моделирующей его эквивалентной схемы, состоящей из бесконечной последовательности элементов Фойгта (RC-элементов). Для нахождения наиболее точной схемы в настоящее время чаще всего используется метод регуляризации Тихонова, который позволяет сделать из плохо обусловленной задачи хорошо обусловленную, путем введения специального коэффициента регуляризации. Такой подход хоть полностью и не решает проблему подбора точной эквивалентной схемы для ЭИС, но делает решение намного менее зависимым от ошибки эксперимента [1].

Главное достоинство метода DRT состоит в том, что он не нуждается во введении какой-либо дополнительной априорной информации (за исключением коэффициента регуляризации). Также нет необходимости в предварительном определении количества компонентов, составляющих спектр импеданса. Данный метод обладает высокой эффективностью, вследствие чего может определять большое количество компонентов, составляющих электрохимическую систему, даже тех, вклад которых в спектр импеданса незначителен [2]. Таким образом, данный метод дает исследователям возможность более глубокого и детального исследования системы, что позволит повысить общее понимание процессов, происходящих внутри литий-ионных аккумуляторных систем.

В данной работе мы проверили корректность метода преобразования DRT, а также применили его к анализу ЭИС реальных систем литий-ионных полужеек с катодами на основе феррофосфата лития, углеродных нанотрубок и различных полимерных связующих. Валидацию проводили путем изменения параметров системы таких как состав электрода, условия сборки электрохимической ячейки и степень заряда/разряда катода.

В результате работы нам удалось показать корректность преобразования методом DRT, а также сопоставить пики получаемого распределения с процессами, происходящими в электрохимической ячейке. Также, проведенный анализ позволил предложить ряд подходов к управлению сопротивлением отдельных поляризационных процессов в ячейке.

*Работа сделана при поддержке Российского научного фонда, проект 17-73-30006-П.*

### Литература

1. Ciucci F., Chen C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 167. P. 439–454.
2. Klotz D. et al. The Distribution of Relaxation Times as Beneficial Tool for Equivalent Circuit Modeling of Fuel Cells and Batteries // *ECS Trans*, 2012. Vol. 41. № 28. P. 25–33.



## Влияние различных факторов на фоторазложение ионообменников на основе замещённых фенилборатов в полимерных сенсорных материалах

Сюткин В.С., Пешикова М.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,  
институт химии, Санкт-Петербург, Россия

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

Задачи аналитической химии требуют простоты измерительных устройств и способов считывания сигнала. Таким образом и появились оптоды: полимерные химические сенсоры, которые преобразовывают информацию о химическом составе пробы в оптический сигнал. Наиболее распространены липофильные объёмные сенсоры, для которых один из важнейших параметров – время жизни. Основные факторы, влияющие на время жизни оптодов – вымывание из полимерной матрицы [1] и химическое разложение активных компонентов [2, 3].

В данной работе детально исследовали деградацию катионообменника КТрСІРВ, сравнивая с более устойчивым обменником NaHFPB, в составе полимерных пластифицированных мембран оптодов для выявления пригодности КТрСІРВ к использованию при длительных измерениях. Деградацию отрицательно заряженного иона добавки отслеживали по изменению доли положительно заряженной протонированной (синей) формы хромоионофоров ETH5350, ETH2439, ETH5294 в поли(винилхлоридной) мембране. Изучили влияние типа хромоионофора и источников облучения в разных режимах освещения на скорость разложения КТрСІРВ.

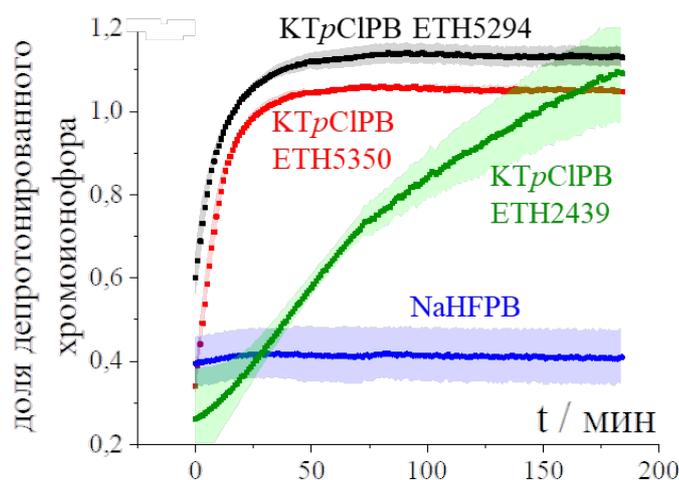


Рис. 1. Зависимость скорости деградации добавки от типа хромоионофора в мембране

На основе проведённых опытов были сделаны следующие выводы (Рис. 1): изменение типа хромоионофора в мембране заметно повлияло на ход кривой только для ETH2439 при постоянном облучении, но в других режимах цвет мембраны остаётся стабильным. При облучении светодиодами и УФ-лампами, калийсодержащая добавка деградирует медленнее, чем при действии лампы накаливания.

### Литература

1. Bakker E., Pretsch E. Lipophilicity of tetraphenylborate derivatives as anionic sites in neutral carrier-based solvent polymeric membranes and lifetime of corresponding ion-selective electrochemical and optical sensors // *Anal. Chim. Acta.* 1995. Vol. 309. № 1–3. P. 7–17.
2. Rosatzin T. et al. Lipophilic and immobilized anionic additives in solvent polymeric membranes of cation-selective chemical sensors // *Anal. Chim. Acta.* 1993. Vol. 280. № 2.
3. Chatterjee S. et al. Photochemistry of carbocyanine alkyltriphenylborate salts: intra-ion-pair electron transfer and the chemistry of boranyl radicals // *J. Am. Chem. Soc.* 1990.



## Анализ влияния энергетического беспорядка на эффективность фотогенерации носителей заряда в органических полупроводниках

Торопин А.В., Королёв Н.А., Никитенко В.Р.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ИНТЭЛ,  
Москва, Россия

E-mail: [arty.toropa@yandex.ru](mailto:arty.toropa@yandex.ru)

Вероятность разделения геминальных пар определяет эффективность фотогенерации носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках, в которых транспорт происходит путём туннельных прыжков между центрами, случайно разбросанными по энергии. Кинетика разделения геминальной пары описывается уравнением Смолуховского для дисперсионного транспорта [1,2] (поскольку начальное распределение носителей по энергии сильно неравновесно):

$$\rho(r, r_0, t) - \rho(r, r_0, 0) = D_c \tau(t) \left[ \nabla^2 \rho(r, r_0, t) - \frac{1}{E(t)} \nabla \rho(r, r_0, t) \nabla V(r) \right], \quad (1)$$

где  $\rho(r, r_0, t)$  – пространственно-временная функция распределения подвижного «близнеца»,  $D_c$  – коэффициент диффузии подвижных носителей,  $\tau(t)$  – время жизни до захвата на глубокие состояния. Энергия  $E$  зависит от времени вследствие энергетического беспорядка и неравновесности энергетического распределения носителей [2]. Сначала происходит энергетическая релаксация «горячих» носителей путём прыжков вниз по энергии, до момента  $t_g$ . Далее транспорт контролируется термоактивированными прыжками. Приближённо считаем, что  $E(t) = E_0$ , т. е. ширине энергетического распределения прыжковых центров, при  $t < t_g$ , и  $E(t) = kT$ , т. е. характерной тепловой энергии, при  $t > t_g$ . Задача решена аналитически в ВКБ приближении, вычислены зависимости вероятности выживания геминальных пар от времени  $\Omega(t)$  и вероятность разделения геминальной пары  $\Omega_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \Omega(t)$  для различных температур.

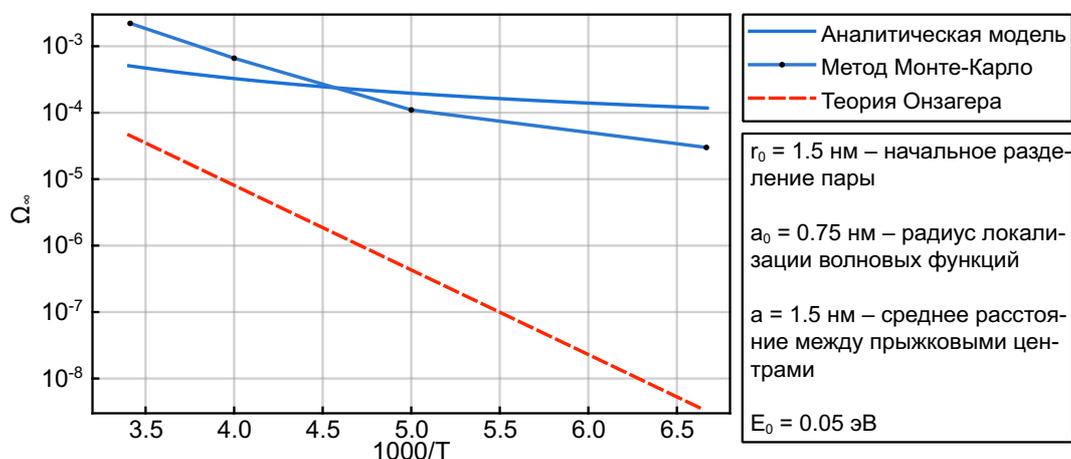


Рис. 1. Зависимость вероятности разделения геминальной пары от температуры,  $K^{-1}$

Вероятность разделения слабо зависит от температуры, в отличие от результата модели Онзагера [1,3] (в которой  $E(t) = kT$ ), что согласуется с данными эксперимента и моделирования Монте-Карло (полученными нами, см. рис. 1, и уже известными [4]).

Работа поддержана Российским Научным Фондом, грант № 22-22-00612.

### Литература

1. В.И. Архипов, В.Р. Никитенко, А.И. Руденко // Физ. Техн. Полупров. 1987. Т. 21. С. 1625-1630.
2. В.Р. Никитенко // Физ. Техн. Полупров. 1992. Т. 26. С. 1438-1444.
3. L. Onsager // Phys. Rev. 1938 V. 54. P. 554-557.
4. U. Albrecht and H. Bässler // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 235. P.389-393.



## Контактное и электрохимическое осаждение меди из растворов на основе глубокого эвтектического растворителя

Филиппов В.Л.

Аспирант, 2 год обучения

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [vadim.filippov.97@gmail.com](mailto:vadim.filippov.97@gmail.com)

Электроосаждение меди на более электроотрицательные подложки (железо, сталь) широко применяется в различных отраслях промышленности. Однако в используемых водных растворах меднения существует проблема контактного выделения меди, препятствующая хорошей адгезии покрытия к изделию. Для подавления контактного выделения меди используются цианидные или пирофосфатные электролиты, но первые имеют высокую стоимость и крайне токсичны, а вторые сложны в приготовлении и эксплуатации. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – новый класс ионных органических растворителей – являются перспективными средами для электроосаждения металлов и сплавов. Однако исследования по контактному осаждению металлов в ГЭР практически не представлены в литературе. В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железе и стали из эталайна (ГЭР, состоящего из смеси холинхлорида и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1 : 2). В эталайне растворение хлорида Cu(I) происходит с образованием хлоридных комплексов [1], контактное восстановление которых на железе и стали может быть затруднено. Целью работы являлось исследование контактного восстановления меди, характеристика образующихся при этом осадков и их сравнение с осадками, получаемыми при электрохимическом восстановлении. Осадки меди характеризовали методами атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В качестве примера на Рис. 1 приведены изображения осадков меди на стальной подложке (Сталь 20), образованных при контактном выделении меди за различные промежутки времени. Как видно, контактное осаждение меди в эталайне имеет место, однако этот процесс протекает с низкой скоростью. Кроме того, обнаружено, что скорость процесса существенно зависит и от материала подложки (чистое железо, низко- или высокоуглеродистая сталь).

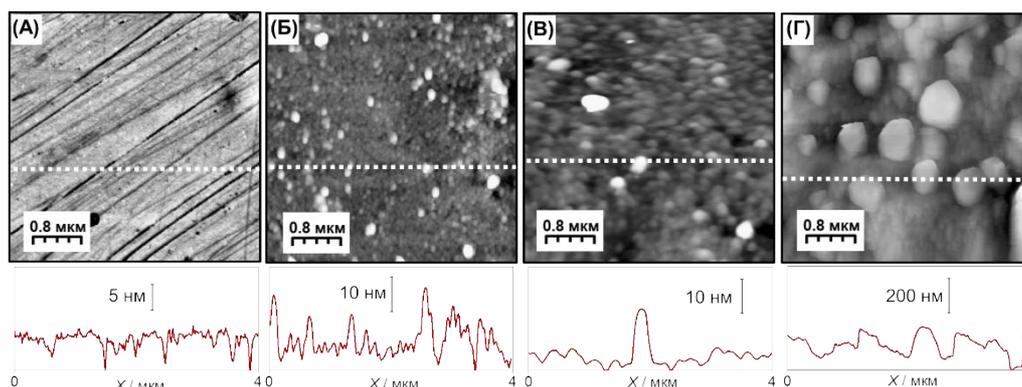


Рис. 1. АСМ-изображения и профили Стали 20 до (А) и после выдержки в растворе эталайна, содержащем 0.3 М CuCl, в течение (Б) 85 мин, (В) 6 ч и (Г) 24 ч при 18 °С

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Рудневу А.В. Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

### Литература

1. Zaytsev O., Ehrenburg M., Molodkina E., Broekmann P., Rudnev A. Over- and underpotential deposition of copper from a deep eutectic solvent: Pt(111) single crystal versus polycrystalline Pt substrates // J. Electroanal. Chem. 2022. V. 926. P. 116940.



## Влияние покрытия на основе двойных гидроксидов никеля и железа на фотоэлектрохимические свойства пленок $p\text{-LaFeO}_3$

Черткова В.П.<sup>1</sup>, Левин Э.Е.<sup>1</sup>, Никитина В.А.<sup>2</sup>

Студентка, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, центр энергетических технологий, Москва, Россия

E-mail: [viktoriia.chertkova@chemistry.msu.ru](mailto:viktoriia.chertkova@chemistry.msu.ru)

Феррит лантана  $\text{LaFeO}_3$  (LFO), обладающий проводимостью  $p$ -типа, является перспективным материалом для создания фотокатодов для фотоэлектрохимического разложения воды [1]. Высокая стабильность LFO в нейтральных и щелочных водных растворах является существенным преимуществом данного материала по сравнению с фотокатодами на основе оксидов меди, для которых характерна высокая скорость фотокоррозии. Однако, фотоэлектрохимическая активность LFO невысока, что связывают с высокой скоростью рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда. Для преодоления этой проблемы поверхность оксидных фотокатализаторов модифицируют слоями других соединений, которые служат либо для более эффективного разделения заряда и предотвращения поверхностной рекомбинации (пассивирующие слои), либо для ускорения каталитической реакции (сокатализаторы) [2]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния слоев двойных гидроксидов никеля и железа ( $\text{NiFe-DH}$ ) на кинетику рекомбинации и межфазного переноса фотоиндуцированных носителей заряда через границу LFO/раствор.

В качестве объекта исследования использовали пленки LFO, полученные методом золь-гель. Структуру и состав LFO характеризовали методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа, оптические свойства пленок - методом спектроскопии поглощения. Электрохимически индуцированное осаждение аморфных слоев  $\text{NiFe-DH}$  проводили из водных растворов нитратов железа и никеля. Для получения количественной информации об изменениях скорости рекомбинации и скорости межфазного переноса заряда при нанесении покрытия  $\text{NiFe-DH}$  на поверхность LFO, из экспериментальных транзитов фототока рассчитывали константы скорости межфазного переноса заряда и константы скорости рекомбинации [3]. Установлено, что константы скорости переноса заряда крайне слабо зависят как от потенциала, так и от наличия слоя  $\text{NiFe-DH}$  на поверхности LFO, в то время как константы скорости рекомбинации значительно снижаются в присутствии  $\text{NiFe-DH}$ . Полученные результаты позволяют заключить, что покрытие  $\text{NiFe-DH}$  проявляет пассивирующие, а не электрокаталитические свойства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20195, <https://rscf.ru/project/22-23-20195/>.

### Литература

1. Yu Q., Meng X., Wang T., Li P., Liu L., Chang K., Liu G., Ye J. A highly durable  $p\text{-LaFeO}_3/n\text{-Fe}_2\text{O}_3$  photocell for effective water splitting under visible light // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. № 17. P. 3630-3633.
2. Chertkova V.P., Iskortseva, A.N., Pazhetnov, E.M., Arkharova, N.A., Ryazantsev, S.V., Levin, E.E., Nikitina, V.A. Evaluation of the Efficiency of Photoelectrochemical Activity Enhancement for the Nanostructured  $\text{LaFeO}_3$  Photocathode by Surface Passivation and Co-Catalyst Deposition // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. P. 4327.
3. Peter L.M., Walker A.B., Bein T., Hufnagel A.G., Kondofersky I. Interpretation of photocurrent transients at semiconductor electrodes: Effects of band-edge unpinning // J. Electroanal. Chem. 2020. Vol. 872. P. 114234-114244.





**Анодные материалы с органическими редокс-медиаторными соединениями  
для однокамерных микробных топливных элементов**

**Чикин Д.В.<sup>1,2</sup>, Петров М.М.<sup>1</sup>, Пичугов Р.Д.<sup>1</sup>, Локтионов П.А.<sup>1,3</sup>, Карпенко К.А.<sup>1,4</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
НОЛ «Электроактивные материалы и химические источники тока», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Отдел функциональных материалов для химических источников энергии,  
Черноголовка, Россия*

<sup>4</sup>*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [chikin.d.v@muctr.ru](mailto:chikin.d.v@muctr.ru)*

Микробные топливные элементы (МТЭ) – это перспективный вид первичных химических источников тока, способных получать электроэнергию за счёт окисления органических веществ культурами экзоэлектрогенных бактерий. Особый интерес представляют седиментарные микробные топливные элементы, в которых на катоде происходит реакция восстановления молекулярного кислорода, на аноде – реакция электроокисления органических веществ, катализируемая ферментами специфических бактерий, а в качестве и одновременно субстрата и инокулянта для анодного материала могут использовать различные илистые осадки или активный ил. Кроме того, седиментарные микробные топливные элементы не предполагают использование мембраны, что значительно снижает их цену по сравнению с аналогами. Поэтому с экономической точки зрения представляется весьма перспективным использование подобных устройств для синхронной генерации электроэнергии при очистке сточных вод, богатых органическими веществами.

Ключевые характеристики (удельная мощность, нормализованный уровень энергоотдачи) седиментарных МТЭ пока не высоки. Однако существуют различные возможности для их повышения. Например, они могут быть улучшены за счёт использования в составе электродных материалов электропроводящих полимеров, повышающих активную площадь, и органических редокс-медиаторов, облегчающих транспорт электронов между поверхностью электрода и экзоэлектрогенными бактериями [1].

В данной работе исследуются возможности использования подобного подхода и тестируются электродные материалы на основе углеродного войлока/углеродных щёток, полипиррола и сульфокислот антрахинона. Материалы были получены за счёт темплатной электрополимеризации, их редокс-поведение охарактеризовано с помощью циклической вольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии. С использованием данных электродных материалов собраны прототипы стационарных/проточных единичных ячеек МТЭ, поведение которых охарактеризовано поляризационными кривыми и различными ресурсными испытаниями. Показано, что использование полипиррола и сульфокислот антрахинона способно приводить к улучшению ключевых характеристик МТЭ.

*Исследование выполнено при поддержке Внутреннего Инициативного Гранта РХТУ им. Д.И. Менделеева, № ВИГ-2022-071.*

#### **Литература**

1. Martinez С.М., Zhu X., Logan В.Е. Bioelectrochemistry AQDS immobilized solid-phase redox mediators and their role during bioelectricity generation and RR2 decolorization in air-cathode single-chamber microbial fuel cells // Bioelectrochemistry. Vol. 118. pp. 123–130.





## ПОДСЕКЦИЯ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рассматривает работы фундаментальной и прикладной направленности по следующим направлениям:**

- технология химических процессов (экспериментальные исследования),
- полимерные композиционные материалы (получение, анализ свойств и т.д.),
- синтез и модификация функциональных полимерных материалов,
- углеродные материалы,
- неорганические функциональные материалы,
- умные материалы и пр.

Подсекция не рассматривает работы по переработке нефти и нефтепродуктов, металлургии, теоретические работы, работы биохимической направленности.

Представляемые для оценки работы должны содержать исследование, обладающее научной или практической ценностью (новизной), анализ результатов и выводы.

### **Жюри:**

Авдеев Виктор Васильевич, *зав. каф. ХТиНМ, д.х.н., проф. (председатель)*

Жуковская Евгения Сергеевна, *к.х.н. (секретарь)*

Клямкин Семён Нисонович, *д.х.н., проф.*

Дейнеко Дина Валерьевна, *к.х.н., доц.*

Максимова Наталья Владимировна, *к.х.н., доц.*

Гутников Сергей Иванович, *к.х.н.*

Иванов Андрей Владимирович, *к.х.н.*

Морозов Олег Сергеевич, *инж.*



## Усовершенствованная конструкция электролизёра фильтр-прессного типа для получения пероксида водорода электрохимическим методом

Абакумов М.В., Колесников А.В., Бродский В.А., Ньейн Ч.М.

Аспирант 3 года обучения

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,  
Москва, Россия

E-mail: [abakumov.maksim2015@yandex.ru](mailto:abakumov.maksim2015@yandex.ru)

Пероксид водорода является важным химическим продуктом, который находит применение в различных отраслях промышленности: в фармацевтической промышленности — в качестве антисептического средства, в пищевой промышленности — для стерилизации упаковочных пакетов, в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности — в качестве отбеливателя. Концентрированные растворы пероксида водорода используются в электронной промышленности в качестве растворов травления и в ракетно-космической отрасли в качестве окислителя топлива ракет.

Основными проблемами получения пероксида водорода электрохимическим методом являются: высокие энергозатраты (12000–13000 кВт·ч на 1 т 100 %  $H_2O_2$ ); побочные реакции, которые снижают выход по току пероксодисерной кислоты ( $H_2S_2O_8$ ); замена дорогостоящих платиновых анодов более экономически выгодными электродными материалами. Для решения некоторых из обозначенных проблем была собрана лабораторная установка электролизёра фильтр-прессного типа (рис. 1).

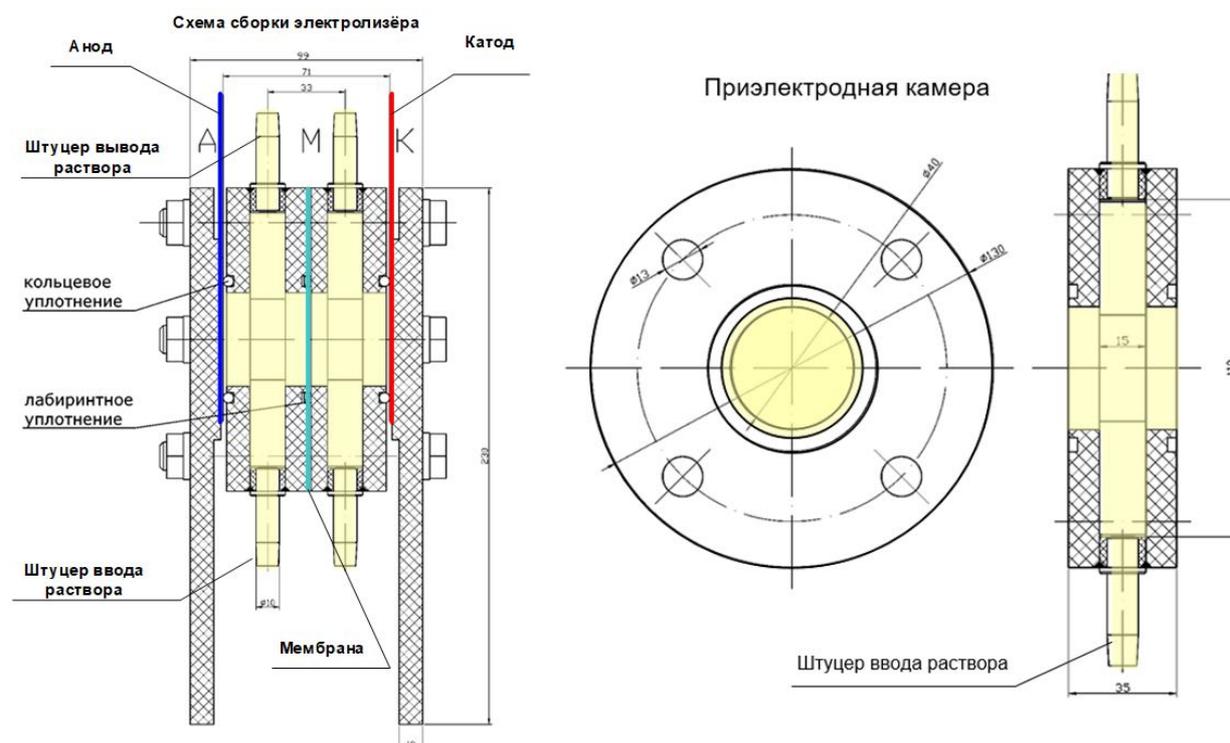


Рис. 1. Усовершенствованная конструкция электролизёра для электрохимического метода получения пероксида водорода

Электролизёр фильтр-прессного типа состоит из двух камер: катодной и анодной, разделённых анионообменной мембраной МА-41. Благодаря небольшому межэлектродному расстоянию удалось понизить напряжение на электролизёре, тем самым сократив затраты на электроэнергию. Быстрая скорость циркуляции анолита привела к уменьшению вклада побочных реакций в образование целевого продукта.



## Придание целлюлозным волокнистым материалам антимикробных свойств путём обработки ионами активных металлов

*Абрамова С.Л., Колоколкина Н.В.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Кафедра химической технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Москва, Россия*

*E-mail: [sofia.abramova070801@icloud.com](mailto:sofia.abramova070801@icloud.com)*

В современном мире большое внимание уделяется текстильным материалам, которые обладают антимикробными свойствами. Создание таких материалов является актуальной задачей не только в текстильной, медицинской промышленности, но также и во многих других отраслях. За последнее время рост различных видов инфекций значительно увеличился, что повысило потребность рынка в материалах, которые будут предотвращать дальнейшее распространение бактерий [1]. При разработке новых антимикробных препаратов необходимо учитывать ряд критериев: компонент должен быть эффективен против широкого спектра действий бактерий и грибов, но в тоже время нетоксичным для организма, не вызывать аллергии и раздражение у человека.

Целью исследования было получение текстильных материалов, обладающих выраженной антимикробной активностью, путем обработки целлюлозного волокна метакриловой кислотой (МАК) ионно связанной рядом активных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), подавляющих метаболическую активность микроорганизмов [2], приводя их к гибели. Для получения материалов с антимикробными свойствами в работе была исследована возможность снижения токсичности метакриловой кислоты путем понижения её концентрации в растворе методом радикальной прививочной полимеризации. После проведения прививки метакриловой кислоты к целлюлозосодержащему материалу определяли количество привитого сополимера ПМАК по содержанию карбоксильных групп. Прививка осуществлялась путем нанесения на целлюлозный материал раствора метакриловой кислоты различной концентрации: 5, 10 и 15 % с инициатором персульфатом калия, количество которого было постоянным – 1 % от массы раствора. Для получения привитых сополимеров целлюлозы и ПМАК был использован метод термообработки. С целью придания антимикробной активности ПМАК ионно связывали рядом катионов металлов из растворов солей  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ . Антимикробную активность конечных текстильных изделий оценивали путем измерения зоны подавления роста микроорганизмов вокруг исследуемых образцов по ГОСТ ISO 20645-2014.

При проведении исследований по снижению расхода МАК при прививочной радикальной полимеризации и определению оптимально необходимого количества привитого полимера было показано, что при увеличении содержания мономера в растворе, который наносили на целлюлозный волокнистый материал, снижается количество привитой ПМАК и уменьшается степень использования МАК. Также на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что наибольшую антимикробную активность проявили образцы 15 % ПМАК обработанные ионами  $\text{Zn}^{2+}$ .

### Литература

1. Антибактериальные неорганические агенты: эффективность использования многокомпонентных систем / А.А.Мелешко, А.Г.Афиногенова, Г.Е.Афиногенов, А.А.Спиридонова, В.П.Толстой // Инфекция и иммунитет. 2020, т.10. №4. с. 639 – 654.
2. Malachová K. et al. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites // Applied Clay Science. 2011. Т. 53. №. 4. Р. 642-645.





## Разработка и получение высокоэнергетических КЭП Ni-B из электролитов на основе глубоко эвтектических растворителей

Адилова С.С.<sup>1,2</sup>, Дровосеков А.Б.<sup>2</sup>, Поляков Н.А.<sup>2</sup>, Малкин А.И.<sup>2</sup>

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия

E-mail: [sabina.adilova3@yandex.ru](mailto:sabina.adilova3@yandex.ru)

Исследовано влияние состава электролитов на содержание бора в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП) Ni-B, как перспективного высокоэнергетического материала. Высокоэнергетические свойства таких покрытий обусловлены реакцией образования бориды никеля Ni<sub>3</sub>B при взаимодействии никеля и бора с выделением большого количества тепловой энергии. Оптимальное соотношение компонентов в композите составляет 75 ат.% никеля к 25 ат.% бора в процентном соотношении.

Для получения КЭП Ni-B использовали сульфатный электролит никелирования и электролиты на основе глубоко эвтектических растворителей (deep eutectic solvent или DES) холина хлорид – этиленгликоль и холина хлорид – мочевины. Бор в электролиты вводили в виде нанодисперсного порошка аморфного бора со средними размерами частиц около 80 нм и перемешивали для образования суспензии. Для данных электролитов была установлена зависимость содержания бора в КЭП Ni-B от содержания порошка бора в электролите.

Определено, что при увеличении содержания порошка бора до 20 г/л в сульфатном электролите его содержание в КЭП Ni-B возрастает до 10.4 ат.%. При дальнейшем увеличении содержания бора в электролите содержание бора в покрытии не увеличивается. Также при электроосаждении из сульфатного электролита композиционных покрытий возникает сложность, заключающаяся в необходимости интенсивного перемешивания электролита во избежание седиментации частиц твердой фазы. Проблема устойчивости суспензии частиц может быть в значительной степени решена применением электролитов на основе глубоко эвтектических растворителей, обладающих высокой вязкостью. Подобные электролиты способны удерживать частицы твердой фазы во взвешенном состоянии даже при самом слабом перемешивании.

При увеличении содержания частиц бора в DES-электролите холина хлорид – мочевины от 2 до 20 г/л содержание бора в КЭП Ni-B возрастает и достигает 22.2 ат.%. К недостатку электролита на основе DES холин хлорид – мочевины следует отнести склонность к пенообразованию, из-за которого практически невозможно увеличить содержание порошка аморфного бора в электролите свыше 20 г/л – образующаяся пена начинает вытекать за стенки реакционного сосуда. Пенообразование усиливается при увеличении температуры электролита свыше 60 °С и интенсификации перемешивания.

Для DES электролитов на основе смеси холин хлорид – этиленгликоль нехарактерно пенообразование при введении в них бора, что составляет существенное преимущество данных электролитов перед электролитами на основе смеси холин хлорид – мочевины и практически не ограничивает верхний предел содержания в них бора. Так, при увеличении содержания бора в электролите на основе DES холин хлорид – этиленгликоль до 60 г/л возможно получить КЭП Ni-B с содержанием бора более 30 ат.%.

Таким образом, можно сделать вывод о высокой эффективности электролита на основе DES холин хлорид – этиленгликоль при получении высокоэнергетических КЭП Ni-B, поскольку использование данного электролита позволяет достичь оптимального соотношения никеля и бора, и, следовательно, наибольшей полноты реакции при применении данного КЭП в качестве высокоэнергетических покрытий.



## Метакриламид-фталонитрильные смолы двойного отверждения для стереолитографии

Александрова А.А.

Аспирант, 2 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

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

Стереолитография (SLA) представляет собой технологию изготовления моделей, готовых промышленных изделий и трехмерных прототипов с применением жидких фотополимерных смол. В результате облучения лазерным ультрафиолетовым излучением происходит отвердевание полимерной смолы, слой за слоем, что приводит к образованию модели. Лазерная стереолитография позволяет изготавливать сложные с конструктивной точки зрения модели, а также обеспечивает высокую точность, которая позволяет изготавливать детали с меньшими допусками и увеличенным разрешением по сравнению с альтернативными технологиями.

Поскольку SLA имеет ограничения по природе веществ, которые могут быть использованы в данной технологии, существует необходимость модификации функциональных групп, способных к фотополимеризации. В данной работе рассматривается возможность увеличения термостойкости фотополимерных матриц путем внедрения в структуру мономера более термостойкой функциональной группой – фталонитрильной. Поскольку фталонитрилы не способны отверждаться под УФ-излучением, полученную после печати модель подвергают постотверждению. Впервые были синтезированы метакриламид-фталонитрильные мономеры, структура которых представлена на рис. 1.

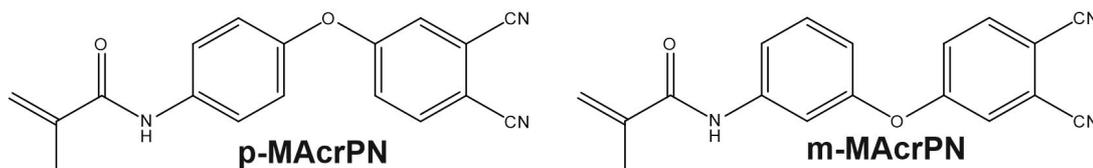


Рис. 1 Структура метакриламид-фталонитрильных мономеров

Ранее нашей научной группой был получен бифункциональный малеимид-фталонитрильный мономер, содержание которого ограничивалось растворимостью мономера в фотополимерной смеси [1]. Введение метакриловых групп в мономер увеличивает его растворимость в метакриловых сополимерах, что приводит к большему содержанию фталонитрильных групп, а, как следствие, к увеличению термостойкости конечного термически постотвержденного состава. На основе данных мономеров были получены фотополимерные композиции, подобраны условия для печати и изучены термические свойства конечного материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011590086-0 Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

### Литература

1. S.S. Nechausov, A.A. Aleksanova, O.S. Morozov, B.A. Bulgakov, A.V. Babkin, A.V. Kepman, A.V. Avdeev, Heat-Resistant Phthalonitrile-Based Resins for 3D Printing via Vat Photopolymerization, ACS Appl. Polym. Mater. 6958–6968

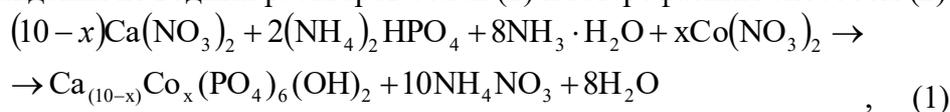
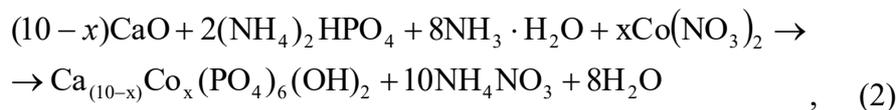
**Кобальт-замещенные фосфаты кальция****Аляев Н.Е.<sup>1</sup>, Гребешкова Н.А.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>РТУ МИРЭА, Москва, Россия<sup>2</sup>Самарский национальный исследовательский институт им. акад. С.П. Королева,  
Самара, РоссияE-mail: [aliaevnikita@mail.ru](mailto:aliaevnikita@mail.ru)

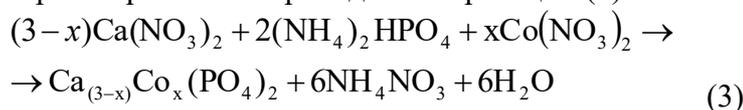
Существует два подхода к лечению поврежденных костных тканей – заместительный, и регенеративный [1]. В последнем случае имплантат временно заполняет пространство костного дефекта и впоследствии замещается вновь образованной костной тканью. ГА плохо растворяется в жидкостях организма, поэтому для увеличения его растворимости и придания имплантату полезных свойств, проводят катионные или анионные замещения в структуре ГА. В данном исследовании изучались кобальт-замещенные гидроксипатиты. Внедрение ионов  $\text{Co}^{2+}$  в ГА приводит к появлению у ГА антибактериальных свойств.

Кобальт-замещенные ГА (Со-ГА) были получены двумя различными методами – методом осаждения из водных растворов солей (1) и гетерофазным способом (2).

где  $x=0$  или  $x=1$ .где  $x=0$  или  $x=1$ .

Для формирования необходимого соотношения Са/Р, равного 1.67, осадок оstarивали в маточнике в течение суток. Далее осадок отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при 110 °С.

Синтез кобальт-замещенного трикальцийфосфата (ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) методом осаждения из водных растворов солей проводили по реакции (3):



После синтеза осадок фильтровали и сушили в сушильном шкафу при 110 °С в течение 15–16 часов, затем измельчали в фарфоровой ступке и прокаливали при 900 °С.

При синтезе кобальт-ТКФ (СоТКФ) гетерофазным методом в барабаны планетарной мельницы помещали навески исходных соединений - оксида кальция, гидроортофосфата аммония и нитрата кобальта.

Для изучения фазового состава использовали метод рентгенофазового анализа. При соотношении Са/Р = 1.67 получены соединения со структурой апатита, при соотношении Са/Р = 1.5 получены соединения со структурой витлокита.

В результате *in vitro* исследований установлено, что порошки кобальт-замещенных ГА и ТКФ не являются цитотоксичными. Изучение антибактериальной активности синтезированных Со-ГА и Со-ТКФ показало, что они проявляют антибактериальные свойства по отношению к болезнетворным штаммам *E.Coli* и *S.Aureus*. Эти свойства позволяют использовать полученные кобальт-замещенные ГА и ТКФ для изготовления из них материалов для хирургии костных тканей.

**Литература**

1. Севастьянов, В. И. (2015). Клеточно-инженерные конструкции в тканевой инженерии и регенеративной медицине. Вестник трансплантологии и искусственных органов, 17(2), 127-130.



### Метатезисные полинорборнены с триалкоксисилильными группами в газоразделении: синтез и свойства

Андреянов Ф.А.<sup>1</sup>, Лунин А.О.<sup>1,2</sup>, Алентьев Д.А.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>

Аспирант, 4 год обучения

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: [andreyanov@ips.ac.ru](mailto:andreyanov@ips.ac.ru)

Норборнены являются привлекательными материалами для макромолекулярного дизайна, поскольку способны полимеризоваться по различным механизмам: метатезисному, аддитивному. Доступность сырья в экономическом и синтетическом плане является еще одним важным преимуществом полимеров на основе норборненового цикла. Одним из главных достоинств метатезисных полинорборненов является их синтетическая легкость получения, так как в процессе полимеризации используются высокоактивные катализаторы Граббса, обладающие высокой стойкостью к воздуху, а также толерантностью ко многим функциональным группам.

Метатезисные полинорборнены обладают хорошими пленкообразующими свойствами и повышенной селективностью газоразделения [1], а вариация внедрения различных функциональных групп в норборненовый цикл позволяет получить различные мономеры для дальнейшего установления взаимосвязи «структура полимера - свойства получаемой мембраны».

Замещенные кремнийсодержащие полинорборнены представляют значительный интерес в качестве мембран для разделения газовых смесей, поскольку обладают необычными газоразделительными свойствами.

Боковые заместители, содержащие Si-O-C-фрагменты, многократно повышают селективность не только при разделении CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, но и газообразных углеводородов [2,3].

В данной работе синтезированы новые метатезисные полинорборнены, содержащие заместители с разной длиной углеводородного радикала при атоме кремния (Рис. 1), изучены их физико-химические свойства методами ТГА, ДСК, РФА, а также газотранспортные характеристики.

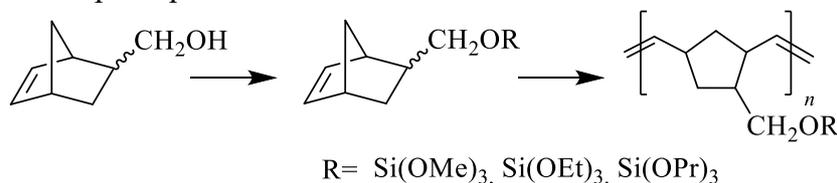


Рис. 1. Получение новых кремнийсодержащих метатезисных полинорборненов

### Литература

1. Adreyanov F.A. et al. Polymers from organosilicon derivatives of 5-norbornene-2-methanol for membrane gas separation // Polymer (Guildf). Elsevier Ltd, 2022. Т. 256, № April. С. 125169.
2. Maroon C.R. et al. Elimination of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Langmuir Sorption and Promotion of «n<sub>2</sub>-Phobicity» within High- T g Glassy Membranes // Macromolecules. 2019. Т. 52, № 4. С. 1589–1600.
3. Alentiev D.A. et al. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // J. Mater. Chem. A., 2018. Т. 6, № 40. С. 19393–19408.



## Сравнительное исследование коррозионного поведения титана и титановых сплавов

*Анохина А.С.<sup>1</sup>, Рябков Е.Д.<sup>1</sup>, Кирсанкин А.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриат*

<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет,*

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова*

*Российской академии наук, Москва, Россия.*

*E-mail: [anokhina-7@mail.ru](mailto:anokhina-7@mail.ru)*

Титановые сплавы являются одними из самых популярных материалов для биомедицинских применений из-за высокой коррозионной стойкости в сочетании с низким модулем упругости по сравнению с другими материалами [1]. В настоящее время уделяется большое внимание титановым сплавам с добавлением различных легирующих добавок, такие как Nb и Zr. Эти элементы принадлежат к группе металлов, образующих высокоустойчивые оксидные слои, которые действуют как барьеры против коррозионной среды. Физиологические жидкости человеческого организма очень агрессивны, поэтому стабильность оксидного слоя является обязательным фактором при разработке титановых сплавов с высокой биосовместимостью. Продукты коррозии являются основными факторами, ответственными за биосовместимость, так как они могут взаимодействовать с соседними тканями или транспортироваться через жидкости организма в различные органы человека [2].

В данной работе использовался метод циклической вольтамперометрии-это электрохимический метод оценки коррозионной стойкости. Метод циклической вольтамперометрии состоит в изменении потенциала исследуемого электрода с заданными скоростью и шагом, и измерении протекающего при данных мгновенных установках тока, протекающего через электролитическую ячейку. Этот метод основан на получении вольтамперных зависимостей корродирующих материалов с помощью которого можно получить основные параметры коррозии и судить об их стойкости, о состоянии поверхности. Для электрохимических исследований изучаемых образцов в данной работе был использован вольтамперметрический анализатор «Экотест-ВА» и сопутствующее программное обеспечение. В качестве эталона использовали электрод Ag/AgCl с платиновым противэлектродом. Каждое сканирование потенциала проводилось от 1500 мВ до 2000 мВ.

В работе исследовались титан и титановые сплавы Ti-22Nb-5Zr, BT6, BT1-00 для определения коррозионной стойкости. Результаты работы демонстрируют корреляцию между составом сплавов и их коррозионной стойкостью.

### Литература

1. Konushkin S. V. et al. Study of the physicochemical and biological properties of the new promising Ti-20Nb-13Ta-5Zr alloy for biomedical applications //Materials Chemistry and Physics.–2020.–Т.255.–С.123557.
2. Almeida F. E. F. et al. Microstructure and electrochemical behavior of in vitro Ti-26Nb, Ti-26Zr and Ti-26Ta alloys processed by levitation melting technique //American Journal of Materials Science. – 2012. – Т. 2. – №. 3. – С. 77-81.



## Изучение процесса гидрирования гомологов бензола на наноструктурированных никелевых катализаторах

Антонова П.Е., Лагутин М.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический университет, Волгоград, Россия

E-mail: [polina\\_antonova\\_2000@mail.ru](mailto:polina_antonova_2000@mail.ru)

Изучен процесс гидрирования гомологов бензола, протекающий в реакторе проточного типа в присутствии нанесенных никелевых катализаторов.

Гидрирование ароматических углеводородов является одним из основных процессов в органическом синтезе и нефтехимической промышленности. Гидрированием бензола получают циклогексан, который используется для синтеза полупродуктов при производстве синтетических волокон нейлона и капрона. Гидрирование толуола позволяет получать метилциклогексан, который используется в качестве растворителя, а гидрированием фенола — циклогексанол и циклогексанон, которые являются полупродуктами для синтеза капролактама и адипиновой кислоты [1-3].

В промышленности при гидрировании гомологов бензола в основном используются катализаторы такие как никель Ренея или металлы платиновой группы при давлении от 30 до 150 атм и температуре 120–200 °С [4].

Процесс гидрирования гомологов бензола осуществляется в соответствии со схемой:

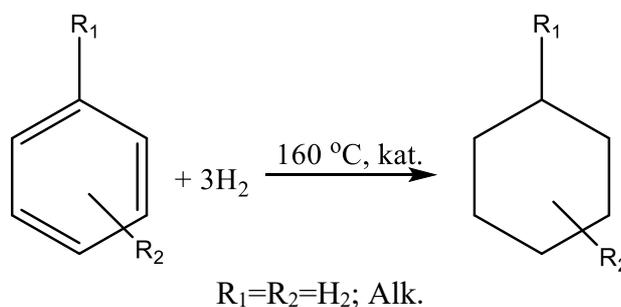


Схема 1. Синтез гомологов бензола

Предложенный нами метод позволяет проводить селективно процесс гидрирования гомологов бензола в реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода с использованием никелевого катализатора, нанесенного на новый синтетический носитель. Катализатор был получен методом пропитки с последующим химическим восстановлением. Экспериментально установлен оптимальный интервал температур – 120–160 °С. В данных условиях был получен 100 % выход целевых продуктов при степени конверсии гомологов бензола 100 %.

### Литература

1. Metal-mediated catalysis in the gas phase: a review/ X.N. Li, X.P. Zou, S.G. He // Chin J. Catal. – 2017. – V. 38, №9. - P. 1515–1527.
2. Synthesis and characterization of highly active Cu/Pd bimetallic nanostructures/ K. Mallikarjuna, H. Kim // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2017. – V. 535. – P.194–200.
3. Benzene selective hydrogenation over supported Ni (nano-) particles catalysts: catalytic and kinetics studies / M.H. Peyrovi, N. Parsafard, Z. Mohammadian // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2017. – V. 26, №3. – P. 521–528.
4. Реутов, О.А. Органическая химия : 2 т. Т. 1. : учебник / А.О. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутив. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 624 с.



## Новые фосфорсодержащие отвердители для фталонитрилов

Асанов Р.К.

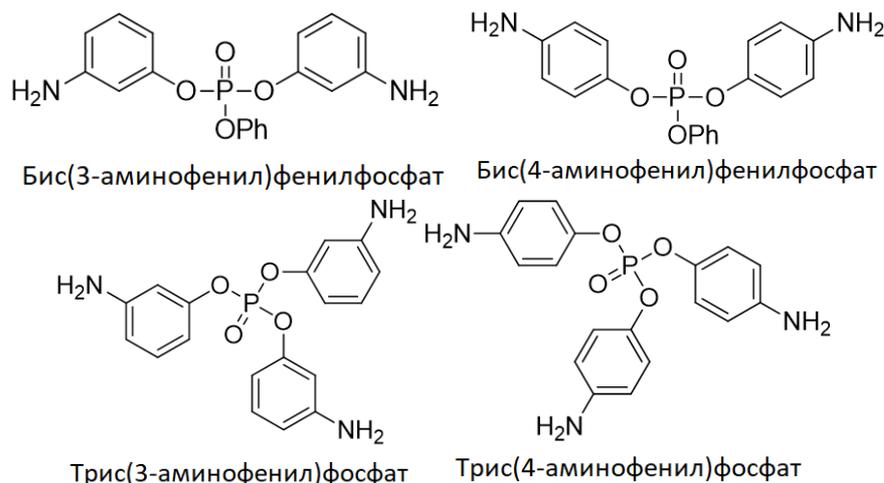
Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия.

E-mail: [rustamulo@gmail.com](mailto:rustamulo@gmail.com)

Последнее время ПКМ пользуются всё большей популярностью в сфере авиастроения, так как их удельная прочность намного выше, чем у металлов, что позволяет сильно снизить вес деталей, тем самым увеличив полезную нагрузку. ПКМ для этой области должны обладать рядом свойств: для некоторых деталей важна высокая температура эксплуатации, что не могут себе позволить ПКМ на основе эпоксидных связующих. Фталонитрильные связующие как раз обладают довольно высокими значениями максимальной рабочей температуры, что позволяет использовать их в деталях, которые подвергаются воздействию высоких температур. Современные фталонитрильные связующие состоит из 3 веществ: мономера, который полимеризуется, отвердитель, который инициирует процесс полимеризации и разбавителя, который понижает температуру плавления исходной смеси и облегчают процесс изготовления детали.

Представленные в работе фосфорсодержащие структуры совмещают 2 составляющие: отвердитель – за счёт наличия амино-групп и разбавитель – пониженная температура плавления за счёт наличия фосфорного мостика. Таким образом можно заменить 2 вещества одним, что снизит трудо- и время затраты при изготовлении деталей.



В ходе работы были синтезированы представленные вещества, составы были подтверждены методом ЯМР, методом ДСК определены температуры плавления. Изготовлены смеси отвердителей с мономером, проведены испытания на вязкость. Изготовлены пластинки на основе связующего, содержащего полученные отвердители, они были исследованы методом ДМА. В результате было показано, что эфиры аминофенолов фосфорной кислоты являются перспективными отвердителями фталонитрильных смол.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00449)

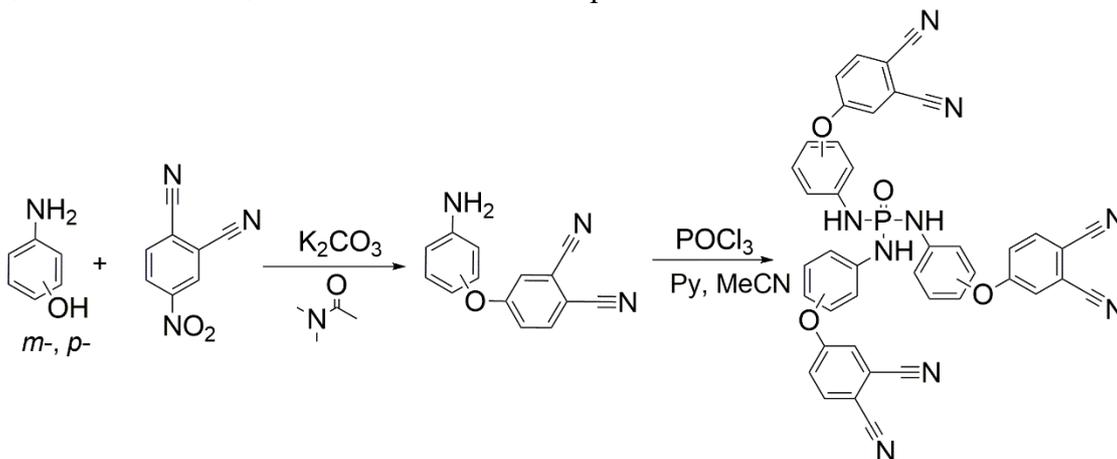


**Методика синтеза фталонитрильных мономеров с Р-Н мостиками***Астахова О.И., Кучевская М.Е., Морозов О.С.**Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [olga.astakhova@chemistry.msu.ru](mailto:olga.astakhova@chemistry.msu.ru)*

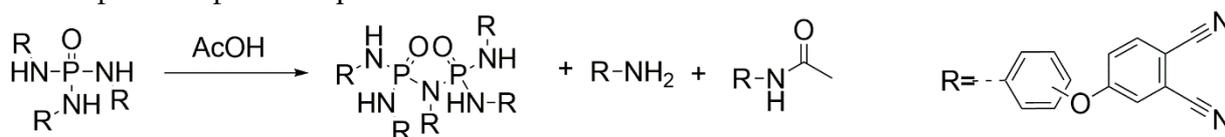
Полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют большой потенциал применения в качестве конструкционных материалов, так как обеспечивают высокую прочность изделия при более низкой плотности материала по сравнению с металлическими конструкциями. Для конструкционного материала важную роль играет его термостойкость и удельные механические характеристики. Они определяются свойствами матрицы. Так, ПКМ, созданные с использованием связующего, компоненты которого содержат фталонитрильные группы, демонстрируют наилучшие соотношения термостойкости и механических свойств по сравнению с остальными известными смолами. Из-за этого их сложно перерабатывать. Для облегчения этой задачи к фталонитрильным смолам добавляют активный разбавитель с фосфатным мостиком, который понижает вязкость расплава. Однако, такие вещества сложно синтезировать, а связь Р-О в молекуле подвержена гидролизу.

Данная работа посвящена разработке методики синтеза фталонитрильных связующих, компоненты которых содержат фосфатные мостики со связью Р-Н, которая, согласно литературным данным, повысит гидролитическую устойчивость мономеров.

Были подобраны основания и растворители для синтеза *мета*-три(3-(3,4-дицианофенокси)фенил) фосфата и *пара*-три(3-(3,4-дицианофенокси)фенил) фосфата (схема 1,2) реакцией прямого взаимодействия ароматического амина с  $\text{POCl}_3$ . Также предложен способ выделения очистки мономеров.



Успешно синтез прошел исключительно в присутствии пиридина как основания, поэтому было сделано предположение о его роли в реакции. Для очистки мономеров проводили перекристаллизацию в ледяной уксусной кислоте с последующей промывкой ацетоном. Было обнаружено, что при нагревании в ледяной уксусной кислоте происходит разложение мономера с дальнейшим ацилированием высвобождающегося аминофеноксифталонитрила:



Все соединения были охарактеризованы методом ядерного магнитного резонанса  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00449).





## Влияние условий получения материалов на основе поликапролактона на их физико-механические и реологические характеристики

**Бакирова Э.Р., Лаздин Р.Ю.**

*Аспирант, II год обучения*

*Уфимский университет науки и технологий, Химический факультет, Уфа, Россия*

*E-mail: [elina\\_bakirova@mail.ru](mailto:elina_bakirova@mail.ru)*

Одним из наиболее перспективных полимеров биомедицинского назначения является поликапролактон (ПКЛ). Внимание к этому полимеру было привлечено в связи с его многочисленными достоинствами: легкой формуемости, простотой и относительной дешевизной производства, удовлетворительными механическими свойствами и др. Биосовместимость с тканями организма, способность полностью выводиться из организма после биорезорбции, а также то, что ПКЛ был одобрен FDA (Food and Drug Administration – управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов), обусловили возможность использования ПКЛ для контролируемой доставки лекарств в микро- и наносферах, шовных материалах, раневых покрытиях, матричных имплантатах и в конструкциях устройств внутренней фиксации. Вследствие того, что ПКЛ разлагается медленнее, чем другие полиэфиры (полигликолид и полилактид) материалы на основе ПКЛ весьма перспективны для использования в медицинских устройствах для длительной (более 1 года) доставки лекарств.

Широкий спектр применения материалов на основе ПКЛ предопределяет и разнообразие физико-механических характеристик, проявляемых ими. При этом, правильный выбор условий и параметров проведения процесса (температура, давление, время) позволяет получать материалы, обладающие оптимальным набором требуемых характеристик. Кроме того, следует учитывать тот факт, что температура плавления кристаллической фазы ПКЛ невысока и составляет порядка 57 °С, а температура стеклования аморфной фазы имеет значение –60 °С. Для того, чтобы обеспечить достаточно высокую начальную устойчивость полимерного материала к воздействию механической нагрузки при температуре живого организма, необходимо быть уверенным в том, что в процессе переработки ПКЛ не произойдет изменения его характеристик, например, аморфизации образцов или уменьшения молекулярной массы, что в свою очередь, может привести к резкому изменению свойств. В связи с этим, целью настоящей работы стал анализ условий переработки ПКЛ на физико-механические и реологические характеристики полученных из него материалов.

Процесс переработки ПКЛ осуществляли на лабораторном пластиграфе "Plastograph EC" (Brabender, Германия) при температуре от 80 до 210 °С, времени смешения от 5 до 30 минут и скорости вращения роторов от 5 до 30 об/мин. После процесса пластикации образцы ПКЛ помещались в автоматический гидравлический пресс «Auto MN-NE» (Carver, США) для формирования пленок толщиной 0.3 мм. Температура в прессе варьировалась от 80 до 210 °С, давление – от 500 до 10000 кгс. Испытания получаемых материалов на разрыв проводили на универсальной испытательной машине «Shimadzu AGS-X» (Япония). Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре «Haake Mars III» при 100 °С в осцилляционном режиме в области линейной вязкоупругости.

Как показали проведенные исследования, пленочные материалы из ПКЛ при формировании в интервале температур в зоне пластикации и прессования 80–160 °С имеют стабильные физико-механические и реологические характеристики. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому уменьшению значений модуля упругости, разрывного напряжения и разрывного удлинения, а также значений вязкости расплава. Оптимальными для процесса переработки ПКЛ были признаны следующие условия: время смешения 5–10 минут, скорость вращения шнеков 10 об/мин., давление в прессе 1000 кгс.





## Получение и исследование материалов с гемостатической активностью на основе природных полимеров

**Баранникова Л.В.**

*Студентка, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: [barlada2000@gmail.com](mailto:barlada2000@gmail.com)*

Биосовместимые и биоразлагаемые полимеры природного происхождения, такие как хитозан (Х), альгинат (А) и каррагинан (К) представляют значительный интерес при разработке материалов с гемостатической активностью (ГА) [1]. Их способность образовывать пленки и волокна позволяет получать перевязочные материалы различных форм (губок, бинтов, пленок и пр.) и назначений. Цель работы состоит в исследовании структуры и свойств мягких пористых материалов на основе аминополисахарида (Х), полисахаридов (А, К) и композиционных материалов на их основе, содержащих частицы оксида железа (ЧОЖ), а также оценки их гемостатической активности.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) и вискозиметрии изучали динамические свойства полимеров в водных средах. С помощью ДРС были определены средневесовые молекулярные массы полимеров (метод Дебая), размеры макромолекул и их агрегатов, изучено влияние температуры на их поведение в разбавленных растворах. Определены значения динамической вязкости полимеров и получены их зависимости от концентрации полимеров в растворах.

Мягкие пористые материалы получены из разбавленных растворов полимеров методом лиофильной сушки. По данным оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии, исследованные губки имеют макропористую структуру. Методом сорбции красителя - бенгальского розового (БР) – гидрофильного красителя [2] была определена удельная площадь поверхности губчатых структур. Так, для Х и композиционных материалов на его основе она составляет 60–90 м<sup>2</sup>/г. Макропористые структуры Х практически полностью сорбировали краситель из растворов и набухали, значительно увеличиваясь в размере, т.е. представляли собой гидрогели. Отсутствие десорбции БР указывало на его связывание с полимером с образованием прочной водородной связи, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Исследованы физико-механические свойства губчатых структур различной природы, получены зависимости деформация-напряжение и определены значения модуля упругости. Из данных ДСК и ТГА оценена термическая стабильность исходных полимеров и губок на их основе.

Разработаны полимерные губки, содержащие частицы оксида железа. Данные оптической микроскопии свидетельствуют об образовании в полимерной матрице агрегатов ЧОЖ микронного размера, распределенных достаточно равномерно в объеме полимерных губок.

Показано, что пористые губки на основе исследованных полимеров имеют разную ГА. Добавление ЧОЖ приводит к увеличению ГА. Наибольшей ГА обладают макропористые структуры на основе альгината и его композиты. Сделан вывод о перспективности макропористых губок в качестве материалов с гемостатической активностью.

*Работа проведена в лаборатории патологии и фармакологии гемостаза ФГБУ «НМИЦ Гематологии» и лаборатории радикальной полимеризации ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Автор выражает благодарность научному руководителю – в.н.с., к.х.н. Курмаз С.В. за помощь в проведении работы, и заведующему лаборатории патологии и фармакологии гемостаза, д.м.н. Белозерской Г.Г.*

### Литература

1. Белозерская Г.Г. Бюллетень медицинской науки. 2021, 24, 4. Р 81-87.
2. Курмаз С.В. Журнал прикладной химии. 2018, 91, 1. Р 115-122.





## Эффективность электролитно-плазменных анодных нитроцементации и полирования изделий из технического титана

для повышения эксплуатационных характеристик

*Белов Р.Д., Сокова Е.В., Бесчетникова К.И., Мухина А.К., Носова М.А., Маркина Л.М.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Костромской государственной университет, институт физико-математических и естественных наук, Кострома, Россия*

*E-mail: [solne4nyjkrug@bk.ru](mailto:solne4nyjkrug@bk.ru)*

Целью данного исследования является изучение влияния комбинированной электролитно-плазменной обработки, включающей анодную нитроцементацию и анодное полирование, на характеристики поверхности и эксплуатационные свойства технического титана.

Анодную электролитно-плазменную нитроцементацию (ЭПНЦ) цилиндрических образцов из технического титана ВТ1-0 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводили в водном растворе электролита, содержащем 10 % хлорида аммония, 5 % ацетона и 5 % аммиака, при температуре 750–900 °С в течение 5 минут. Температура электролита поддерживалась равной  $23 \pm 2$  °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2.5 л/мин. В конце анодного диффузионного насыщения образцы закалялись в электролите простым отключением напряжения. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (ЭПП) проводили в 4 %-ном растворе фторида аммония температурой 90 °С в течении 1–5 минут при напряжении 250–350 В. Скорость циркуляции электролита при ЭПП составляла 1.0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

ЭПНЦ при температуре 900 °С позволяет сформировать твердый диффузионный слой в структуре титана толщиной до 30 мкм, максимальная микротвердость которого на глубине 5 мкм в приповерхностном слое составляет  $1450 \pm 100$  HV, и упрочненный подслой толщиной 70–100 мкм в результате структурно-фазовых изменений. Максимальное значение микротвердости в 6 раз превышает микротвердость необработанного материала ( $250 \pm 50$  HV).

Коэффициент трения и интенсивность изнашивания снижаются в 1,4 и 4,4 раза соответственно после обработки при 750 °С. Корреляции между наличием диффузионного слоя, высокой микротвердостью и результатами трибологических испытаний не наблюдается, потому что при разных температурах нагрева на поверхности формируется наружный оксидный слой, обладающий различной адгезией с подложкой и толщиной. В тоже время отсутствует корреляция между трибологическим поведением модифицированной поверхности и поверхностной шероховатостью, которая снижается до 2 раз после нитроцементации при всех исследуемых температурах.

ЭПП в 4 %-ном растворе фторида аммония образцов после нитроцементации показало свою эффективность, обработка продолжительностью до 3 минут не снижает максимальную микротвердость и толщину диффузионного слоя. При этом наблюдается преимущественное растворение наружного оксидного слоя и дополнительное снижение средней шероховатости поверхности. Трибологические испытания показали, что коэффициент трения и интенсивность изнашивания нитроцементированного при 900 °С титана могут быть значительно снижены полированием в течение 3 минут при напряжении 250 В. В этом случае убыль массы при трении нитроцементированного ВТ1-0 уменьшается в 8 раз, и в 4.5 раза превышает износостойкость необработанного материала.

Таким образом, комплексная обработка поверхности технического титана, в частности ЭПНЦ при 900 °С и ЭПП в 4 %-ном растворе фторида аммония температурой 90 °С в течение 3 минут при 250 В, позволяет в 6 раз повысить поверхностную микротвердость и в 4.5 раза износостойкость изделий.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.*



**Термочувствительный биосовместимый фибриллярный гель для 3Д печати****Беляева А.А.<sup>1,2</sup>, Третьяков И.В.<sup>1</sup>, Кирейнов А.В.<sup>1</sup>, Нащечкина Ю.А.<sup>3</sup>,  
Солодилов В.И.<sup>1</sup>, Коржикова-Влакх Е.Г.<sup>4</sup>, Морозова С.М.<sup>1,2</sup>**

Аспирант, 2 курс аспирантуры

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,  
Москва, Россия<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия<sup>3</sup>Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: [belanastal\\_a@mail.ru](mailto:belanastal_a@mail.ru)

Биосовместимые гидрогели, перспективные для 3Д печати и способные изменять свои свойства под воздействием внешних стимулов (температура, магнитное поле, pH и тд), представляют интерес для медицины в качестве имплантов и клеточных скаффолдов, поскольку гидрогели по механическим свойствам схожи с биологическими тканями.

Целью работы является разработка чернил для экструзионной 3Д печати на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ), а также разработка чернил на основе привитого ПНИПАМ к НКЦ и изучение их свойств.

Показано, что физический гель ПНИПАМ / НКЦ обладает фибриллярной структурой, термочувствительной прозрачностью и биосовместимостью с эпидермальными клетками человека (A-431) (рис. 1а, верх) [1]. Полученные гидрогели были термочувствительными и могли обратимо изменять свою прозрачность от полупрозрачной (25 °С) до непрозрачной (37 °С), а также были пригодны для экструзионной 3Д печати (рис. 1а, низ)

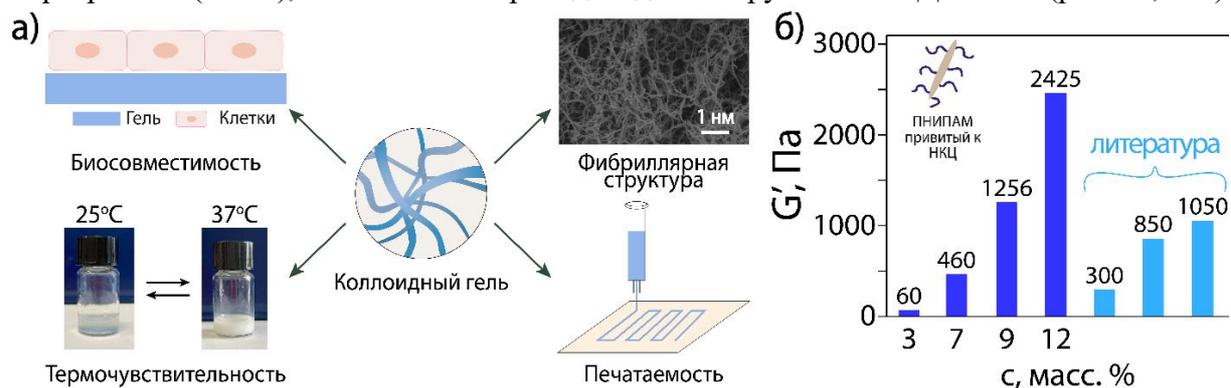


Рисунок 1 – а) свойства физического геля, б) сравнение значений модуля хранения ( $G'$ ) для различных концентраций геля привитого ПНИПАМ к НКЦ и значениями для серого вещества мозга

Вторые чернила были получены привитием ПНИПАМ (синтезированного из мономера полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) с молекулярной массой 35 000 Да и узким молекулярно-массовым распределением) к НКЦ (рис. 1б). Полимер способен образовывать тиксотропные гели при температуре  $> 35$  °С при концентрации 2–5 вес.% и обладает биосовместимостью с эндотелиоцитами (клетками мозга). Концентрация геля была подобрана для соответствия его реологических свойств параметрам серого вещества мозга.

Таким образом, оба разработанных гидрогеля близки по структуре и механическим свойствам к биологическим тканям, следовательно, могут быть использованы для биомедицинских применений

*Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.*

**Литература**

1. Belyaeva A.A., Tretyakov I.V., Kireynov A.V., Nashchekina Y.A., Solodilov V.I., Korzhikova-Vlakh E.G., Morozova S.M. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 635. PP. 348–357.



## Композиционные высокопористые материалы на основе природных полимеров с проводящими филлерами

*Березнев Г.И.<sup>1,2</sup>, Шарикова Н.А.<sup>2</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: [glebbereznev29@gmail.com](mailto:glebbereznev29@gmail.com)*

Биотопливные элементы (БТЭ) представляют собой перспективную и экологически безопасную технологию для генерации электрической энергии. Их принцип действия основан на превращении химической энергии в электрическую с помощью биокатализаторов. Одной из важных задач в разработке БТЭ является выбор материалов для электродов. Материалы должны обладать высокой удельной поверхностью для обеспечения большого количества мест контакта биокатализаторов и электродов, высокой электропроводностью и не оказывать токсичного влияния на микроорганизмы.

В современных исследованиях широко используются такие вещества, как углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, графен, углеродные волокнистые материалы и другие [1].

Целью данной работы является разработка метода получения и исследование проводящих высокопористых материалов на основе хитозана для БТЭ.

Композиционные высокопористые материалы были получены методом лиофилизации из 2 % раствора хитозана, растворенного в 2 % водном растворе уксусной кислоты с различным процентным соотношением технического углерода (ТУ).

Структуру полученных композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По изображениям определяли средний размер пор. Построены гистограммы полученных результатов для каждого образца.

На диэлектрическом спектрометре NOVOCONTROL измеряли электропроводность материалов. В результате определили концентрацию ТУ при которой достигаются необходимые проводящие свойства.

Механические характеристики (модуль Юнга и прочность при сжатии) исследовали на универсальной разрывной машине INSTRON 5965. Пористые образцы имели форму цилиндров, скорость испытаний зависела от начальной высоты образца и составляла 50 %/мин. По результатам построены графики зависимости модуля Юнга и прочности от концентрации ТУ и определено оптимальное количество ТУ для данных параметров.

Измерения удельной площади поверхности проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, США) с помощью обработки изотермы адсорбции паров криптона при температуре жидкого азота –196 °С в интервале относительных давлений  $p/p_0$  от 0.05 до 0.3 методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Перед каждым измерением образцы дегазировали при температуре 40 °С в течение 12 ч при высоком вакууме. По результатам выявлено влияние ТУ на удельную площадь поверхности высокопористых композитов.

В дальнейшем планируется подробное исследование распределения наполнителя в полимерной матрице рентгеновскими методами, получение композиционных высокопористых материалов на основе ацетата целлюлозы с добавлением ТУ и исследование их свойств.

### Литература

1. Алферов В. А. и др. Биотопливные элементы на основе наноуглеродных материалов // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2014. Т. 6. №. 2. С. 187-208





**Морфология и люминесценция антистоксовых люминофоров  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ , дополнительно легированных ионами гадолиния (III), лютеция (III) и лантана (III)**  
**Бетина А.А., Булатова Т.С., Носов В.Г., Богачёв Н.А.**

*Студент, 1 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [betina.ann@yandex.ru](mailto:betina.ann@yandex.ru)*

Кристаллические наноматериалы, содержащие ионы редкоземельных элементов, вызывают интерес у современных учёных благодаря широкому спектру практического применения. Подобные наноматериалы используются в качестве люминесцентных термометров, фотокатализаторов и сенсоров биологически активных веществ. [1-3] Исследование эффекта со-легирования позволит адаптировать наноматериалы под определенные нужды, варьировать морфологию и люминесценцию наночастиц.

Целью данной работы стало изучение морфологии и люминесценции антистоксовых люминофоров  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ , дополнительно легированных ионами гадолиния (III), лютеция (III) и лантана (III).

Наночастицы были синтезированы гидротермальным методом при 180 °С. Было показано, что образцы  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  имеют гексагональную сингонию, структурный тип  $\beta\text{-NaYF}_4$ . Анализ порошковых дифрактограмм показал, что при изоморфном замещении иттрия (III) гольмием (III) параметры элементарной ячейки практически не изменяются. Методом сканирующей электронной микроскопии был проанализирован размер полученных наночастиц, который также практически неизменен (около 680 нм).

Анализ спектра люминесценции показал, что при возбуждении на 973 нм образцы  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  демонстрируют полосы люминесценции с максимумами при 541, 647 и 752 нм. Мольная доля  $\text{Ho}^{3+}$ , соответствующая максимальной интенсивности люминесценции, составляет 2 ат.%. Затем частицы  $\text{NaY}_{0.78-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$  были дополнительно легированы гадолинием (III), лютецием (III) и лантаном (III).

При добавлении  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдалось линейное увеличение объема элементарной ячейки и уменьшение размера наночастиц. При добавлении  $\text{Lu}^{3+}$  наблюдалось линейное уменьшение объема элементарной ячейки и увеличение размера наночастиц. Структурный тип сингонии не менялся. При добавлении  $\text{La}^{3+}$  изменение параметров элементарной ячейки было нелинейным, ввиду изменения фазы: при концентрации  $\text{La}^{3+}$  менее 40 ат.% объем элементарной ячейки уменьшался, при 40 ат.% наблюдалось смешение афаз  $\beta\text{-NaYF}_4$  и  $\text{LaF}_3$ . При 60 ат.% наблюдалась исключительно фаза  $\text{LaF}_3$ . При этом размер  $\beta\text{-NaYF}_4$  увеличивался, а  $\text{LaF}_3$  имел значительно меньший размер.

При легировании частиц лантаноидами наблюдался рост интенсивности люминесценции, а затем концентрационное тушение. Механизм люминесценции не изменялся. При легировании  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  интенсивность люминесценции увеличивалась, и была максимальна при достижении 70 ат.% и 10 ат.% соответственно. При легировании  $\text{La}^{3+}$  интенсивность люминесценции уменьшалась.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных МД-1191.2022.1.3.*

#### **Литература**

1. Swieten T.P., Yu D., Yu T., Vonk S.J.W., Suta M., Zhang Q., Meijerink A., Rabouw F.T.  $\text{Ho}^{3+}$ -based luminescent thermometer for sensitive sensing over a wide temperature range // *Adv. Optical Mater.* 2021. Vol. 9. N 1. P. 518.
2. Tou M., Mei Y., Bai S., Luo Z., Zhanga Y., Li Z. Depositing CdS nanoclusters on carbon-modified  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  upconversion nanocrystals for NIR-light enhanced photocatalysis // *Nanoscale.* 2016. Vol. 8. N 1. P. 553.
3. Hu J., Wang R., Fan R., Huang Z., Liu Y., Guo G., Fu H. Enhanced luminescence in  $\text{Yb}^{3+}$  doped core-shell upconversion nanoparticles for sensitive doxorubicin detection // *Journal of Luminescence.* 2020. Vol. 217. P. 812-834.





## Дизайн и синтез тройных сокристаллов карбамазепина

**Бойцов Д.Е.**

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*E-mail: [denboycov11@gmail.com](mailto:denboycov11@gmail.com)*

Двойные сокристаллы зарекомендовали себя как эффективный метод улучшения физико-химических свойств активных фармацевтических ингредиентов, включая растворимость и скорость растворения в воде, мембранную проницаемость, стабильность и др. Важность и перспективность этого подхода доказывает выход ряда лекарств на фармацевтический рынок в виде сокристаллов, например, препаратов Стиглара и Энтресто [1]. Однако не все химические соединения способны образовывать стабильные двойные сокристаллы прежде всего из-за того, что эти вещества не являются структурно комплементарными. Использование же третьего компонента, который является линкером между двумя другими веществами в составе сокристалла, позволяет успешно решить данную проблему [2]. В свою очередь использование дополнительного – третьего компонента для получения тройного сокристалла может значительно осложнить процедуру его синтеза.

Цель настоящей работы заключалась в скрининге и получении тройных сокристаллов для противоэпилептического лекарственного вещества, обладающего крайне низкой растворимостью в воде – карбамазепина. На сегодняшний день для карбамазепина уже получены десятки сокристаллов с коформерами различной природы [3], однако о получении для него трёхкомпонентного сокристалла до сих пор не сообщалось.

В настоящей работе скрининг трёхкомпонентных кристаллов проведён для 40 тройных систем, в результате которого были получены два изоструктурных тройных сокристалла, содержащих карбамазепин, дикарбоновые кислоты и производные бензамида. Диффузией паров растворителя выращены монокристаллы для обеих трёхкомпонентных форм и их структура расшифрована методом рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что новые формы имеют эквимолярный стехиометрический состав и компоненты в составе тройных сокристаллов связаны между собой за счёт сильных кислотно-амидных гетеросинтонов. В результате термического анализа было установлено, что температуры плавления трёхкомпонентных сокристаллов находятся ниже температур плавления исходных компонентов. С целью исследования влияния сокристаллизации на растворение карбамазепина проведён эксперимент по кинетике растворения трёхкомпонентных кристаллов в фосфатном буферном растворе pH 6.5 при 37 °C. Полученные кинетические профили растворения карбамазепина в составе трёхкомпонентных кристаллов были сопоставлены с профилями растворения исходного лекарственного вещества, а так же в составе соответствующих двухкомпонентных кристаллов. В результате было установлено, что скорость растворения карбамазепина в составе двух- и трёхкомпонентных кристаллов значительно выше, чем скорость растворения чистого карбамазепина.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00031*

### Литература

1. Bolla G., Sarma B., Nangia A. K. Crystal Engineering of Pharmaceutical Cocrystals in the Discovery and Development of Improved Drugs // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. № 13. P. 11514–11603.
2. Liu F. и др. Drug-Bridge-Drug Ternary Cocrystallization Strategy for Antituberculosis Drugs Combination // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. № 3. P. 1283–1286.
3. Childs S. L. и др. Analysis of 50 crystal structures containing carbamazepine using the Materials module of Mercury CSD // Cryst. Growth Des. 2009. Vol. 9. № 4. P. 1869–1888.



**Синтез и применение высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров****Борисова Д.М.<sup>1</sup>, Калинина А.А.<sup>1</sup>, Ежова А.А.<sup>2</sup>***Аспирант, 1 год обучения*<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия**E-mail: [borisova@ispm.ru](mailto:borisova@ispm.ru)*

Полиорганосилсесквиоксаны представляют собой один из важнейших классов полиорганосилоксанов. В зависимости от способа получения, могут образовываться силсесквиоксаны различной структуры: каркасные, лестничные, случайные и др. [1]. Структура полиорганосилсесквиоксанов определяет их свойства и области применения. В частности, полиорганосилсесквиоксаны каркасной структуры используются в качестве термостойких наполнителей, неупорядоченной полициклической структуры в качестве защитных слоев и связующих, гидрофобных и антиабразивных покрытий [2].

Полиметилсилсесквиоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп представляют большой интерес с одной стороны из-за своей дифильной природы, и возможности, как и в случае сверхразветвленного полиэтоксисилоксана образовывать полимерные микросферы типа ядро-оболочка [3], с другой стороны – из-за наличия реакционноспособных гидроксильных групп, которые могут обеспечить прививку полиметилсилсесквиоксана к поверхности стекла, ткани, металла и т.д. Однако контролируемый синтез таких полиметилсилсесквиоксанов традиционными каталитическими методами невозможен.

В связи с чем, целью данной работы является исследование поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях, синтез полиметилсилсесквиоксанов с высоким содержанием гидроксильных групп и исследование его поверхностно-активных свойств. На рис. 1 приведена схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях:

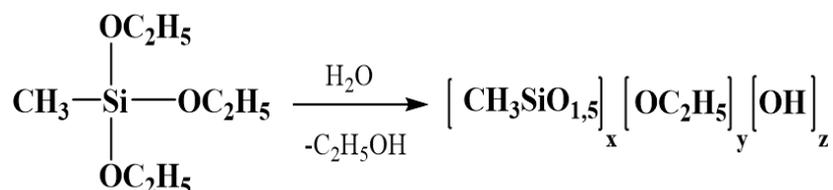


Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана

Исследование показало, что проведение нейтрального гидролиза как в открытой, так и в закрытой системе при повышенной температуре приводит к образованию стабильных при хранении водно-спиртовых растворов низкомолекулярных метилсилсесквиоксанов, содержание гидроксильных и алкоксисилильных групп которых может варьироваться в пределах от 3.5 и до 15 масс.% и от 3.5 до 26 масс.% соответственно. Оценка поверхностно-активных свойств синтезированных соединений показала, что по уровню значений угла смачивания, адгезионной прочности и паропроницаемости у хлопчатобумажной ткани, синтезированные олигомеры не уступают традиционным, но более дорогим кремнийорганическим составам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-30030).*

**Литература**

1. Baney R. H. et al. Silsesquioxanes // Chem. Rev. 1995. Т. 95. № 5. С. 1409-1430.
2. Калинина А. А. и др. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением // Изв. АН. Сер. хим. 2016. №. 4. С. 1104-1109.
3. Frye C. L., Collins W. T. Oligomeric silsesquioxanes, (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub> // J. Am. Chem. Soc. 1970. Т. 92. №. 19. С. 5586-5588.



## Совершенствование технологии получения альгината натрия из бурых водорослей

**Боровинская Е.В., Бордиян В.В.**

*Младший научный сотрудник*

*ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»,  
научно-исследовательская лаборатория "Химия и технология морских биоресурсов",  
Мурманск, Россия*

*E-mail: [shibekoev2@mstu.edu.ru](mailto:shibekoev2@mstu.edu.ru)*

Единственным источником для промышленного производства альгинатов являются морские бурые водоросли [1]. Бурые водоросли являются малоиспользуемым возобновляемым ресурсом, произрастающим в прибрежной зоне морей Северного Ледовитого и Тихого океана. При этом их добыча достигает всего 5–7 % от разрешенного объема [2]. Переработка бурых водорослей в России практически не осуществляется. Их применение в качестве сырья для производства альгинатов решает проблему комплексного использования малоценных видов гидробионтов Арктической зоны, а также способствует развитию отечественного рынка по производству полисахаридов.

В настоящей работе усовершенствована методика получения альгината натрия [3] из бурых водорослей (фукус пузырчатый).

Исследовано влияние температуры экстракции на выход и свойства полученного продукта. Термическую обработку проводили при 25, 60 и 80 °С. Наиболее близким по внешнему виду к коммерческому образцу оказался альгинат натрия, полученный при 25 °С, имел бледно-бежевую окраску. С увеличением температуры с 25 до 80 °С меняется цвет от светло-бежевого до коричневого, и выход с 3.7 до 19.7 %.

Осадитель оказывает влияние на внешний вид и выход продукта. При осаждении этанолом, альгинат натрия представляет собой волокнистое вещество (выход 3-4 %). При осаждении соляной кислотой - выпадает в виде хлопьев (выход 8%).

Увеличение температуры экстракции с 25 до 80 °С приводит к снижению средневязкостной молекулярной массы с 212 до 167 кДа. Для образцов, осажденных этанолом, наблюдается снижение средневязкостной молекулярной массы с увеличением времени экстракции с 212 до 29 кДа. Для образцов, осажденных соляной кислотой, средневязкостная молекулярная масса повышается с увеличением времени экстракции.

Регулирование времени, температуры экстракции, а также использование различных осадителей позволяет варьировать выход, вязкость, молекулярно-массовые и органолептические характеристики альгината натрия. Таким образом усовершенствованная технология позволяет получать продукт с заданными характеристиками для конкретного применения.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-00191.*

### Литература

1. Пьянкова А. С. Получение и использование полисахаридов бурых водорослей // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2012. – №. 20. – С. 62-66.
2. Облучинская Е. Д. Фитохимические и технологические исследования водорослей Баренцева моря // Труды Кольского научного центра РАН. – 2020. – Т. 11. – №. 4-7. – С. 178-198. Pinheiro A.C. et al. Interactions between κ-carrageenan and chitosan in nanolayered coatings – Structural and transport properties. Carbohydrate Polymers. 2012. V. 87. P. 1081-1090.
3. Соколан Н.И., Куранова Л.К., Воронько Н.Г., Гроховский В.А. Исследование возможности получения альгината натрия из продукта переработки фукусовых водорослей // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 1. С. 161–167. doi:10.20914/2310-1202-2018-1-161-167.



## Возможности сверхразветвлённых полиолов для одностадийного синтеза металлосодержащих наноконкомпозитов с низкой токсичностью

Бурматова А.Е., Ханнанов А.А., Евтюгин В.Г., Кутырева М.П.

Студент, 1 курс магистратуры

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: [nastyaburmatova15@gmail.com](mailto:nastyaburmatova15@gmail.com)

Применение металлополимерных наноконкомпозитов в биомедицинских целях в последние годы значительно возросло. Важной задачей при этом является снижение их токсичности при сохранении терапевтической или диагностической эффективности. Применение принципов зеленой химии в синтезе металлокомпозитов является путем к снижению их токсичности. Полиольный метод синтеза с использованием линейных многоатомных спиртов хорошо зарекомендовал себя для одностадийного получения полимер-стабилизированных наночастиц серебра и золота с контролируемой формой и размером, но имеет ряд ограничений при получении магнитоактивных наноконкомпозитов кобальта и железа. Решением возникающих проблем может стать использование для целей полиольного синтеза сверхразветвлённых дендритоподобных полиолов (СРПО), обладающих одновременно биоподобностью, малой токсичностью, 3D архитектурой и агрегационными свойствами. В отличие от линейных полимеров, СРПО обладают значимо большей концентрацией ОН групп и потенциально могут выступать как активные компоненты окислительно-восстановительной реакции. Однако до настоящего времени в качестве участника полиольного синтеза СРПО практически не использовались.

В рамках настоящей работы представлена методика полиольного синтеза полимер-стабилизированных металлических наночастиц кобальта **CoNPs** с использованием сверхразветвлённого полиэфирополиола четвертого поколения – PE-OH<sub>G4</sub>, выполняющего роль восстановителя и стабилизатора одновременно. Установлено, что восстановление соединения-предшественника CoCl<sub>2</sub> полиолом PE-OH<sub>G4</sub> происходит при 210 °С. Введение в реакционную смесь NaOH позволяет снизить температуру синтеза на 50 °С. По данным РФА образцы **CoNPs** содержат рефлексы полимерной матрицы, металлических наночастиц α-Co<sup>0</sup>, оксидной фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Данные ИК-Фурье спектроскопии указывают на стабилизацию металлической фазы за счёт периферических ОН-групп и карбонильных групп сложноефирного фрагмента PE-OH<sub>G4</sub>.

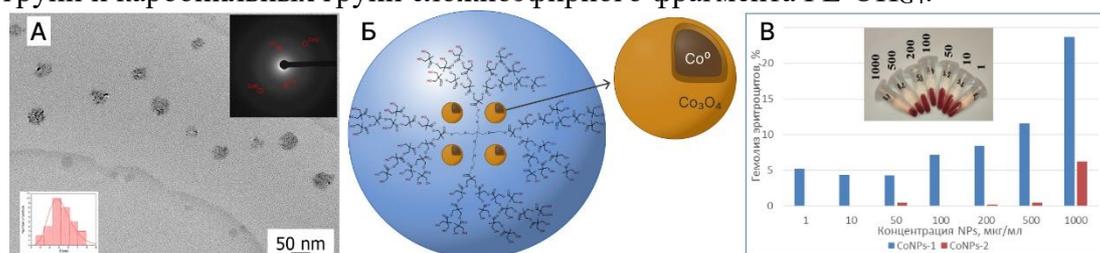


Рис.1 А ПЭМ изображение, Б архитектура, В гемолитическая активность **CoNPs**

Методом ПЭМ установлено, что синтезированы сфероидные полимер-композитные частицы: **CoNPs-1** диаметром  $35 \pm 10$  нм, содержащие металлические нанокластеры кобальта  $5 \pm 2$  нм в матрице полимера, **CoNPs-2** диаметром  $50 \pm 10$  нм с частицами металлической нанофазы  $7 \pm 3$  нм. Кобальт-содержащие композитные материалы обладают низкой гемолитической токсичностью в диапазоне концентраций 1–1000 мкг/мл, являются синтетическими модуляторами протеиназной активности фермента ренин *Aspergillus niger* и обладают биоцидными свойствами по отношению к дрожжевой культуре *Aspergillus fumigatus*. Таким образом, разработанная методика открывает перспективы использования полиолов сверхразветвлённой архитектуры для синтеза наночастиц металлов для медицины с низкой токсичностью и терапевтической эффективностью.

Исследование выполнено за счёт гранта РФФ № 22-73-10036.

**Новый метод синтеза наноразмерного цеолита структурного типа ZSM-5****Ваганова М.Н.<sup>1</sup>, Караваев А.А.<sup>1,2</sup>, Локтев А.С.<sup>1,2</sup>**

Аспирант, 2 год обучения

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва, РоссияE-mail: [genchem@gubkin.ru](mailto:genchem@gubkin.ru)

Впервые гидротермально-микроволновым методом синтезирован в протонной форме наноразмерный цеолит структурного типа ZSM-5 (структура MFI) [1]. Кристаллизацию проводили в тефлоновых автоклавах при микроволновой обработке в системе Berghof SpeedWave 4 (максимальная мощность 1500 Вт, 2.45 ГГц) в течении 3 ч, при 210 °С.

Образование цеолита ZSM-5 подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии характеристическими пиками при 8–9° и 23–25° угла 2 $\theta$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) доказано образование наноразмерных частиц цеолита и формирование структуры ZSM-5, рисунок 1. Рассчитано межплоскостное расстояние в цеолите, которое составило 1.2 нм, что соответствует плоскости 101 цеолита MFI.

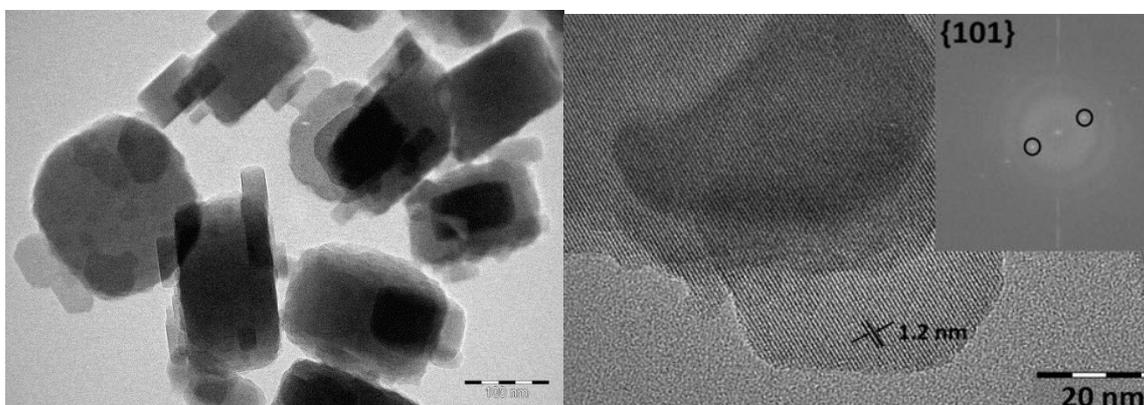


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография и межплоскостное расстояние синтезированного наноразмерного цеолита ZSM-5

Удельная поверхность и пористая структура синтезированного наноразмерного цеолита охарактеризованы методом низкотемпературной сорбции азота (таблица 1). Синтезированный материал обладает развитой удельной поверхностью и высоким значением суммарного объема пор за счет наноразмерных частиц цеолита.

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированного наноразмерного цеолита ZSM-5

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г				Объем пор, см <sup>3</sup> /г			
S <sub>БЭТ</sub>	S <sub>внешн</sub>	S <sub>микро</sub>	S <sub>мезо</sub>	V <sub>Σ</sub>	V <sub>микро</sub>	V <sub>мезо</sub>	V <sub>макро</sub>
475	11	464	23	0.724	0.181	0.146	0.397

Синтезированный наноразмерный цеолит проявил активность как катализатор получения олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и ароматических углеводородов из рапсового масла или биобутанола.

Автор выражает благодарность научному руководителю, академику РАН, д.х.н. Дедову А.Г. (ИНХС РАН и РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00492 А)

**Литература**

1. Дедов А.Г., Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В. Патент РФ №2787374, опубл. 09.01.2023, бюл. №1



**Получение ароматических частично кристаллических полиимидов,  
содержащих мостиковые фрагменты**

**Валиуллин К.С.<sup>1,2</sup>, Солдатова А.Е.<sup>2</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>2</sup>,**

**Ханин Д.А.<sup>3</sup>, Пискарев М.С.<sup>2</sup>, Кузнецов А.А.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*МИРЭА-Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*  
*E-mail: [Dunkelheit0stern@gmail.com](mailto:Dunkelheit0stern@gmail.com)*

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров с уникальным комплексом свойств, таких как термостабильность, теплостойкость, широкий температурный интервал эксплуатации и др. нашли широкое применение в различных областях (аэрокосмическая промышленность, электроника и т.д.) [1]. В настоящее время актуальной задачей является развитие термопластичных ПИ с высокой теплостойкостью (300–350 °С), в частности создание отечественных аналогов известных термопластичных полиимидов, таких как Aurum, LARC SPI и др.

В данной работе были синтезированы термопластичные ароматические полиимиды на основе коммерчески доступных мономеров с использованием высокоэффективного и экологически безопасного метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [2]. Целью данной работы была оптимизация физико-химических свойств синтезированных полиимидов и подбор мономеров с необходимыми конформациями для получения продукта, способного перерабатываться через расплав стандартными для термопластичных полиимидов методами [3].

Были изучены термические свойства полученных образцов методами дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрическим и термомеханическим анализом, структура и морфология были подтверждены методами ИК-спектроскопии и с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния, а также были изучены реологические свойства расплавов синтезированных полимеров.

#### **Литература**

1. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / М.Ю. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium //High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.
3. De Abajo J. et al. Progress in polyimide chemistry I. – Springer, 2008. – Т. 140.





## Исследование влияния термомеханообработки на структуру и свойства отработанных диафрагменных резин, облученных ионизирующим излучением

*Василевская А.Ю., Кулигина М.А., Карманова О.В.*

*Студент 2 курс магистратуры*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия*

*Email: [nastya.vasilevskaya.99@mail.ru](mailto:nastya.vasilevskaya.99@mail.ru)*

В современном мире происходит увеличение потребления полимерных композиционных материалов. В связи с этим возникает потребность в регенерации отработанных резин с последующим их повторным использованием. Резины на основе насыщенных каучуков обладают стойкостью к воздействию кислорода, озона, растворителей, а также являются атмосферостойкими, поэтому возникают сложности с их переработкой после выхода из эксплуатации изделия [1].

Существуют различные методы регенерации резин: водонейтральный, дисперсный, термомеханический и др. Наиболее перспективным является радиационный метод. Его преимущества перед другими методами заключаются в том, что он не требует применения мягчителя и активатора, отсутствуют отходы рафинирования и нет загрязнения сточных вод. В данном исследовании совместно использовались радиационный и термомеханический методы.

Целью работы является изучение влияния термомеханообработки на диафрагменные резины на основе бутилкаучука, которые были подвергнуты ионизирующему излучению ускоренными электронами при поглощенной дозе 35 кГр.

Термомеханообработку радиационного бутилрегенерата проводили в камере трёхлитрового резиносмесителя при 30 об/мин и  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в интервале времени от 5 до 60 минут [2].

В процессе термомеханодеструкции в течении 35 минут наблюдается рост температуры до  $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это связано с частичным разрывом макромолекул.

Для определения влияния термомеханообработки на структуру и свойства бутилрегенерата определяли вязкость по Муни исходного образца и после термомеханообработки, которая составила 110 усл.ед. и 55 усл.ед. соответственно.

С помощью метода равновесного набухания определили показатели пространственной структуры: среднюю молекулярную массу макроцепи между поперечными связями, количество поперечных связей и плотность узлов пространствмакромолекул. Установлен рост средней молекулярной массы макроцепи между поперечными связями, а также снижение количества поперечных связей и уменьшение плотности узлов пространственной сетки, что связано с разрывом поперечных связей между макромолекулами.

Таким образом, под влиянием ускоренных электронов происходит деструкция макромолекул и поперечных связей бутилрегенерата. Выявлено, что с помощью термомеханообработки облученных диафрагменных резин можно регулировать вязкоупругие свойства полученного бутилрегенерата. Проведение термомеханообработки более 60 минут не целесообразно, так как вязкость по Муни снижается незначительно.

### Литература

1. Хаккимуллин Ю.Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератора резин на основе бутилкаучука. — Казань: КГТУ, 2010. — 186 с.
2. Василевская А.Ю., Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Кулигина М.А. Исследование влияния термомеханообработки на свойства отработанных диафрагменных резин, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения// Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022 [Текст]: материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж.гос.ун-т инж.техн. — Воронеж: ВГУИТ, 2022. — 532 с.



**Обескремнивание пиритных огарков****Васильева В.В.***Студент, 3 курс специалитета**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,**Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия**E-mail: [vasileva\\_victoriya@rambler.ru](mailto:vasileva_victoriya@rambler.ru)*

Пиритные огарки – техногенные отходы, образовавшиеся при производстве серной кислоты по средству обжига серного колчедана (пирита), которые содержат в своем составе железо, медь, цинк, свинец, серу, драгоценные металлы, мышьяк, селен и другие компоненты, которые могут быть использованы с целью получения цветных металлов и применением его в качестве красного железноокисного пигмента. Пиритные концентраты и огарки представляют собой ценные виды техногенных минерально-химических ресурсов, складываемых горно-обогатительными комбинатами (ГОК). С одной стороны, накопленные пиритные огарки создают реальную угрозу загрязнения водной и воздушной среды, с другой стороны являются ценным источником получения черных, цветных, благородных и редких металлов. Стоит отметить, что часть этих элементов заключена в силикатную матрицу, поэтому ее разрушение позволит открыть доступ иным реагентам для наиболее полного выделения цветных металлов.

В работе был предложен метод обескремнивания пиритных огарков посредством выщелачивания гидрофторидом аммония.

С помощью рентгенофазного анализа пиритного огарка был установлен точный состав исходного образца:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  74.47 %,  $\text{SiO}_2$  8.92 %,  $\text{SO}_3$  7.43 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.23 %.

Методика удаления кремния заключается в следующем: 25 г пиритных огарок смешивали с растворами гидрофторида аммония различной концентрации в диапазоне от 10 до 40 % в соотношении 1 : 5 соответственно. Процесс проводился при постоянном нагревании (температура находилась в диапазоне 80–90 °С) и перемешивании в течение фиксированного времени. По завершению опыта производилась сушка полученного кека до постоянной массы.

В ходе реакции происходит реакция образования фтораммонийного комплексного соединения кремния, переходящего в раствор. Дальнейшее разделение проводилось посредством фильтрации.

По результатам работ удалось достичь высокой степени обескремнивания пиритного огарка (84.17 %) при использовании 30% гидрофторида аммония и продолжительности процесса 2 ч. Наряду с этим не отмечено количественного перехода железа в раствор. Последующий обжиг твердого остатка обескремнивания при 700 °С в течение 3 ч позволяет повысить концентрацию компонентов сырья и степень обескремнивания до 99 % за счет разложения гексафтороалюмината аммония и выделения фторида аммония.

**Литература**

1. Заболоцкий А. И. Практика и перспектива извлечения металлов из отходов сернокислотных производств - пиритных огарков / Материалы Всероссийской конференции «Проблемы рационального использования отходов горнодобывающих производств». - М.: СФ РФ - maxconference, 2013.
2. Физико-химические и механические свойства пиритного огарка как сырья для производства красного железо-окисного пигмента и отмывка его от соединений цинка и меди / А.А. Перетрутов [и др.]. // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. (Н. Новгород). 2010. №. 1. С. 80





**Синтез и изучение структуры, магнитных свойств нитридов  
(Sm,R)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>y</sub> (R = Ho, Er) до и после их измельчения**

**Веселова С.В.**

*Инженер I категории*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sv\\_veselova@mail.ru](mailto:sv_veselova@mail.ru)*

Материалы на основе Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> представляют интерес для исследования благодаря перспективе их применения в качестве постоянных магнитов по причине высоких значений магнитного поля анизотропии и намагниченности насыщения. Частичное замещение атомов самария атомами редкоземельного металла, а атомов железа - немагнитными атомами наряду с легкими атомами внедрения модифицирует внутренние магнитные свойства Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. Формирование фундаментальных характеристик в этом случае обусловлено как действием кристаллического поля на редкоземельные ионы, так и сильными внутри- и междоузельными обменными взаимодействиями. Использование многокомпонентных систем открывает возможность создания новых магнитных материалов с необходимым комплексом магнитных свойств в заданной области температур и полей. На сегодняшний день в литературе полностью отсутствовали сведения о нитридах на основе (Sm,Ho)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, а также о структуре и магнитных свойствах измельченных порошков Sm-R-Fe-N, где R = Ho, Er. Цель настоящей работы – синтезировать и изучить структуру и магнитные свойства соединений (Sm<sub>1-x</sub>R)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>y</sub> (R = Ho, Er) до и после их измельчения.

Сплавы (Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, где R = Ho, Er были приготовлены методом индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты (Sm, Ho, Er — 99.5 %, Fe — 99.9 %) в инертной атмосфере. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации при 1273 К исследовали посредством сканирующей электронной микроскопии. Аттестацию образцов осуществляли с использованием метода РФА на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoKα-излучение) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки определены методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы RIETAN-2000. Синтез нитридов проводили после предварительного цикла гидрирования-дегидрирования исходных образцов. Количество поглощенного азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитридов была выполнена в планетарной монмельнице “Пульверизетте 6”. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре VSM-250 с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9 в широком диапазоне температур.

По данным РФА и СЭМ, в результате проведения высокотемпературной гомогенизации образцы являлись двухфазными. Основная фаза (Sm,R)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> в исходных образцах кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (пр. гр. R $\bar{3}$ m). В результате азотирования исходных образцов были получены стабильные нитриды без изменения структурного типа решетки. Азотирование образцов привело к увеличению параметров и объемов элементарных ячеек исходных соединений. Частичное замещение в совокупности с внедрением атомов азота слабо повлияли на абсорбционную способность исследуемого сплава относительно стехиометрического Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. Увеличение длительности измельчения порошков Sm-R-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, температура Кюри) и формированию агломератов. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-R-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

*Автор выражает благодарность за помощь в исследовании научным консультантам: профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н. и ведущему научному сотруднику, д.ф.-м.н. Терешинной И.С.*



**Синтез аналогов феноксииминных катализаторов полимеризации этилена — комплексов титана(4+) с феноксиэфирными и тиофеноксиэфирными лигандами**  
**Вишнякова С.К.<sup>1</sup>, Давыдов Д.<sup>1</sup>, Магомедов К.Ф.<sup>1,2</sup>, Тускаев В.А.<sup>1,2</sup>**

Студентка, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [syaba3389@gmail.com](mailto:syaba3389@gmail.com)

Комплексы металлов 4 группы с феноксииминными лигандами (FI-catalysts) являются одной из наиболее изученных и успешных групп пост-металлоценовых катализаторов. Они имеют ряд достоинств, освещённых в обзорах [1, 2]. К их недостаткам можно отнести потребность в дорогостоящих активаторах – производных алкилалюмоксанов или перфторфенилборатов, и быструю дезактивацию в присутствии огромных избытков алюминийорганики, обусловленную наличием высоко реакционноспособного иминного фрагмента.

Нами синтезирована серия моноанионных лигандов OO и OS-типов (схема 1), характеризующихся определенным структурным сходством с классическими феноксииминными лигандами. Взаимодействием этих лигандов с  $TiCl_2(OiPr)_2$  или  $Ti(OiPr)_4$  получены титановые комплексы  $LTiY_2$ . В присутствии доступных Al/Mg активаторов состава  $Et_nAlCl_{3-n} + Bu_2Mg$  комплексы катализируют полимеризацию этилена. Ряд лигандов содержит перфторированный фенильный цикл и дальнейшие исследования свойств полученных полимеров позволят получить ответ о возможности реализации «фторного» эффекта (в частности, сужения величины молекулярно-массового распределения) на новых каталитических системах

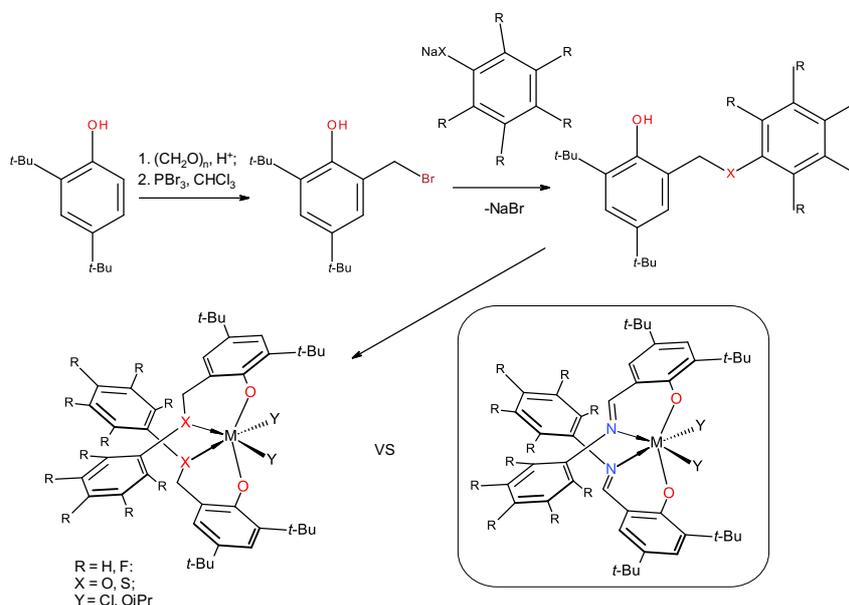


Схема 1. Синтез моноанионных лигандов OO и OS-типов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00578. ЯМР анализ соединений проводили в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды"

#### Литература

1. Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. FI Catalysts for Olefin Polymerization-A Comprehensive Treatment. Chem. Rev. 2011, 111, 2363-2449.
2. Makio, H.; Fujita, T. Development and Application of FI Catalysts for Olefin Polymerization: Unique Catalysis and Distinctive Polymer Formation. Acc. Chem. Res. 2009, 42, 532-1544.

**Эффективные низкоконцентрированные электрореологические жидкости, наполненные композитом оксид графена-хитозан****Вовкотруб П.А.<sup>1,2</sup>, Столярова Д.Ю.<sup>2</sup>, Рабчинский М.К.<sup>3</sup>, Чвалун С.Н.<sup>2</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный, Россия*<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*<sup>3</sup>*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [vovkotrub.pa@phystech.edu](mailto:vovkotrub.pa@phystech.edu)*

В настоящее время проблема создания «умных» материалов привлекает все большее внимание научных коллективов. Главной особенностью материалов такого рода является способность обратимо реагировать на изменения внешних факторов окружающей среды, таких как свет, тепло, pH, электрическое и магнитное поле. Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – «умные» материалы, обратимо и предсказуемо реагирующие на внешние электрические поля (ВЭП). Они представляют собой суспензии легко поляризуемых микро- или наночастиц, диспергированных в изолирующей жидкостиносителе. ЭРЖ применяют как рабочее тело в демпферах, исполнительных устройствах, тактильных дисплеях, микрофлюидике, элементах сцепления и тормоза, в робототехнике [1,2].

В работе представлен новый способ получения наполнителей для ЭРЖ на основе оксида графена (ОГ) модифицированного низкомолекулярным полисахаридом – хитозаном. Из полученного нанокompозита была приготовлена низкоконцентрированная суспензия на основе полидиметилсилоксана низкой вязкости (силиконового масла). Концентрацию наполнителя изменяли от 0.33 до 0.75 масс.%. Кривые течения и вязкости, модули накопления и потерь получали с помощью ротационного вискозиметра в ячейке «цилиндр - цилиндр». Электрическое поле формировали при помощи внешнего источника постоянного высокого напряжения. Объем измерительной ячейки – 20 мл, зазор 1 мм, напряженность электрического поля варьировали в диапазоне от 0 до 7 кВ/мм, с шагом от 0.25 до 1 кВ/мм.

В работе установлено, что полученная суспензия нанокompозита обладает выраженными электрореологическими свойствами. Проведен цикл реологических и электрореологических испытаний образцов ЭРЖ под действием ВЭП и без него. Было установлено, что вязко-упругие характеристики системы зависят от концентрации наполнителя и значений напряженности ВЭП. Без ВЭП характер течения суспензий соответствовал ньютоновским жидкостям. При наложении поля все образцы проявляли свойства вязкоупругих тел: появлялись пределы текучести, и росло значение динамической вязкости. Также образцы оказались пригодны для продолжительной циклической работы и демонстрировали обратимую и воспроизводимую производительность даже при высоких электрических полях. Для всей серии образцов были получены значения пределов текучести и динамических вязкостей в полном диапазоне значений ВЭП. Жидкость с концентрацией наполнителя 0,75 масс.% демонстрировала самый высокий предел текучести, динамическую вязкость, а также наибольшую седиментационную устойчивость по сравнению с остальными разработанными образцами ЭРЖ.

*Выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИИЦ «Курчатовский институт».*

**Литература**

1. Wang Y. et al. Electrorheological Fluids of GO/Graphene-Based Nanoplates // Materials. MDPI, 2022. Vol. 15, № 1.
2. Liang Y. et al. Efficient Electrorheological Technology for Materials, Energy, and Mechanical Engineering: From Mechanisms to Applications // Engineering. Chinese Academy of Engineering, 2022.





## Кинетика сорбции октана и воды в поровом пространстве материалов на основе терморасширенного графита

Волкова С.И.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: [svetavolk622@gmail.com](mailto:svetavolk622@gmail.com)

Терморасширенный графит (ТРГ) обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к нефти, жидким углеводородам, органическим растворителям и красителям, благодаря развитой поровой структуре. ТРГ является перспективным сорбентом органических загрязнителей из водных сред, поэтому важно получить материал с максимальной гидрофобностью, т.е. селективностью сорбции загрязнителя по отношению к воде. Сам по себе графит достаточно гидрофобен, однако в зависимости от условий получения ТРГ может проявлять и гидрофильные свойства из-за наличия остаточных кислородных групп [1]. Для блокирования кислородных групп ТРГ, можно использовать различные органозамещенные силаны с гидрофобными функциональными группами [2]. Получение материалов на основе ТРГ можно разделить на несколько стадий: интеркалирование, гидролиз, терморасширение и прессование. Перспективным методом получения ТРГ при сравнительно низких температурах (до 300 °С) является электрохимическое окисление графита и его терморасширение. Использование такого ТРГ позволит значительно снизить экономические затраты на получение сорбента, однако проблемой данного получения является высокое содержание остаточных кислородных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его высокая гидрофильность.

Таким образом, *целью работы* стало исследование кинетики сорбции ТРГ на основе электрохимически полученного окисленного графита (ОГ-ЭХ) и кремнийсодержащего ТРГ, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана ( $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ), а также определение поровых характеристик данных сорбентов.

На первой стадии был получен переокисленный интеркалированный графит путем анодного окисления графита в растворе 60 % азотной кислоты и проведен его гидролиз с образованием ОГ-ЭХ. Далее ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе  $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 °С до 500 °С с образованием ТРГ и его прессование в таблетки плотностью от 0.03 до 0.10 г/см<sup>3</sup>.

Кинетика сорбции определялась путем измерения массы образца ТРГ в зависимости от времени при контакте с жидкостью (октаном или водой). На основе кривых сорбции по уравнению модели Морриса-Вебера, описывающего внутрипористую диффузию, были рассчитаны коэффициенты сорбции  $K_s$  (кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-0.5</sup>). Различие в значениях данных коэффициентов для октана и воды указывает на селективность сорбции данных жидкостей. Сам по себе коэффициент сорбции зависит от свойств жидкости (вязкость, плотность), сродства сорбента и жидкости (угол смачивания и поверхностное натяжение жидкости) и структуры сорбента (пористость, размер и извилистость пор). Было выявлено влияние пропитки ОГ-ЭХ в растворе  $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  на сорбционные свойства таблеток, полученных из ТРГ, по отношению к воде и октану, а также определены параметры структуры пор этих материалов.

### Литература

1. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
2. Yang X., Zhu L., Chen Y., Bao B., Xu J., Zhou W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.





## Изучение морфофункциональных свойств биосовместимых покрытий на основе полисахарида хитозана методом атомно-силовой микроскопии

*Гаврютина С.Н., Потеева Я.И., Захарова В.А.*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», кафедра химической технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Москва, Россия*

*E-mail: [miss.gavryutina@inbox.ru](mailto:miss.gavryutina@inbox.ru)*

Хитозан – поликатионный биополимер, линейное деацетилированное производное хитина. Пленочные материалы и покрытия на основе хитозана характеризуются собственной фунгицидной и бактериостатической активностью, заключающейся в способности аминногрупп ингибировать питательные вещества, способствующие росту и пролиферации микроорганизмов [1]. В последние годы все большее значение приобретают исследования, направленные на повышение биосовместимости и протитовоспалительной активности различного рода материалов путем нанесения функциональных покрытий с выраженными антибактериальными свойствами для различных областей применения, в том числе для медицины. Условия формирования покрытий во многом определяют структуру материала, толщину и ориентацию молекулярных слоев, морфологию поверхности и другие параметры, влияющие на адгезию и рост клеток.

Целью работы являлось установление условий получения и определение перспектив использования тонких пленочных покрытий на основе хитозана, полученных методом спин-коутинга, для модификации твердых поверхностей и создания материалов биомедицинского назначения, предназначенных для контакта со средой живого организма.

Исследование особенностей рельефа, структуры и толщины покрытий проводили с использованием метода атомно-силовой микроскопии, на базе микрокантилеверной системы NtegraPrima (НТ-МДТ, Россия), в полуконтактном режиме, с использованием зондового датчика CSG01, с заданием основных параметров в соответствии с выбранной конфигурацией (коэффициент усиления цепи, частота пьезодрайвера, амплитуда выходного сигнала, коэффициент усиления входного детектора). Полученные данные подвергались обработке и сравнительному анализу в программе управления СЗМ «Nova» на базе платформы ИНТЕГРА и Solver.

В данном исследовании были определены факторы, условия получения тонких (от 50 до 500 нм) покрытий из уксуснокислых растворов хитозана методом спин-коутинга путем варьирования ряда параметров (объем раствора, скорость вращения и время). С целью установления зависимости условий получения, количества слоев, концентрации и реологии раствора на шероховатость конечного покрытия, была проведена визуализация поверхности, количественно оценен рельеф и неоднородность внутренней структуры биополимерных хитозановых покрытий. Оценена толщина, шероховатость и структурная однородность покрытия.

Обнаруженная нами высокая шероховатость хитозановых покрытий позволяет заключить, что данная поверхность может способствовать адгезии и пролиферации ряда клеточных популяций. На основании полученных результатов, отмечена возможность создания многослойных биосовместимых покрытий с градиентными свойствами, обладающих собственной антибактериальной активностью.

### Литература

1. Калугина Д. С., Захарова В. А., Кильдеева Н. Р. Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам //Industrial processes and technologies. 2022. Т. 2. №. 1. С. 50-65.



**Сложные ванадаты и фосфаты стронция-скандия и стронция-хрома****Галлямов Э.М., Барышникова О.В., Лазорьяк Б.И**

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [e.m.gallyamov@gmail.com](mailto:e.m.gallyamov@gmail.com)

Твердофазным методом получены соединения  $Sr_9A(\text{ЭО}_4)_7$  ( $A = \text{Cr, Sc}$ ;  $\text{Э} = \text{P, V}$ ). Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что все они кристаллизуются в пространственной группе  $R\bar{3}m$  и пальмиеритоподобны. Для трех из четырех полученных образцов параметры решетки оказались близки. Для образца  $Sr_9\text{Cr}(\text{VO}_4)_7$  можно предположить отличие параметра  $a$  в 2 раза и отметить близкий параметр  $c$ . Можно отметить близкие параметры GOF для фосфатов и ванадатов отдельно. Ориентируясь на сравнимый для всех 4 соединений параметр  $c$ , можно заметить обратную закономерность для ванадатов по сравнению с фосфатами. Замещение Cr на Sc в фосфатах увеличивает параметр  $c$  ячейки, а в ванадатах – уменьшает. Интересно это сравнить с хорошо известными данными о радиусах атомов (0.89 Å для скандия против 0.76 Å для хрома[1]). Кажущееся несогласие результатов для представленных ванадатов может быть объяснено различием позиций, занимаемых трехвалентными катионами. Исходя из этого, исследована структура одного из соединений, проведено уточнение по Ритвельду.

Таблица 1. Результаты уточнения по методу Ле Бейля и измерения сигнала ГВГ.

	GOF	Параметры элементарной ячейки		
		a	c	V
	при прочих равных	Å		Å <sup>3</sup>
$Sr_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$	1.19	10.5614(7)	19.771(1)	1909.8(2)
$Sr_9\text{Cr}(\text{VO}_4)_7$	0.82	5.6161(2)	20.083(1)	548.57(4)
$Sr_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$	1.14	10.6142(6)	19.776(1)	1929.5(2)
$Sr_9\text{Sc}(\text{VO}_4)_7$	0.77	11.1488(3)	19.7527(7)	2126.3(1)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 21-13-00102) и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А 21-121011590086-0.

**Литература**

1. Shannon R.D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32. P. 751-767.



**Окисление углей, полученных из золы рисовой шелухи, азотной кислотой****Георгиевской М.Ю., Новоторцев Р.Ю., Архипова Е.А.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [geolgiev7kiy@gmail.com](mailto:geolgiev7kiy@gmail.com)*

Актуальной проблемой является утилизация отходов сельского хозяйства. Так, при культивации риса образуется рисовая шелуха (РШ), требующая утилизации, при этом ее объем достигает 140 миллионов тонн в год [1]. Распространенным способом переработки РШ является сжигание в печах. При этом из образующейся золы можно выделить ценные продукты, в частности, кремнезём и уголь.

Угли благодаря своим уникальным свойствам находят применение в адсорбции, в катализе, в устройствах хранения энергии, в составе композитных материалов. Для модификации углей широко используют гетерозамещение и поверхностную функционализацию, например, кислотами-окислителями [2]. В частности, обработка азотной кислотой способствует формированию различных поверхностных кислородсодержащих групп.

В настоящей работе исследовано влияние окисления на морфологию и поверхностный состав углей, полученных из золы РШ. Функционализацию углей проводили в течение 5–480 минут путем кипячения в растворе 20 масс.% азотной кислоты с регулярным отбором проб. Методом РФЭС установлено, что общее содержание кислорода резко растет и достигает постоянного значения 18 ат.% после 150 минут окисления (рис 1.). При этом основной вклад в общее содержание кислорода вносит кислород, находящийся в виде  $\text{O}=\text{C}$ -групп.

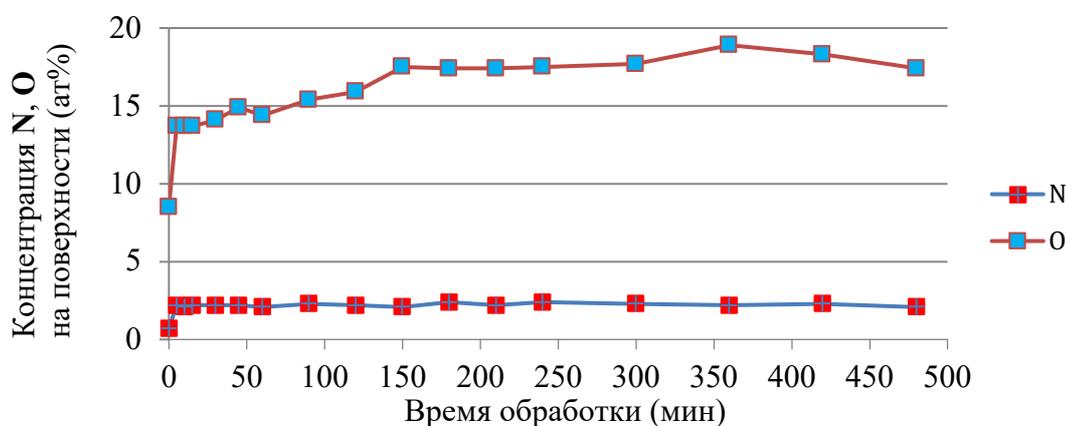


Рис. 1. Концентрации элементов на поверхности образцов (ат.%), рассчитанные по РФЭС спектрам высокого разрешения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-2828.2022.1)).*

**Литература**

1. J. Espindola, O.M. Selim and R.S. Amano. Co-Pyrolysis of Rice Husk and Chicken Manure // J. Energy Resour. Technol. 2021. Vol. 143(2). 022101.
2. Arkhipova E.A. et al. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization // Carbon, 2017, Vol. 125, p. 20-31



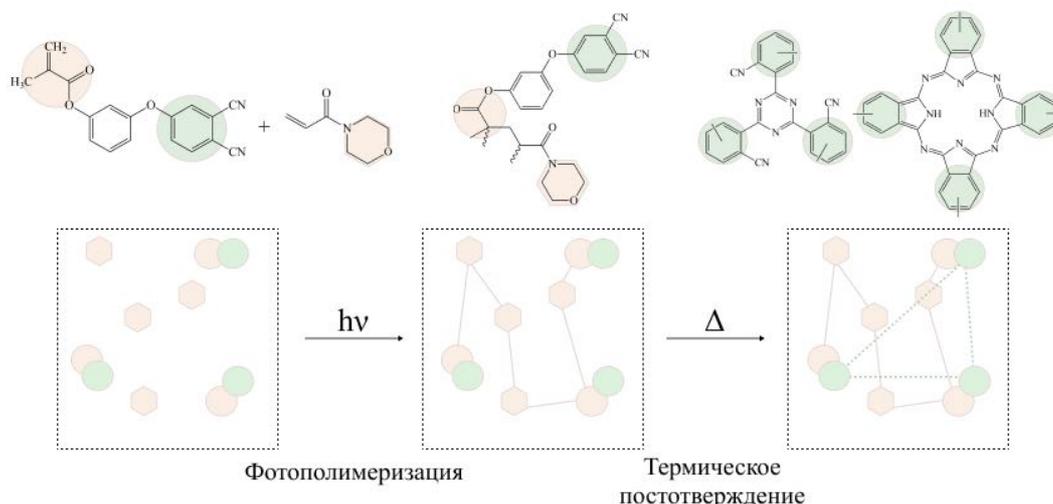
**Метакрилат-фталонитрильные фотополимерные смолы для стереолитографии****Горовая Е.М., Алексанова А.А.**

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: [ekaterina.gorovaia@chemistry.msu.ru](mailto:ekaterina.gorovaia@chemistry.msu.ru)

Стереолитография обладает рядом преимуществ перед остальными методами 3D-печати: высокой разрешающей способностью и сравнительно большей скоростью печати. Несмотря на эти достоинства, до сих пор в качестве термореактивных мономеров, используемых в данной технологии 3D-печати, использовались лишь акриловые и эпоксидные смолы, легко подвергающиеся окислению при высокой температуре, в то время как в аэрокосмической отрасли требуются устойчивые к высоким температурам материалы.

Однако сейчас мало данных о введении в фотоотверждаемые смеси фталонитрилов, обладающих наибольшей термостойкостью среди термореактивных смол. Ранее наша исследовательская группа успешно синтезировала легкоплавкий дифункциональный мономер, содержащий фталонитрильные и малеимидные фрагменты [1]. Для того, чтобы увеличить содержание фталонитрильных групп, и, как следствие, увеличить температуру стеклования конечного материала, впервые был синтезирован мономер, содержащий метакриловые и фталонитрильные фрагменты. Растворимость полученного мономера в 4-акрилоилморфолине составила 65 масс.%, что на 20 масс.% выше, чем у ранее синтезированных фталонитрилсодержащих мономеров. На данный момент получены составы с 4-акрилоилморфолином в качестве сомономера, в которых метакриловая группа используется в молекулярной структуре в качестве фотополимерного каркаса (рис. 1).



**Рисунок 1.** Концепция 3D-печати с использованием фталонитрильного мономера двойного отверждения

Параметры для 3D-печати были подобраны по кривым Джейкобса, снятых с образцов фотополимеризованных составов. Для печати полученных композиций использовался 3D-принтер Phrozen Sonic 4K. Разработанный состав после термического постотверждения при 280 °С показал температуру потери 5 % массы 376 °С на воздухе.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011590086-0 Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

**Литература**

1. S.S. Nechausov, A.A. Aleksanova, O.S. Morozov, B.A. Bulgakov, A.V. Babkin, A.V. Kerpman, A.V. Avdeev, Heat-Resistant Phthalonitrile-Based Resins for 3D Printing via Vat Photopolymerization, ACS Appl. Polym. Mater. 6958–6968

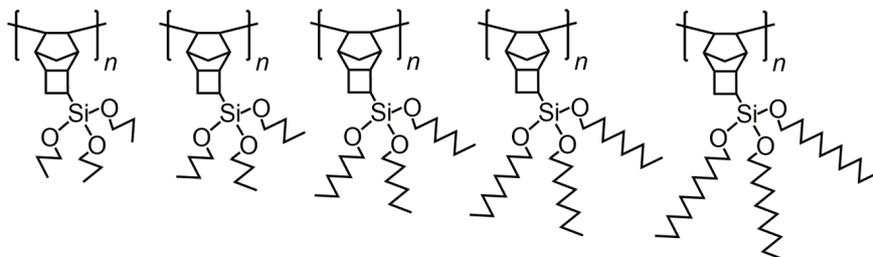
**Мембраны для разделения смесей газов с использованием мембран на основе политрициклононенов с триалкоксисилильными группами****Гусева М.А., Алентьев Д.А.**

Аспирант, 4 г/о

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, РоссияE-mail: [d.alentiev@ips.ac.ru](mailto:d.alentiev@ips.ac.ru)

Аддитивные полинорборнены и политрициклононены, содержащие в боковой цепи три(*n*-алкокси)силильные группы, обладают комплексом свойств, придающим им большой потенциал для разработки на их основе мембранных материалов для разделения смесей газообразных углеводородов и газовых потоков, содержащих CO<sub>2</sub>. Так, эти полимеры характеризуются: высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (до 50 для пары газов *n*-бутан/метан); сочетанием высокой проницаемости по CO<sub>2</sub> с высокой селективностью разделения CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; стабильностью газотранспортных характеристик во времени; хорошими плёнкообразующими свойствами [1-5].

Недавно мы показали, что газотранспортные свойства аддитивных политрициклононенов, содержащих в боковой цепи три(*n*-алкокси)силильные группы (Рисунок 1) сильно зависят от длины алкильных фрагментов в заместителях. Так, полимеры с более короткими алкильными фрагментами обладают более высокой газопроницаемостью, более предпочтительным сочетанием проницаемости по CO<sub>2</sub> и селективности разделения CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, а полимеры с более длинными алкильными фрагментами обладают более высокой селективностью разделения углеводородов (как для пары *n*-бутан/метан, так и для пар пропан/метан и этан/метан). Сделанные в результате исследования выводы о взаимосвязи «структура – свойства» имеют важное фундаментальное значение, однако полученные данные не в полной мере характеризуют возможность использования этих полимеров в качестве мембран, поскольку значения селективностей определялись как соотношения между проницаемостями по индивидуальным газам.



В докладе будут представлены результаты исследования разделения реальных смесей газов с использованием мембран на основе этих полимеров, а также эти результаты будут сопоставлены с данными по идеальной селективности газоразделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1514.2022.1.3.

**Литература**

1. Sundell B.J., Lawrence III J.A., Harrigan D.J. et al. // RSC Adv. 2016, vol. 6, p. 51619.
2. Belov N., Nikiforov R., Starannikova L. et al. // Eur. Polym. J. 2017, vol. 93, p. 602-611.
3. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V. et al. // J. Mater. Chem. A 2018, vol. 6, p. 13393-13408.
4. Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R. et al. // Macromolecules 2019, vol. 52, p. 1589-1600.
5. Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A. et al. // J. Membr. Sci. 2020, vol. 595, p. 117532.

**Разработка технологии получения материала для катодного электроосаждения****Должанская А.М., Чурилов Ю.В., Никитина Е.А., Силаева А.А.**

Студентка 2 курса магистратуры

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

E-mail: [alinka.dolzhanskaya@gmail.com](mailto:alinka.dolzhanskaya@gmail.com)

Катодное электроосаждение является важным и распространенным методом нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации, которые невозможно качественно окрасить другими методами. В наше время отечественные предприятия не выпускают материалы для нанесения этим методом, поэтому данная область исследований является актуальной. Материал с улучшенной адгезией, эластичностью и коррозионной стойкостью является двухкомпонентным и состоит из эпоксиаминного олигомера и блокированного изоцианата. При этом он является двухупаковочным, состоящим из пигментной пасты, в составе которой в качестве связующего представлен только эпоксиаминный олигомер, и из эмульсии связующего, в которой в качестве связующего используется некоторая доля эпоксиаминного олигомера и избыток блокированного изоцианата. При этом количество блокированного изоцианата должно быть таким, чтобы при совмещении пигментной пасты и эмульсии связующего в необходимых соотношениях и после термоотверждения все гидроксильные группы эпоксиаминного олигомера вступали в реакцию с разблокированным изоцианатными группами. Таким образом обеспечится необходимая степень сшивки и необходимый набор физико-механических и химических свойств. В предыдущих исследованиях был синтезирован водорастворимый эпоксиаминный олигомер [1], разработана технология получения пигментной пасты на его основе [2] и синтезирован водорастворимый блокированный изоцианат [3]. Данная система способна к электроосаждению с образованием твердого покрытия. Параметры нанесения стабильной эмульсии связующего из синтезированных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры нанесения стабильной эмульсии связующего

Концентрация	pH	Напряжение, В	Время, с	Режим отверждения	Расход, г/см <sup>2</sup>
11 %	5	180	120	180 °С, 20 минут	0.0049

Данные параметры нанесения являются экспериментальными. В дальнейших исследованиях необходимо определить оптимальные параметры нанесения для совмещенной эмульсии связующего и пигментной пасты и определить свойства покрытий, которые не должны быть ниже, указанных в таблице 2.

Таблица 2. Минимальные свойства электроосажденных покрытий

Адгезия	Твердость по Бухгольцу	Эластичность по Эриксену	Прочность при изгибе	Твердость по карандашу	Коррозионная стойкость (камера соляного тумана)
0 баллов	100	4	10 мм	3Н	1008 часов

**Литература**

1. Чурилов Ю. В., Должанская А.М., Силаева А.А., Родионова Н.А., Точилкина Е.О., Квасников М.Ю. Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2021. 14 (3). С. 360–370.
2. Чурилов Ю. В., Силаева А.А., Макаров А.В., Должанская А.М., Разработка технологии получения пигментной пасты на основе эпоксиаминного олигомера для получения покрытий методом электроосаждения // Журн. Прикл. Хим. 2022. Т.95 В.9. С. 51–57.
3. Чурилов Ю.В., Силаева А.А., Должанская А.М., Никитина Е.А. Водорастворимые блокированные изоцианаты для окраски методом электроосаждения // Сб.тез. II Зезинская школа-конференция для молодых ученых "Химия и физика полимеров", М., 2022. С.33.





## Влияние содержания металла в составе модификатора горения на параметры горения твердого ракетного топлива

Доценко В.Д., Черникова И.В., Сизов В.А.

Аспирант 1 г/о

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра

ХТВМС, Москва, Россия

E-mail: [dotsenko.v.d@muctr.ru](mailto:dotsenko.v.d@muctr.ru)

Применение двухосновных твердых ракетных топлив зависит от возможности целенаправленного регулирования его баллистических характеристик. Снижение зависимости горения от давления возможно путем ввода модификаторов горения, эффект которых усиливается при вводе углеродных материалов (УМ), таких как сажа [1] или углеродные нанотрубки (УНТ) [2]. На поверхности горения топлив образуется сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, что способствует увеличению тепловыделения [3]. Возможность регулирования параметров горения высококалорийного топлива без добавления дополнительных пластификаторов снижается при повышенном давлении [1], поэтому возникает перспектива наращивания большего процента металла на поверхности горения для увеличения скорости горения.

Исследования проводили на высококалорийном модельном двухосновном топливе ( $Q_{ж} = 5218$  кДж/кг), в качестве модификатора горения использовали органическую соль меди (ОСМ), которая была синтезирована на кафедре ХТВМС. Скорость горения оценивали в приборе постоянного давления в атмосфере азота. Эффективность действия добавок оценивали величиной  $Z = U_{доб}/U_0$ , где  $U_{доб}$  и  $U_0$  – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

Проанализированы партии модификатора с различным содержанием меди и их влияние на параметры горения топлива. Содержание меди изменялось от 30 до ~60 %, при этом полученные соли были подвергнуты различным способам очистки. Для подтверждения чистоты полученного продукта проведена ИК-спектроскопия. Полученные спектры сравнили со спектрами штатного модификатора, используемого на кафедре. Результаты свидетельствуют о достаточной чистоте полученных веществ – совпадение основных пиков с большой точностью.

При определении параметров горения модельного топлива с используемыми добавками было установлено, что эффективность действия добавок зависит от количества меди в составе, и эффективность выше при использовании УНТ вместо сажи в составе. Такое действие УНТ обусловлено их строением и формированием на поверхности горения более прочного каркаса с развитой площадью поверхности, что способствует лучшему удержанию частиц модификатора в зоне над поверхностью горения.

### Литература

1. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Демидова Л.А. 1976. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами. // Физика горения и взрыва. 1977. 4. – С. 576-584.
2. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. 2018. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 483(6): 632-634.
3. Соколова А.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. 2020. Влияние комбинированного катализатора с углеродными нанотрубками на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. Том 34. № 9. УДК 662.352:662.311.11





**Процесс получения интеркалированных соединений графита,  
образующихся в системе  $C_{gr}-HNO_3-H_3PO_4$**

**Ефимов Д.В.**

*Аспирант, 2 курс аспирантуры*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [efimovdmitry1997@gmail.com](mailto:efimovdmitry1997@gmail.com)*

В настоящее время одно из важных направлений применения углеродных материалов – уплотнительные материалы. Углерод, находясь в форме графитовой фольги, является удобным с точки зрения переработки и технологии материалом, который благодаря своим свойствам, таким как химическая инертность, температурная стойкость, упругость, может применяться в уплотнительных изделиях.

Одна из проблем, ограничивающих применение графитовой фольги в промышленности – окисление материала при высоких температурах. Для повышения окислительной стойкости материала могут использоваться различные антиокислительные добавки. Одна из таких добавок – фосфорные соединения – была использована в данной работе. Был изучен важный процесс внедрения фосфорной кислоты в порошок графита в присутствии азотной кислоты [1]. Внедрение фосфорной кислоты – один из способов внесения антиокислительной добавки, позволяющий получить равномерное распределение защитного компонента по всему объёму фольги и добиться повышенных значений окислительной стойкости. Один из способов контроля получаемых продуктов при интеркаливании – рентгенофазовый анализ образцов. Благодаря изменению межплоскостных расстояний при внедрении различных молекул в решётку графита можно качественно оценить, как проходит внедрение того или иного компонента [2]. Была показана динамика процесса внедрения фосфорной кислоты в порошок графита при комнатной, а также при повышенной температуре. Результаты подтверждены дифрактограммами, полученными на рентгеновском дифрактометре, характеризующими соответствующие ступени внедрения кислоты в графит.

На основе анализа дифрактограмм сделаны предположения о характере процесса внедрения, а также о влиянии температуры и времени выдержки стадии интеркалирования на получаемые ИСГ.

**Литература**

1. N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, A. V. Nikitin, O. N. Shornikova, V. V. Avdeev. Synthesis of Intercalation Compounds in the Graphite– $HNO_3$ – $H_3PO_4$  System // *Inorganic Materials*, Vol. 37, No. 6, 2001, pp. 584–590.
2. N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, V. V. Avdeev. Intercalation of Graphite in the Ternary Systems  $C$ – $HNO_3$ – $R$  ( $R = H_2O, CH_3COOH, H_3PO_4, H_2SO_4$ ) // *Neorganicheskie Materialy*, Vol. 38, No. 6, 2002, pp. 687–694.





**Новый способ получения модифицированных кремнезёмов  
с гидрофобными свойствами**

**Ефисько П.О.<sup>1</sup>, Новоторцев Р.Ю.<sup>2</sup>, Платонова Я.Б.<sup>2</sup>**

Студент, 1 курс магистратура

<sup>1</sup>«МИРЭА – Российский технологический университет»

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

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

Модификация диоксида кремния путем химического взаимодействия с его поверхностными группами приводит к образованию новых материалов с уникальными свойствами. Модифицированный кремнезём используется в качестве теплоизоляционных материалов, гидрофобных пленок, лакокрасочных композиций для химически стойких покрытий и загустителей, для производства резин и композиционных материалов. Существуют различные способы модификации диоксида кремния, которые позволяют создавать продукт с заданными свойствами.

В данной работе проведена модификация кремнезёма, полученного из отходов рисового производства без использования растворителей, в качестве модификанта был выбран диметилдихлорсилан. Новый способ модификации поверхности позволяет не только привить функциональные группы на поверхность кремнезёма, но и контролировать степень прививки модификанта и, как следствие, степень гидрофобности полученных образцов. Кроме того, метод газовой фазы позволяет исключить стадию ввода растворителя и его регенерацию.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов: РФЭС, низкотемпературная адсорбция азота (ВЕТ), СЭМ, ИК-спектроскопия. Показано, что в зависимости от условий модификаций можно получить заданное содержание привитых групп на поверхности, что позволяет регулировать гидрофобность (таблица 1).

Таблица 1. Средний показатель гидрофобности и содержание углерода в полученных образцах.

Образец	1	2	3	SiO <sub>2</sub> исходный	Смесь толуол/(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>
<sup>1</sup> W, %	52.085	41.338	19.365	9.443	52.158
<sup>2</sup> C, %	13.2	7.1	4.2	0	–

<sup>1</sup>W – процент смачиваемости метанола [1]

<sup>2</sup>Доля атомной массы углерода по данным РФЭС

Работа выполнена в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» (АААА-А21-121011990019-4).

**Литература**

1. Pat. US006191122B1 United States, Int. C01B 33/12, C01B 33/18, A01N 57/12. Partially hydrophobic precipitated silicas/ L. Heinz-Günter, K. Meier, A. Müller, R. Oelmüller, A. Ramb; Appl. 08/829,542. – Appl. 11.07.1996; Filed 28.03.1997; Pub. 20.02.2001. – 18p.



**Синтез и физико-химические свойства металл-органических каркасных полимеров****Заворотько А.Э., Крупин А.С.***Аспирант, 1 год обучения**Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, Казань, Россия**E-mail: zavorotco@mail.ru*

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) являются новым классом синтетических пористых материалов с упорядоченной структурой, высокими значениями удельной площади поверхности и объема пор. Благодаря возможности направленного варьирования их геометрических и функциональных характеристик, данные структуры являются одной из наиболее перспективных областей исследования в координационной химии.

Применение металл-органических каркасных структур обширно и обуславливается рядом преимуществ над традиционными материалами: за счет физической адсорбции в пористых структурах, использование МОКП является одним из наиболее перспективных и безопасных способов хранения и транспортировки газов; МОКП могут быть нанесены на разнообразные мембраны, их использование позволяет достигать уникальных параметров разделения смесей в различных фазовых состояниях; существенно расширить сферу применения подобных структур позволяет комбинирование их с различными функциональными материалами, к примеру, в качестве таких материалов могут выступать наночастицы; использование лантаноидов в качестве ионов металлов позволяет получать чувствительные к внешним воздействиям люминесцентные материалы.

Основным структурным элементом подавляющего числа МОКП являются карбоксилатные органические лиганды. Однако комплексы на основе карбоксилатов уступают  $\beta$ -дикетонатным аналогам вследствие меньших значений констант устойчивости. Данная работа посвящена синтезу  $\beta$ -дикетонного линкера 1,4-ди-(2,2-диацетил)-бензола (лиганд  $L_1$ ) согласно [1] из промежуточного соединения – 1,4-дибромметилбензола [2] и нового металл-органического каркасного полимера на его основе. Состав и структура синтезированных соединений были подтверждены СННО анализом и методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. По данным ИК-спектроскопии, наблюдается образование пиков на  $1568$  и  $465\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям связи O-Cu-O.

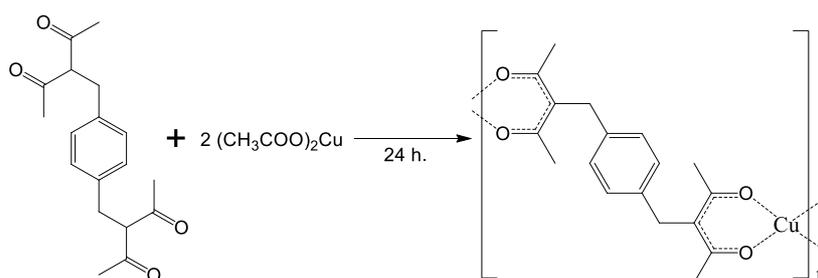


Схема 1. Синтез МОКП на основе  $L_1$  и ионов  $\text{Cu}^{2+}$

Таким образом, в данной работе была синтезирована новая металл-органическая каркасная структура на основе  $\beta$ -дикетонного линкера 1,4-ди-(2,2-диацетил)-бензола и ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Литература**

1. Martin D.F., Fernelius W.C., Shamma M. Bis-( $\beta$ -diketones). III. Synthesis and Properties of Compounds of the Type  $(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}-\text{Y}-\text{CH}(\text{COR})(\text{COR}')_{1,2}$  // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81(1). P. 130-133.
2. Zhao Y.-Z., Zhang Z.-L., et al. Self-assembly behaviors of the cholesteryl trimeric-phenylene vinylene derivative in the  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  system // Chin. Chem. Lett. 2014. Vol. 25(1). P. 99-103.

**Электропроводящие и антистатические композиции****для труб специального назначения****Зверев А.Е.<sup>1</sup>, Марков А.В.<sup>1</sup>, Калугина Е.В.<sup>2</sup>***Аспирант, 1 год обучения*<sup>1</sup>*МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*ООО «Группа Полипластик», Москва, Россия**E-mail: [azmonst@gmail.com](mailto:azmonst@gmail.com)*

Актуальным вопросом химической промышленности является решение задач антистатической защиты полимерных трубопроводов [1]. Подавляющее большинство полимеров представляют собой типичные диэлектрики и для придания изделию специальных свойств, в частности электропроводности, используют функциональные наполнители. Наиболее распространенным токопроводящим наполнителем является технический углерод (ТУ) специальных марок [2]. Однако в конце XX в. был разработан принципиально новый материал, а именно углеродные нанотрубки (УНТ). В отличие от ТУ нанотрубки обладают фибриллярной структурой, что упрощает образование электропроводящей сетки в материале. В добавок к этому, известно, что введение УНТ в полимерную матрицу приводит к значительному росту физико-механических характеристик готового изделия. Существует множество работ посвященных саженаполненным ПКМ, однако электропроводящие композиции, на основе УНТ изучены в меньшей степени. Таким образом представляет интерес изучение влияния УНТ на электрофизические и физико-механические характеристики ПКМ для решения задач антистатической защиты полимерных трубопроводов.

В качестве объекта исследования выбрали композицию на основе полиэтилена (ПЭ) марки Армлен ПЭ-1АПК, наполненную концентратом углеродных нанотрубок. Смешение материалов осуществили на двухшнековом экструдере при температуре 220 °С. Скорость вращения шнеков и дозатора соответственно 200 и 10 об/мин. В результате получили 9 образцов материалов содержащие от 0 до 50 масс.% электропроводящего концентрата. Определение удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  полученных ПКМ провели на стандартных образцах-пластинах, толщиной 4 мм. в соответствии с ГОСТ 20214.74. Определение механических свойств при растяжении провели на стандартных образцах лопаток тип 1, толщина 1 мм на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050 в соответствии с ГОСТ 34370-2017 (ISO 527-1:2012).

Анализ результатов исследования позволил установить, что введение в ПЭ матрицу 5 масс.% концентрата УНТ приводит к уменьшению показателя  $\rho_v$  с  $1.0 \cdot 10^{15}$  до  $1.3 \cdot 10^5$  Ом·см. Увеличение содержания концентрата до 10 масс.% способствуют еще большему уменьшению показателя  $\rho_v$  вплоть до  $1.6 \cdot 10^2$  Ом·см. Дальнейшее введение концентрата не оказывает значительного влияния на электропроводность композиций. Значение показателя  $\rho_v$  для образца, содержащего 50 масс.% концентрата составило лишь  $2.2 \cdot 10^1$  Ом·см. Результаты физико-механических испытаний позволили установить, что прочность при разрыве  $\sigma_{pp}$  исследуемых образцов возрастает с увеличением содержания концентрата. Установлено, что при введении 50 масс.% концентрата происходит увеличение показателя  $\sigma_{pp}$  с 19.2 МПа (ненаполненная матрица) до 29.4 МПа.

Результаты работы показывают, что применение УНТ в качестве электропроводящего наполнителя для получения изделий специального назначения является крайне эффективным. УНТ представляют прекрасную альтернативу ТУ, так как могут обеспечить электропроводность изделия уже при малом содержании (менее 0.6 масс.%).

**Литература**

1. Рагушина М. Д. и др. Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами // Пластические массы. 2021. №. 3-4. С. 6-9.
2. Марков А.В., Чижов А.С., Марков В.А. Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом // Пластические массы. 2021. № 5-6. С. 18-23.



## Ратиометрические термосенсоры на основе анизометричных комплексов Eu(III) и Tb(III) с возможностью визуализации цвета излучения

*Зиятдинова Р.М., Лещёва А.А. Крупин А.С.*

*Аспирант, 4 курс аспирантуры*

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия*

*E-mail: [ruzannochka95@mail.ru](mailto:ruzannochka95@mail.ru)*

В последние десятилетия люминесцентные ратиометрические термометры, сочетающие высокое пространственное и временное разрешение с возможностью визуализации цвета излучения, привлекают внимание исследователей всего мира благодаря ряду их потенциальных применений в нанотехнологиях, фотонике, микроэлектронике и биомедицине. Преимущество данных термометров состоит в измерении температуры с большей точностью без дополнительной калибровки прибора. Такие термометры работают на измерении соотношении интенсивностей переходов, принадлежащих двум различным излучающим центрам. В качестве перспективных излучателей большой интерес вызывают соединения  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , поскольку они демонстрируют узкие полосы излучения, расположенные в красной и зеленых областях видимого спектра, высокий квантовый выход, большой Стоксов сдвиг и длительное время жизни возбужденных состояний [1].

В работе предложен пленочный материал на основе смеси анизометричных комплексов Eu(III) и Tb(III), обладающий высокой чувствительностью к температуре в диапазоне 143–277 К (рис. 1). Предлагаемая пленка не деградирует под действием УФ излучения и является термостабильной.

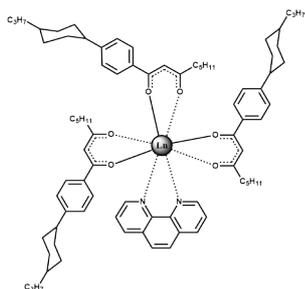


Рис. 1. Структура комплекса  $Ln(CPDK_{3-5})_3Phen$ , где  $Ln=Eu(III), Tb(III)$

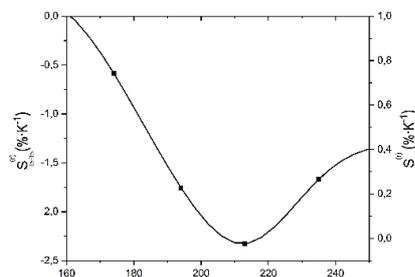


Рис. 2. Температурная чувствительность люминесценции пленки на основе комплексов Eu(III), Tb(III)

Изучено влияние температуры на интенсивность люминесценции. Температурная зависимость интенсивности люминесценции плёнки убывает нелинейно, хорошо описывается экспоненциальной функцией ( $R^2 > 0.99$ ). При этом максимальное значение относительной чувствительности интенсивности люминесценции  $S_{rEu/Tb}^{Tb}$  в интервале 143–277 К достигает  $-2.3 \% K^{-1}$  и превышает существующие на сегодняшний день аналоги на основе  $\beta$ -дикетонатных соединений Ln(III) (рис. 2). Помимо этого, пленка способна изменять цвет излучения от зеленого к красному с увеличением температуры. Таким образом, полученные пленки являются перспективными материалами для люминесцентных сенсоров температуры в диапазоне 143–277 К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант №20-73-10091.*

### Литература

1. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G., Knyazev A.A., Ziyatdinova R.M. A vitrified film of an anisometric europium(III)  $\beta$ -diketonate complex with a low melting point as a reusable luminescent temperature probe with excellent sensitivity in the range of 270–370 K // Journal of Materials Chemistry C. 2020. Vol. 8. № 18. P. 6273–6280.

**Оптимизация условий получения люминесцентных композитных наночастиц****Зобнина Е.А., Подколотная Ю.А.***Студент, 3 курс бакалавриата**Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н. Г. Чернышевского, институт химии, Саратов, Россия**E-mail: [zobnina\\_e2002@mail.ru](mailto:zobnina_e2002@mail.ru)*

Углеродные наноструктуры (УНС), синтезированные методом «снизу-вверх» из лимонной кислоты (ЛК) и аминокислотных реагентов привлекают большой исследовательский интерес благодаря уникальным оптическим свойствам и низкой токсичности [1]. При детальном исследовании УНС данного типа было доказано формирование молекулярного флуорофора 1,2,3,5-тетрагидро-5-оксо-, имидазо[1,2-а]пиридин-7-карбоновая кислота (ИПКК), который вносит основной вклад в фотолюминесценцию (ФЛ) УНС. Молекулярный флуорофор ИПКК может находиться, как в свободной, так и в связанной форме с побочными продуктами, сформировавшимися в ходе синтеза (фрагментами полимерных структур или углеродным ядром) [1]. Этот факт ограничивает применение УНС данного типа. Непосредственное формирование флуорофора на поверхности матрицы с заданными свойствами позволяет решить заявленную проблему.

В этой работе мы использовали в качестве матрицы наночастицы диоксида кремния (НЧДК), поскольку они оптически прозрачны, термодинамически стабильны, способны к биологическому разложению, имеют высокую площадь поверхности и возможность ее функционализации [2]. НЧДК синтезировали и модифицировали с использованием метода обратной микроэмульсии. Введение на поверхность матрицы карбоксильных групп позволило обеспечить коллоидную стабильность, а введение аминогрупп определило возможность образования люминесцентных молекул. Варьирование количества модифицирующих силанов позволило определить оптимальные условия для синтеза НЧДК сферической формы и узким распределением по размерам около 40 нм.

Для получения люминесцентных композитов гидротермально обрабатывали раствор с диспергированными НЧДК и ЛК. Варьирование времени (от 90 до 180 минут) и температуры (от 140 до 200°C) гидротермального синтеза позволило определить условия получения композитов, оптические свойства которых были идентичны свойствам молекулярного флуорофора ИПКК с наибольшей интенсивностью ФЛ.

Исследуемые композитные наночастицы характеризуются излучением ФЛ в области 450 нм с квантовым выходом 53 %, сферической формой и размером около 40 нм. Исследования с использованием ИК-спектроскопии позволили определить наличие функциональных групп матрицы и флуорофора в составе композита.

**Литература**

1. Duan P. et al. A molecular fluorophore in citric acid/ethylenediamine carbon dots identified and quantified by multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance // *Magnetic resonance in chemistry*. – 2020. – Т. 58. – №. 11. – С. 1130-1138.
2. Podkolodnaya Y. A. et al. Luminescent Composite Carbon/SiO<sub>2</sub> Structures: Synthesis and Applications // *Biosensors*. – 2022. – Т. 12. – №. 6. – С. 392.



## Влияние структуры полинорборненов с карбоциклическими заместителями на долю свободного объема и сорбционные свойства

Зоткин М.А.

Аспирант, 3 год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: [zotkin@ips.ac.ru](mailto:zotkin@ips.ac.ru)

Разработка микропористых материалов является актуальной задачей современной химии полимеров. Такие материалы обладают потенциалом для широкого применения в мембранном газоразделении [1], хранении газов [2], в качестве носителей для катализаторов и пр. Знание взаимосвязей между строением полимера и его свойствами существенно упрощает разработку целевого материала с заданными характеристиками. Придать полимеру микропористую структуру возможно теми же путями, что и большой свободный объём: увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных боковых заместителей.

Нами было установлено, что полинорборненов с карбоциклическими заместителями обладают высокой долей свободного объема (более 16 %). Такие жесткие и объемные заместители химически инертны и могут быть легко введены в структуру на этапе синтеза мономера по реакции Дильса-Альдера. Полимеризацию этих мономеров (замещённых норборненов) возможно осуществлять по двум механизмам: метатезисному и аддитивному, получая из одного мономера два полимера с разной структурой основной цепи (Схема 1). Все это позволяет рассматривать полинорборненов с карбоциклическими заместителями в качестве интересных объектов для систематического исследования взаимосвязи между строением полимеров и их сорбционными свойствами и создания на их основе микропористых материалов.

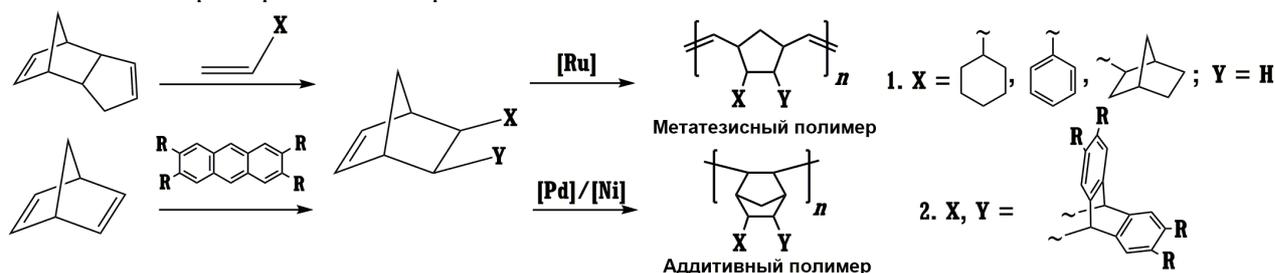


Схема 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями.

В данной работе систематически изучено влияние структуры основной и боковой цепи полинорборненов с карбоциклическими заместителями на долю свободного объема и сорбционные свойства. Удельная поверхность полинорборненов с наиболее объемными карбоциклическими заместителями достигает значений 740 м<sup>2</sup>/г. Проведенные исследования позволяют выявить важные закономерности «структура-свойства», что поможет выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с высокими сорбционными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-79-10054.

### Литература

1. Wang X. et al. Polymer Chemistry Substituted polynorbornene membranes: a modular template for targeted gas separations †. Royal Society of Chemistry, 2021.
2. Alentiev D.A., Bermeshev M. V. Design and Synthesis of Porous Organic Polymeric Materials from Norbornene Derivatives Design and Synthesis of Porous Organic Polymeric Materials from Norbornene Derivatives // Polym. Rev. Taylor & Francis, 2022. Vol. 62, № 2. P. 400–437.

## Электролитно-плазменная технология очистки водных ресурсов

*Иванов В.Р., Тихонова А.А., Рябков Е.Д.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет,*

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [ivarointime@yandex.ru](mailto:ivarointime@yandex.ru)*

Актуальной проблемой сегодня является тема разработки и создания альтернативных технологий очистки сточных вод, таких как микробиологические, физико-химические и иные методы очистки.

Разработка технологии плазменной очистки от органических загрязнителей открывает широкие возможности в улучшении сфер народного хозяйства, химического и нефтехимической промышленности, транспорта. С появлением высокотехнологичных и недорогих методов очистки станет возможно заменять крупногабаритные и дорогостоящие очистные сооружения, что в свою очередь откроет широкие возможности для оптимизации использования технических помещений.

В качестве основного процесса разложения в технологию очистки положено катодное горение плазмы [1], благодаря его высокой производительности и скорости разложения загрязнителя. Также, при использовании данного метода можно удалять любого рода органические объекты, переводя их в безопасные и экологически чистые продукты, что позволяет решить серьезные антропогенные проблемы, связанные с загрязнением водных ресурсов.

В ходе исследований была подтверждена гипотеза разложения органических соединений в поле катодных плазменных разрядов на примере модельных соединений, таких как Родамин Ж и Конго Красный, которые в процессе обработки разлагались, и водные растворы данных красителей обесцвечивались (Рис. 1).



0 минут



1 минута



3 минуты



5 минут

Рис. 1. Наглядная демонстрация разложения Родамина Ж с использованием электролитно-плазменной технологии

В дальнейшем планируется проведение исследований по изучению параметрических зависимостей для стационарного и динамического горения микроплазменных разрядов, а также скорость разложения органических соединений для развития, упрощения и удешевления существующих плазменных технологий водных ресурсов от органических загрязнителей.

### Литература

1. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering," 1999. [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/surfcoat](http://www.elsevier.nl/locate/surfcoat)



## Гибридные электродные материалы на основе полиэлектролитных комплексов хитозана

*Изварина Д.Н.*

*Аспирант 3 года обучения*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Технологический факультет, Новочеркасск, Россия*

*E-mail: [ariskina.daria@mail.ru](mailto:ariskina.daria@mail.ru)*

Перспективными устройствами накопления энергии являются суперконденсаторы (СК), которые характеризуются быстрой скоростью заряда и разряда, высокой мощностью, длительным сроком службы, простой геометрией и экологичностью. Поскольку характеристики СК в значительной степени определяются свойствами материала электродов, большое внимание исследователей направлено на разработку электродных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами [1]. Большой интерес в качестве электродных материалов СК представляют биополимеры и гибридные материалы на их основе. Отдельного внимания заслуживает хитозан ввиду его низкой стоимости, биоразлагаемости, экологичности и способности к образованию полиэлектролитных комплексов с металлами и их оксидами.

Целью данной работы является получение гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов хитозана с оксисоединениями кобальта и никеля методом нестационарного электролиза и исследование возможности их применения в качестве электродных для СК с щелочным электролитом.

Синтез материалов проводили на предварительно подготовленной поверхности нержавеющей стали при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты. Основными компонентами электролита являлись: нитрат кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), хлорид и нитрат никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), поверхностно-активное вещество полиэпихлоргидриндиметиламин (полиЭХГДМА), хитозан (пищевой водорастворимый производства ООО «Биопрогресс»). Соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов  $j_k:j_a$  составило 1.65, pH 2–3, Температура электролиза 40 °С, время – 60 мин.

Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что основными элементами разработанного материала являются Co, Ni, Fe, C, O. Исследование морфологии и структуры показало, что поверхность гибридного материала достаточно однородна, при этом носит фрагментарный характер, а само вещество гибридного материала находится в высокодисперсном состоянии. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения, относительно которого в работе приведены потенциалы. Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2 М раствор гидроксида калия (KOH). Значение емкости гибридного материала составило 294, 344, 456  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при скорости развертки потенциала 20, 10, 5  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно, а также 281, 327, 479  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при плотности тока 3, 2, 1  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. Гибридный материал характеризуется достаточной стабильностью при долговременном циклировании с сохранением емкости до 85 % после 5000 циклов, что сопоставимо с характеристиками аналогичных материалов.

*Автор выражает благодарность научному руководителю — к.т.н., доценту Храменковой А.В. за консультации при выполнении работы.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Студенческий старт» Фонда содействия инновациям. Договор № 159ГССС15-L/78896 от 23.08.2022.*

### Литература

1. Saha S., Samanta P., Murmu N. C., Kuila T., A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application // Journal of Energy Storage. 2018, V. 17. p. 181–202.



**Получение стекол, легированных ионами Ni, золь-гель методом  
Ильина Т.М.<sup>1,2</sup>, Ким Э.Е.<sup>2</sup>, Щеголихина О.И.<sup>2</sup>, Шахгильдян Г.Ю.<sup>1</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.М. Менделеева, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [Tatiana.ilina.work@mail.ru](mailto:Tatiana.ilina.work@mail.ru)

Стекла играют незаменимую роль в промышленности и науке благодаря их особым физическим и химическим свойствам, таким как высокая оптическая прозрачность и превосходные механические, термические и электрические свойства [1]. С точки зрения химической связи стекла можно рассматривать как протяженные неорганические полимеры, имеющие сетчатую структуру. Сходство между стеклами и полимерами дало начало одному из перспективных направлений изготовления стекол – золь-гель технологии. Спекание гелей или аморфных порошков для создания монолитного стекла разрабатывалось как альтернатива обычному способу для изготовления стекол с широким диапазоном составов [2]. В состав стекол можно вводить ионы переходных и редкоземельных металлов, что позволяет использовать такие материалы в оптической и лазерной индустриях.

Цель данной работы – разработка метода получения гелей, содержащих различные ионы переходных и редкоземельных металлов в различных соотношениях. В дальнейшем такие гели планируется подвергать спеканию для создания монолитных неорганических стекол. Главными стадиями золь-гель перехода являются гидролиз и поликонденсация тетраэтоксисилана (ТЭС). В данной работе в качестве источника ионов переходного металла был использован кристаллогидрат хлорида никеля. В результате разработанной нами методики для золь-гель технологии, ионы металла равномерно распределяются в объеме образца, а также придают окраску полученному стеклу.

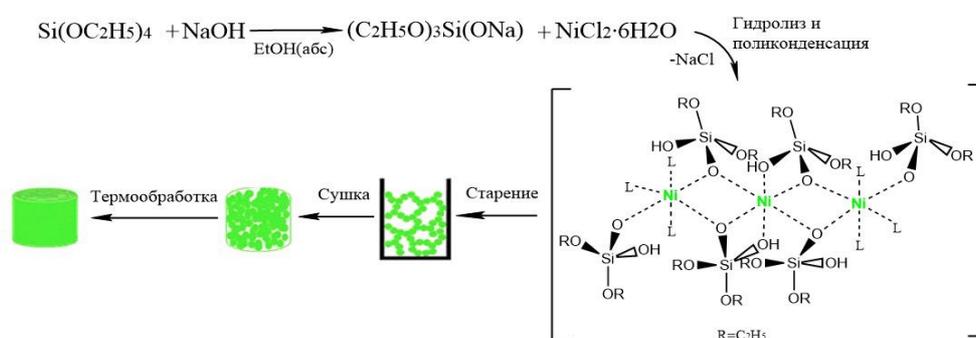


Схема 2. Получение неорганических стекол золь-гель методом

Данная работа направлена на получение стекол, содержащих в своем составе ионы переходных и редкоземельных металлов. Такие материалы могут применяться в качестве активных элементов для генерации лазерного излучения, так как метод их получения позволяет варьировать концентрацию ионов-активаторов [3].

### Литература

1. Mauro J. C., Ellison A. J., Pye L. D. Glass: the nanotechnology connection // Int J Appl Glass Sci. – 2013. – Т. 4. – №. 2. – С. 64-75.
2. El Hamzaoui H. et al. From porous silica xerogels to bulk optical glasses: The control of densification // Mater. Chem. Phys. – 2010. – Т. 121. – №. 1-2. – С. 83-88.
3. Thomas I. M., Payne S. A., Wilke G. D. Optical properties and laser demonstrations of Nd-doped sol-gel silica glasses // J Non Cryst Solids. – 1992. – Т. 151. – №. 3. – С. 183-194.



**Синтез и свойства симметричных сопряженных соединений  
на основе трифениламина с различными центральными фрагментами  
Исаева Ю.А.**

*Студентка, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*E-mail: [ulia\\_isaeva1999@mail.ru](mailto:ulia_isaeva1999@mail.ru)*

Сопряженные соединения на основе трифениламина (ТФА) – одни из наиболее перспективных и изученных классов соединений, используемых в различных областях органической электроники, благодаря высокой подвижности носителей заряда, электронной фото- и дырочной проводимости и эффективному поглощению в УФ, видимой и инфракрасной области спектра. Комбинация различных центральных блоков для молекулярного дизайна сопряжённых молекул на основе ТФА может быть эффективным инструментом для создания материалов, излучающих свет в определённых диапазонах спектра, что определяет широкую область их применения. Производные ТФА используются в качестве люминесцентных материалов, компонентов органических светоизлучающих диодов [1], дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях [2]. Помимо этого, в последнее время сообщается, что производные ТФА с поглощением в красном и ближнем ИК-спектральном диапазоне могут быть использованы в фотодинамическом лечении и диагностике онкологических заболеваний [3]. Область применения ТФА-содержащих молекул в медицине в качестве противоопухолевых агентов для лечения рака является относительно новой, поэтому получение и исследование свойств новых сопряженных структур на основе ТФА представляет большой научный и социально-значимый интерес.

В ходе данной работы были синтезированы новые симметричные сопряженные соединения на основе ТФА типа донор-акцептор-донор (Д-А-Д) с различными центральными фрагментами. Высокая чистота и заданная структура всех полученных соединений была доказана комплексом современных физико-химических методов анализа. Исследовано влияние природы центрального фрагмента на оптические и электрохимические свойства, фазовое поведение и термостабильность полученных соединений, а также цитотоксичность полученных соединений на свету и в темноте. Показано, что ряд соединений обладает высоким квантовым выходом фотолюминесценции, подходящими уровнями ВЗМО для транспорта дырок и перспективным набором свойств для фотодинамической терапии.

**Литература**

1. Justin Thomas K. R., Lin J., Velusamy M., Tao Y.-T., Chuen C.-H. Color Tuning in Benzo[1,2,5]thiadiazole-Based Small Molecules by Amino Conjugation/Deconjugation: Bright Red-Light-Emitting Diodes // *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14, P. 83–90
2. Paek S., Qin P., Lee Y., Cho K.-T., Gao P., Grancini G., et al. Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells // *Adv Mater.* 2017. Vol. 29, P. 1606555.
3. Wang D., Michelle M. S. Lee, et. al. Boosting Non-Radiative Decay to Do Useful Work: Development of Multi-Modality Theranostic System from AIEgen // *A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker.* 2019. Vol. 58, P. 5628-5632.





## Гибридные полимерные материалы на основе фталоцианинатов меди и цинка в матрице поли(3,4 этилендиокситиофена)

Кабанова В.А.

Научный сотрудник

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия

E-mail: [KabanovaVar@gmail.com](mailto:KabanovaVar@gmail.com)

Электрохимическая полимеризация поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) проведена в присутствии водорастворимых анионных окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианинатов цинка и меди, обладающих 16-ю ионогенными карбоксилатными группами, способными выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в цепи проводящего полимера. Электрохимическими и спектральными методами изучено влияние центрального атома металла фталоцианината и соотношений ЭДОТ к карбоксилатным группам (1 : 2, 1 : 4, 1 : 6) на ход электрополимеризации.

Показано, что полимеризация ЭДОТ в присутствии фталоцианинатов меди и цинка протекает с большей скоростью, чем в присутствии низкомолекулярного электролита (ацетата натрия) при одинаковом соотношении ЭДОТ к карбоксилатным группам. Синтез композитов ПЭДОТ проходит быстрее в присутствии фталоцианината меди. Исследования электронной и химической структуры с методами электронной спектроскопии в УФ, видимой, ближней-ИК областях (Рис. 1) и спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что фталоцианинат во всех случаях входит в состав композита с ПЭДОТ. В процессе исследования было установлено, что использование фталоцианината меди приводит к более высокому содержанию последнего в пленках композитов ПЭДОТ, чем в случае использования фталоцианината цинка. Оптимальным оказалось соотношение ЭДОТ и карбоксилатным группам 1:2 – синтез в таком соотношении приводит к большему конечному содержанию фталоцианината в композитной пленке.

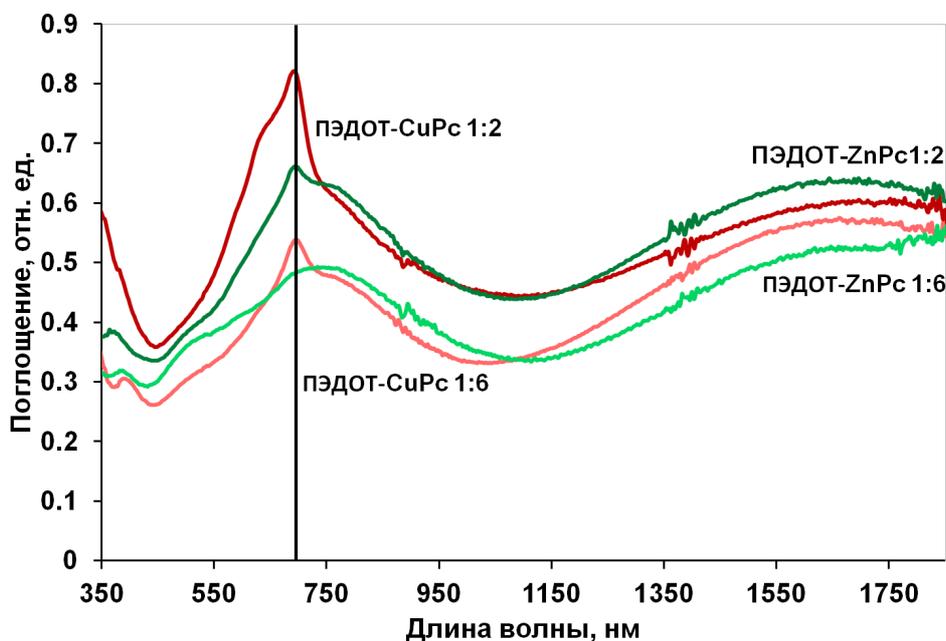


Рис. 1. Электронные спектры поглощения пленок композитов ПЭДОТ с фталоцианинатами меди и цинка в соотношениях 1 : 2 и 1 : 6

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-29-08048\_мк)





## Создание ГКР-сенсоров на основе трековых мембран и наночастиц серебра, полученных цитратным и электрохимическим методами

Кабарухин В.К.<sup>1</sup>, Фадейкина И.Н.<sup>1,2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Государственный университет «Дубна»,

Факультет естественных и инженерных наук, Дубна, Россия

<sup>2</sup>НХП ЦПФ ЛЯР Объединённого Института Ядерных Исследований, Дубна, Россия

E-mail: [svkaba3@yandex.ru](mailto:svkaba3@yandex.ru)

Перспективным решением задачи увеличения предела обнаружения веществ является создание сенсоров, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. В работе проводилась иммобилизация НЧ серебра на поверхность трековой мембраны (ТМ) что позволит проводить высокочувствительный анализ веществ на основе эффекта ГКР света. Для этого были решены следующие задачи: синтезированы НЧ серебра цитратным аналогично описанному в литературе способу [1] и электроискровым методами аналогично [2]; путем центрифугирования проведена очистка полученных НЧ; далее НЧ были иммобилизованы путем фильтрования на ТМ, предварительно модифицированных раствором полиэтиленimina; для оценки эффективности проведенной иммобилизации проводили сравнение эффекта ГКР на тестовом веществе 4-аминотиофеноле (4-АТФ).

Полученные частицы стабильны во времени, определенное значение  $\zeta$ -потенциала составляет  $-50.9$ ,  $-33.2$ ,  $-25.8$  мВ для неочищенных, очищенных НЧ, полученных цитратным методом, и НЧ, полученных электро-искровым методом, соответственно. Полученные частицы имеют преимущественно сферическую форму. Из UV-VIS спектров полученных растворов НЧ (Рис. 1.) можно сделать вывод о высокой степени иммобилизации неочищенных цитратных и электроискровых НЧ на ТМ по уменьшению максимума поглощения в области  $\sim 420$  нм, соответствующего плазмонному резонансу [2].

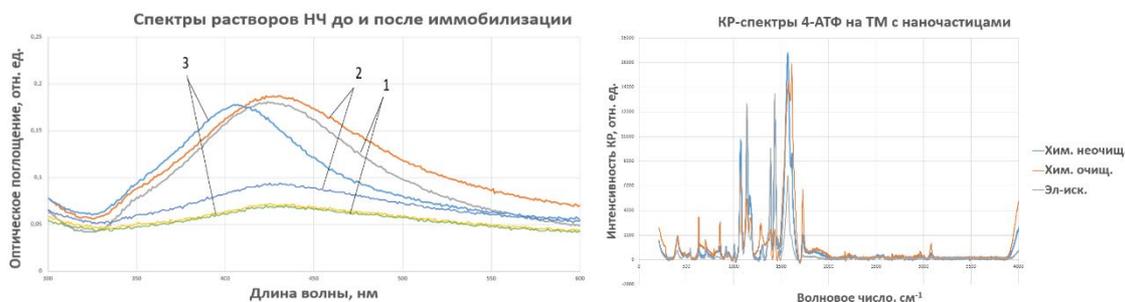


Рис. 1. Слева — спектры растворов НЧ до и после иммобилизации на ТМ: 1 — цитратные неочищенные частицы, 2 — цитратные очищенные частицы, 3 — НЧ, полученные электроискровым методом. Справа — КР-спектры 4-АТФ на ТМ с различными НЧ.

По интенсивности полосы поглощения на  $\sim 1430$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей  $\nu_{\text{N-N}} + \delta_{\text{CH}}$  сделан вывод, что наибольший эффект ГКР света показали НЧ, полученные электроискровым методом.

### Литература

1. Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B. Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 284. P. 102246.
2. Криставчук О.В. et al. Наночастицы золота и серебра в методах оптической молекулярной адсорбционной спектроскопии // *Коллоидный журнал*. 2019. Vol. 74, № 1. P. 26–38.





**Композиционные керамические материалы в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$   
на основе неорганического вяжущего вещества и кальцийфосфатного наполнителя**

**Каймонов М.Р.**

*Аспирант, 3 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [M.R.Kaimonov@yandex.ru](mailto:M.R.Kaimonov@yandex.ru)*

Современный рынок коммерчески зарегистрированных, остеопластических, синтетических материалов в России базируется преимущественно на фосфатах кальция (ФК), таких как гидроксипатит (ГАП) и трикальцийфосфат (ТКФ), а также композитах на их основе. Несмотря на высокую биосовместимость представленных кальцийфосфатных материалов, к биоактивным и биodeградируемым материалам относится только ТКФ, скорость резорбции которого в «чистом» виде достаточно низка и стимулируется введением вспомогательных лекарственных средств. Для более успешной реализации регенеративного метода лечения костных дефектов, фазовый состав кальцийфосфатных материалов следует дополнить фазами, обладающими большим остеоиндуктивным потенциалом. Фазы, включающие кремний, характеризуются способностью стимулировать образование костных клеток. К хорошо известным коммерческим биоматериалам в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , основу которых составляет кремний, относится биостекло Bioglass 45S5. Bioglass 45S5 способно связываться как с мягкими тканями, так и с костной тканью, но ограничено в применении из-за низкой прочности. Вследствие чего в литературе последних лет уделено внимание работам, посвященным исследованию композитов состава биостекло (Bioglass 45S5) – фосфат кальция (ГАП или ТКФ), обладающие уникальными биоактивными свойствами. Получение таких композитов известными до настоящего времени способами экономически затратны и многостадийны. Таким образом, существует необходимость в разработке новых, более удобных, подходов к получению биосовместимых керамических материалов для компенсации дефектов костной ткани. Применение водного раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  (ВРСН) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических ФК в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  позволяет соответствовать как основным требованиям, так и современным тенденциям.

В работе были получены композиционные керамические материалы в результате обжига отвержденных высококонцентрированных суспензий на основе ВРСН, с силикатным модулем  $n(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 2.87$ , и синтетических ФК (гидроксипатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (состав  $\text{C}_{\text{Naq}}/\text{ГАП}$ ) и трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (состав  $\text{C}_{\text{Naq}}/\text{ТКФ}$ )). ВРСН выступал в роли связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия.

Керамические материалы, обожженные в диапазоне температур 500–1100 °С, состояли из биосовместимых фаз и обладали достаточной прочностью для использования в качестве лекарственного средства в регенеративной медицине. Так, при увеличении температуры обжига до 1100 °С размер зерен в керамике состава  $\text{C}_{\text{Naq}}/\text{ГАП}$  возрастал до 1.5–5 мкм, а прочность на сжатие составила до 31.6 МПа, в то время как для состава  $\text{C}_{\text{Naq}}/\text{ТКФ}$  размер зерен в керамике возрастал до 2.5–6.5 мкм, а прочность на сжатие составила до 43.5 МПа.

Таким образом, полученные композиционные керамические материалы в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  демонстрируют перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении.





## Гальваностатическое окисление тонких пленок высокоориентированного пиролитического графита в концентрированной азотной кислоте

Камаев А.О.

Сотрудник

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [kamaevalexey@gmail.com](mailto:kamaevalexey@gmail.com)

Оксид графита (ОГ) представляет собой слоистое соединение, состоящее из графеновых слоев, к которым присоединены различные функциональные группы: гидроксильные, карбоксильные и др. Уникальная структура ГО обуславливает его гидрофильное поведение, что позволяет использовать его в различных областях, таких как производство топливных элементов, очистке воды, или производстве сверхпрочных тонких пленок. На сегодняшний день большое количество работ посвящено электрохимическому способу получения оксида графита. Так, в литературе показано, что получение ОГ возможно при электрохимическом окислении графита в различных кислотах. Наиболее распространенным электролитом на сегодняшний день является концентрированная серная кислота [1, 2]. Тем не менее, в литературе показано, что синтез возможен и в азотной кислоте [3, 4]. Однако, в таком случае, получаемый продукт оказывается загрязненным исходным графитом. Варьирование различных параметров, таких как концентрация электролита или плотность пропускаемого электричества, может помочь решить эту проблему. Таким образом, целью работы был поиск условий, в которых окисление графитовой матрицы происходит наиболее полно.

Синтез проводили в трехэлектродной ячейке с каломельным электродом сравнения. В качестве рабочего и вспомогательного электродов выступала тонкая графитовая бумага толщиной 17 мкм и массой около 10 мг. В ходе синтеза варьировалась плотность тока (от 0.5 до 50 мА/см<sup>2</sup>) Электролитом выступала азотная кислота концентрацией от 10 до 65 масс.%. Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

В результате работы выяснилось, что увеличение плотности тока приводит к сильной аморфизации получаемого продукта. При этом количество электричества, необходимого для окончания процесса переокисления графитовой матрицы, растет, что связано с протеканием различных побочных реакций, таких как разложение электролита. С другой стороны, при малых токах (0.5 мА/см<sup>2</sup>), переокисления графита практически не происходит, и реакция останавливается на стадии интеркалирования.

Также было выяснено, что процесс образования интеркалированных соединений графита (ИСГ) является необходимым для полного окисления графитовой матрицы. Показано, что образование ИСГ происходит в электролитах с концентрацией азотной кислоты больше 50 масс.%. При уменьшении концентрации электролита, в продукте остаются неокисленные графитовые домены, что было подтверждено при помощи рентгенофазового анализа.

### Литература

1. Gurzęda B., Buchwald T., Nocuń M., Bąkiewicz A., Krawczyk P. Graphene Material Preparation through Thermal Treatment of Graphite Oxide Electrochemically Synthesized in Aqueous Sulfuric Acid. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 19904–19911.
2. Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng H-M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. // Nat Commun 9. 2018. V. 145.
3. Gurzeda B., Krawczyk P. Potential oscillations affected by the electrochemical overoxidation of graphite in aqueous nitric acid. // Electrochimica Acta. 2018. V. 267. P. 102-109.
4. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. Spontaneous and Electrochemical Intercalation of HNO<sub>3</sub> into Graphite. // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals // 2000. V. 340. P. 137-142.





## Предсказание биомедицинских свойств магнитных наночастиц для применений в МРТ и гипертермии с помощью методов машинного обучения

Ким П.В., Кладько Д.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Национальный исследовательский университет ИТМО,  
международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [kim@scamt-itmo.ru](mailto:kim@scamt-itmo.ru)

Наноразмерные ферромагнетики являются важным классом материалов, чьи свойства сильно коррелируют с их размером, формой, составом ядра и покрытия. Этот факт делает магнитные наночастицы перспективными во многих областях, особенно в биомедицинских приложениях. Однако, получение частиц с заданными свойствами является ресурсозатратной экспериментальной задачей. Применение методов машинного обучения (МО), предшествующее экспериментальному синтезу, может быть использовано для предсказания значений удельного коэффициента поглощения (SAR) электромагнитного излучения для приложений гипертермии и  $\tau_1/\tau_2$  релаксаций для магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Целью данной работы является разработка регрессионных моделей МО для предсказания значений SAR,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  релаксаций магнитных наночастиц. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: используя данные из научных статей была собрана база данных, содержащая 1071 наночастицу и её параметры; используя исходные данные были разработаны производные дескрипторы, которые затем использовались для обучения (80 % данных) и тестирования (20 % данных) алгоритмов МО. Для оценки моделей использовалась процедура кросс-валидации с разбиением датасета на 10 секций. Правильность результатов оценивалась с помощью коэффициента детерминации ( $R^2$ ) и среднеквадратичной ошибки (RMSE).

По результатам сравнения различных моделей после оптимизации гиперпараметров, лучшим алгоритмом для предсказания значения SAR оказался LGBM Regressor, а для предсказания значений  $\tau_1/\tau_2$  релаксаций – ExtraTrees Regressor (значения метрик представлены на рис. 1). Для проверки эффективности предсказаний полученных алгоритмов МО на данных, которые модели ранее не видели, была предложена процедура валидации, заключающаяся в сборе новых образцов с последующим предсказанием их биомедицинских свойств. Анализируя полученные значения используемых метрик ( $R^2$  и RMSE), можно сказать, что построенные модели обладают высокой точностью при предсказании значений SAR и  $\tau_1/\tau_2$  релаксаций.

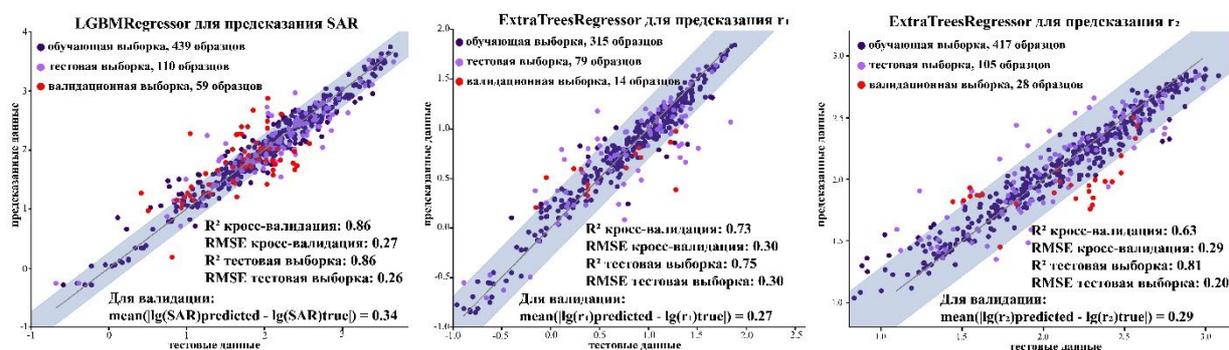


Рис. 1. Эффективность построенных моделей МО для предсказания биомедицинских свойств магнитных наночастиц

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».





**Синтез бимодальных композитов порошков  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP)  
для изготовления высоко эффективной Li-проводящей керамики  
Кирьянова А.В.<sup>1</sup>, Яковлев И.И.<sup>2</sup>, Капитанова О.О.<sup>1</sup>, Сюй С.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

E-mail: [Vov-lena2010@yandex.ru](mailto:Vov-lena2010@yandex.ru)

В настоящее время повышение удельных электрохимических характеристик перезаряжаемых источников тока является актуальной задачей для ряда приложений, таких как портативная электроника и электромобили. Одним из важных направлений является разработка и оптимизация свойств электролитов. Так, наиболее распространенными являются жидкие электролиты на основе органических растворителей, содержащих литиевые соли, в результате их высокой ионной проводимости  $\sim 10^{-2}$  См/см. Однако, значимые недостатки данных электролитов, такие как электрохимическая и термическая нестабильность, экологическая токсичность значительно затрудняют их применение. Твердотельный керамический электролит термически стабилен вплоть до экстремальных условий ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ), не воспламеняем и устойчив на воздухе. Так, одним из перспективных материалов для твердотельных электролитов является проводящая керамика  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) с кристаллической структурой NASICON. При этом подходы к синтезу электрокерамики можно разделить на твердотельные и жидкофазные. Однако, ни один метод не позволяет эффективно получить наночастицы с контролируемым размером менее 50 нм. При этом снижение размера частиц открывает возможности понижения температур синтеза и спекания керамики, а также позволяет повысить ее относительную плотность. Также использование частиц LATP с бимодальным распределением по латеральному размеру (смесь нано- и микрочастиц) способно значительно повысить относительную плотность и механическую прочность получаемого твердотельного электролита.

Так, на первом этапе синтеза проводили растворение тетрабутоксититана в 8М растворе азотной кислоты при  $60^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании. Далее  $\text{Ti}^{4+}$  с различной концентрацией комплексовали раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) с образованием яркого раствора. После этого в реакционную смесь добавляли соли прекурсоров ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) в стехиометрических соотношениях. Стоит отметить, что после данного этапа раствор оставался прозрачным, что указывает на полное отсутствие побочных реакций осаждения. Для образования полимерной матрицы, которая зафиксирует равномерное распределение растворенных прекурсоров, использовали сополимеризацию акриламида и N,N'-метилен-бис-акриламида. В результате были получены прозрачные полимерные композиты желтого цвета с равномерным распределением  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ -солей, которые затем термически обрабатывали при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . В результате удалось получить наночастицы с размером в диапазоне от 100 до 15 нм в зависимости от концентрации компонентов композита и температуры синтеза, что ранее не было представлено в литературе. Микрочастицы с латеральным размером  $\sim 600$  нм получали методом твердофазной реакции. Далее полученные порошки смешивали в различных соотношениях, что позволило повысить относительную плотность вплоть до 96.4 % и ионную проводимость  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  См/см, что значительно выше значений, получаемых для электрокерамики с монодисперсным распределением частиц по размеру.





## Исследование газофазного окисления углеродного нанокompозита парами азотной кислоты

Козлов А.П.<sup>1,2</sup>, Сулова Е.В.<sup>2</sup>

Аспирант, 4 курс

<sup>1</sup>Московский авиационный институт, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [kozlov.aleksei.p@gmail.com](mailto:kozlov.aleksei.p@gmail.com)

Углеродные нанокompозитные материалы являются значимой областью химии и активно исследуются для применения в таких тематиках, как катализаторы, хранение энергии, доставка лекарств, аэрокосмические технологии [1].

Одним из методов синтеза композитов на основе углеродных наноматериалов и металлов является пропитка дисперсии предварительно функционализированных углеродных наночастиц нитратами металлов с последующим отжигом в целях частичного или полного разложения нитрата до оксида или дальнейшего восстановления металла [2]. Вместе с тем, во время отжига происходит дефункционализация углеродной матрицы-носителя, в ходе которой поверхностные группы элиминируются под воздействием температуры, что может в дальнейшем приводить к неудовлетворительным характеристикам продукта [3]. Решением данной проблемы может являться газофазное окисление, проводимое в парах кислот и обеспечивающее восстановление поверхностных групп в необходимой степени, но не приводящее к вымыванию металла, в отличие от жидкофазного окисления.

В данной работе предложен метод газофазного окисления в парах азотной кислоты частиц нанокompозита на основе углеродных малослойных графитовых фрагментов и Ln-содержащих наночастиц. Проведено окисление образцов нанокompозита парами кипящей азотной кислоты в течение 1, 3, 6 часов. Произведена оценка содержания функциональных групп на поверхности композита с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные данные сопоставлены с исходным нанокompозитом.

Нанокompозит, обработанный с помощью описанного метода планируется исследовать в качестве модели для дальнейшей ковалентной функционализации низкомолекулярными соединениями с целью синтеза биопрепарата селективного действия и его изучения с помощью мультиспектральной компьютерной томографией.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-15-00072.*

### Литература

1. Ates B. et al. Chemistry, structures, and advanced applications of nanocomposites from biorenewable resources //Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120. – 17. – P. 9304-9362.
2. Suslova E. V. et al. New Composite Contrast Agents Based on Ln and Graphene Matrix for Multi-Energy Computed Tomography //Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12. – 23. – P. 4110.
3. Chernyak S. A. et al. Kinetics of the defunctionalization of oxidized few-layer graphene nanoflakes //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – 37. – P. 24117-24122.



**Эпоксидиановые смолы модифицированные аминфосфазенами****Константинова А.О., Юдаев П.А.***Студентка, 2 курса магистратуры**Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов (НПМ), Москва, Россия**E-mail: [nastya-konstantinowa@bk.ru](mailto:nastya-konstantinowa@bk.ru)*

Эпоксидные смолы предназначены для получения терморезистивных полимеров и широко используются в качестве адгезивов, покрытий, клеев, заливочных, инкапсулирующих и композиционных материалов, используемых в аэрокосмической промышленности, электронике, автомобилестроении и многих других отраслях промышленности [1].

При использовании эпоксидных олигомеров образуется трехмерная сшитая структура, благодаря которой удается получить отличные термомеханические, диэлектрические свойства, а также влагостойкость.

Однако, большинство эпоксидных полимеров имеют существенный недостаток – они являются горючими. Для устранения данной проблемы используют галогенсодержащие антипирены, при горении которых выделяется плотный дым и токсичные соединения такие как галогенированные дебензодиоксины и дибензофураны, что наносит непоправимый вред здоровью человека и окружающей среде [2]. Отвердители на основе фосфазенов являются альтернативой галогенсодержащим соединениям, поскольку при горении данного типа соединений не выделяются высокотоксичные вещества. Кроме того, при введении функциональных фосфазенов в структуру полимерных матриц улучшаются физико-механические свойства материалов [3].

В настоящей работе исследованы свойства отвержденных композиций на основе эпоксидиановой смолы специального назначения марки УП-637, которую совмещали с отвердителем на основе алифатического амина изофорондиамин и аминфосфазенового модификатора. При введении арилорксифосфазена в состав композиций в количестве 30 масс.% модификатора, скорость горения, испытанная в соответствии с ГОСТ 28157–2018 (горизонтальное горение) образцов уменьшается с 50 до 25 мм/мин. Также было отмечено, что модификатор улучшает и другие важные параметры, такие как адгезия к алюминию и модуль упругости при растяжении. При этом не ухудшаются прочие эксплуатационные характеристики, такие как температура стеклования, водопоглощение и водорастворимость композиций.

Из вышесказанного можно заключить, что наибольшей перспективой применения модифицированной композиции, является изготовление на её основе покрытий, используемых в местах и объектах с повышенной пожарной опасностью.

*Авторы выражают благодарность научному руководителю группы Чистякову Евгению Михайловичу.*

**Литература**

1. Varley R. J., Buu D., Tri N., Sunglin L., Takashi N. //Polymers for Advanced Technologies. – 2019. – Т. 30. – № 6. – С. 1525-1537.
2. Zaikov G. E., Lomakin S. M. //Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Т. 86. – С. 2449-2462.
3. Zhao, B.; Liang, W.J.; Wang, J.S.; Li, F.; Liu, Y.Q. Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin. Polym. Degrad. Stab. T. 133. С. 162–173.



**Оценка срока службы и эффективности бактерицидных свойств кислородного сенсора, модифицированного гидро-п-аминосалицилатом олигогексаметиленгуанидина**

**Коробова Е.В., Лисовский М.Д., Наумова А.О., Мельников П.В.**

Студент, 1 курс магистратуры

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: [korobova.nnov@gmail.com](mailto:korobova.nnov@gmail.com)

Для продления срока службы и исключения ошибок, вызванных биообрастанием, в композитную матрицу оптического кислородного сенсора на базе фторопласта 42 был введен биоцидный компонент широкого спектра действия. Опытным путем в качестве последнего был выбран олигогексаметиленгуанидин, модифицированный пара-аминосалициловой кислотой. Выбор был обусловлен тем, что производные ОГМГ обладают пролонгированным биоцидным действием, при этом эти соединения легкодоступны, высокоэффективны в отношении широкого спектра бактерий, вирусов и грибов, более того они являются малотоксичными соединениями, в то время как модификация производными ПАСК избавляет от одного из недостатков ОГМГ - низкой активности против бактерий, имеющих липидно-восковую оболочку.

Провели оценку срока службы и эффективности бактерицидных свойств полученных пленок при длительной эксплуатации. Образцы мембран на основе ОГМГ-ПАСК поместили в проточную воду на месяц, после чего определили активность сенсорных покрытий в отношении *Mycobacterium smegmatis* ATCC 607. Исследования проводились методом диффузии в агар на плотной питательной среде путем сравнения зон угнетения роста микроорганизма исходных образцов и после выдерживания в воде

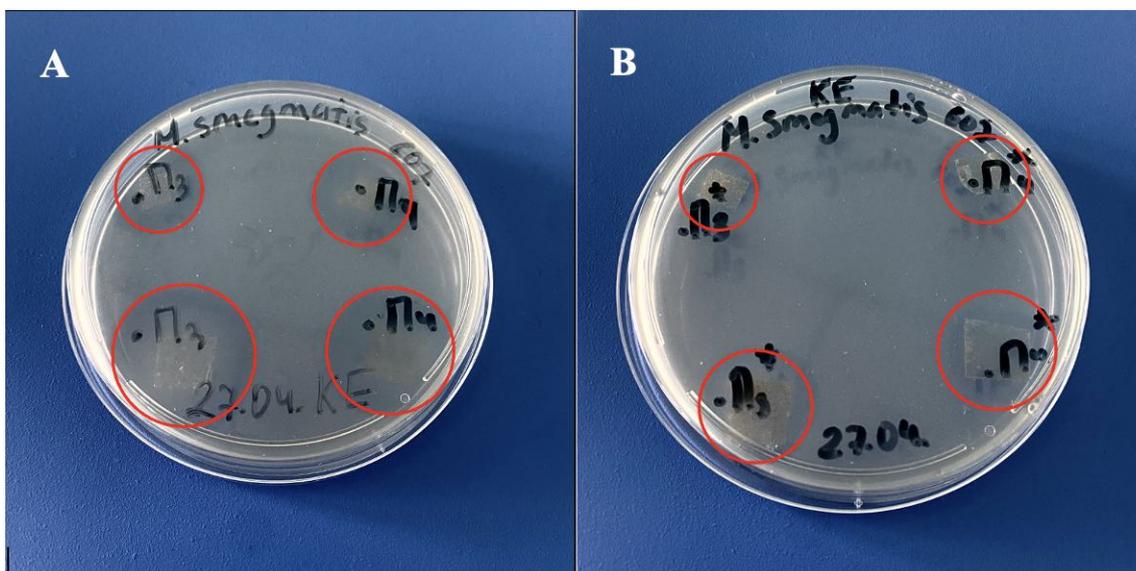


Рис. 1. А Исходная мембрана: зона угнетения роста 8.4 мм и 10.8 мм;  
В После выдерживания в воде в течение месяца: зона угнетения роста: 5.5 мм и 7.7 мм

Результаты длительного практического эксперимента (рис. 1) показывают, что эффективность сенсорной мембраны сохраняется в достаточной степени в условиях эксплуатации, приближенных к реальным.

#### Литература

1. Коробова Е.В., Шейн Д.А., Мотов А.С. // Фармацевтическое образование СамГМУ.: Сборник материалов. – Самара: Самарский государственный медицинский университет. 2021. С. 315-320.

**MOF Y-BTC для адсорбции водорода****Коровина О.Е.<sup>1</sup>, Князева М.К.<sup>2</sup>, Школин А.В.<sup>2</sup>, Гринченко А.Е.<sup>2</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>**

Студентка, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Лаборатория сорбционных процессов, Москва, Россия

E-mail: [o.e.korovina@student.physchem.msu.ru](mailto:o.e.korovina@student.physchem.msu.ru)

В настоящее время наиболее перспективным и экологически чистым источником энергии на нашей планете является водород. [1] Чтобы развивать водородную экономику необходимо разработать новые материалы для безопасного хранения этого газа при определенных температурах и давлениях. [2] Среди них MOF (metal-organic frameworks) – это класс пористых металл-органических каркасных соединений, конструирующихся из ионов металлов и связывающих их органических лигандов. Эти материалы обладают большими значениями площади поверхности с регулируемыми размерами микропор, а также высокой термической устойчивостью, что делает их перспективными адсорбентами для водорода и других веществ. [3]

Выбор иттрия в качестве основы MOF обусловлен тем, что вследствие высокой степени окисления он образует более сильную координационную связь с атомами кислорода карбоксилатных лигандов, что обеспечивает его устойчивость к температуре и растворителям и способность к взаимопроникновению, которая дает возможность регулировать размеры пор. Структуры Y-MOF можно определить с помощью порошковой рентгеновской дифракции (PXRD), так как возможно образование монокристалла, что является отличительной особенностью ионов иттрия. [4]

В данной работе была синтезирована структура Y-BTC, обладающая площадью поверхности  $S = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ , рассчитанной по изотерме адсорбции углекислого газа при 77 К (рисунок 1) по методу БЭТ.

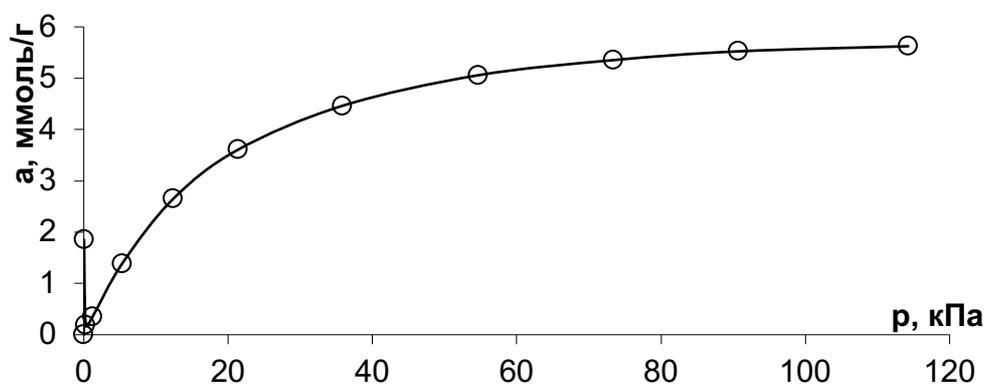


Рис. 1. Изотерма адсорбции углекислого газа на MOF Y-BTC при 77 К

**Литература**

1. А. Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, А.А. Фомкин, И.Е. Меньшиков, А.А. Прибылов, В.И. Исаева, Л.М. Кустов, А.В. Школин, Е.М. Стриженов. Физикохимия поверхности и защита материалов (2016), т. 52, pp 19-25.
2. Siddhartha K. Purkaystha, Ankur K. Guha. International journal of hydrogen energy (2022) т. 47, pp 39917-39930
3. Ever Velasco, Shikai Xian, Liang Yu, Hao Wang и Jing Li, «Large scale synthesis and propylene purification by a high-performance MOF sorbent Y-abtc,» *Separation and Purification Technology*, т. 282, 2022.
4. Jiao Lei, Peng Zhang, Ying-Ying Xue, Jie Xu, Hai-Peng Li, Hong-Juan Lv, Shu-Ni Li и Quan-Guo Zhai, «Design of ultra-stable Yttrium-organic framework adsorbents for efficient methane purification and storage,» *Separation and Purification Technology*, т. 283, 2022.





## Взаимодействие уретанэпоксидных и полисульфидного олигомеров в составе герметизирующих композиций

**Коростелева Е.А.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет,*

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

*E-mail: [korosteleva0764@gmail.com](mailto:korosteleva0764@gmail.com)*

Научные достижения в области химии и химической технологии олигомеров открывают возможность широкого использования уретанэпоксидных олигомеров в качестве полимерной основы герметизирующих композиций [1].

Олигоуретанэпоксид (ОУЭ) с концевыми уретанэпоксидными группами обладает хорошими когезионными и адгезионными свойствами и отверждается аминами. В принципе возможен любой из известных механизмов полимеризации и поликонденсации по концевым эпоксидным группам. В данной работе рассмотрена возможность применения уретанэпоксидов на основе полидиена и полифурита в соотношении 50/50 (масс.) и аминокфенола для отверждения ОУЭ при комнатной температуре с образованием эластомерных материалов с удовлетворительными физико-механическими показателями.

Жизнеспособность композиций определяли в соответствии с ТУ 38-105 463-72, условную прочность при разрыве и относительное удлинение в момент разрыва – по ГОСТ 21751-76, прочность связи с металлом при отслаивании – по ГОСТ 21981-76, твердость по ТИР – в соответствии с ГОСТ 263-76.

Оптимальная дозировка отвердителя составляет 10–15 масс. ч. на 100 масс. ч. ОУЭ при использовании активного наполнителя — технического углерода в составе герметизирующих композиций. Повышенное содержание аминокфенола не приводит к удовлетворительным физико-механическим показателям, при этом значительно ухудшаются деформационные свойства герметика. Максимальное значение когезионной прочности можно объяснить воздействием технического углерода на процесс формирования сетки. Довольно сильные физические взаимодействия олигомера и активного наполнителя способствуют повышению эффективности отверждения.

Следующим этапом разработки герметизирующих композиций с использованием ОУЭ в качестве полимерной основы было изучение его сополимеризации с полисульфидным олигомером (ПСО) (ГОСТ 12812-80). В данном случае аминокфенол выступает в качестве катализатора отверждения. Каталитическое действие аминокфенола связано не только с их способностью активизировать оксирановые кольца, но и с протоноакцепторными свойствами, облегчающими отрыв протона от молекулы олигодиола вследствие того, что нуклеофильность атома кислорода в эпоксигруппе меньше нуклеофильности атома серы в меркаптогруппе.

Таким образом, использование олигоуретанэпоксида в качестве полимерной основы герметизирующих композиций возможно при гомоотверждении олигомера с образованием пространственно-сшитой структуры и соотверждением с полисульфидным олигомером с формированием взаимопроникающей полимерной сетки при учете области термодинамической совместимости реакционноспособных олигомеров.

### Литература

1. Патент 2046814 РФ, МКИ С 09 К 3/10. Герметизирующая композиция.





**Физико-химические характеристики волокнистого полуфабриката  
низкотемпературной обработки древесины лиственных пород  
Крутиков А.С., Демьянцева Е.Ю., Дубовый В.К.**

*Студент 4 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики, институт технологии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [andr.crutikoff@yandex.ru](mailto:andr.crutikoff@yandex.ru)*

В соответствии со «Стратегией развития лесного комплекса до 2030 года» одной из главных целей — рациональное использование древесины [1]. В настоящее время одной из проблем лесоперерабатывающего комплекса (ЛПК) является наличие древесных отходов и неликвидной древесины, которые должны быть утилизированы. Одним из возможных способов утилизации отходов — возможность производства твердого формованного топлива (пеллеты, брикеты и др.). Однако из-за сложной логистики не все предприятия ЛПК могут использовать данный способ. Альтернативным решением данной проблемы может быть создание малотоннажных цехов по переработке древесных отходов и неликвидной древесины в химико-термомеханическую массу экструзионным способом [2]. Данное производство характеризуется высокой рентабельностью, компактностью, отсутствием дурнопахнущих отходов и не требует большого количества чистой воды [3]. Свойства продукта, полученного по данной технологии, изучены недостаточно, поэтому целью исследования является изучение основных физико-химических характеристик химико-термомеханической массы, полученной при низкой температурной обработке древесины осины, и отработанного щелока, являющегося побочным продуктом переработки.

В соответствии с данной технологией осуществлялась обработка неликвидной щепы осины раствором гидроксида натрия при температуре (70–90 °С) и нормальном атмосферном давлении [2]. В результате проведенного экспериментального исследования были определены следующие характеристики волокнистого полуфабриката: показатель Каппа — в пределах 70–75 ед.; содержание смол и жиров — в пределах 0.37–0.42 %; медное число — в пределах 0.100–0.105 г меди/100 г полуфабриката. Микроскопическое исследование волокон показало, что данный продукт относится к химико-термомеханической массе. С такими физико-химическими характеристиками полуфабрикат может быть использован в бумажных композициях упаковки и картона, дальнейшей отбелики и химической переработки.

Исследование отработанного щелока показало незначительную концентрацию сухих и органических веществ, в том числе лигнина, поэтому утилизация данного раствора по общепринятой схеме нецелесообразна.

### **Литература**

1. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года: Распоряжение Правительства РФ от 11 февраля 2021 г. №312-р. М., 2021.- 77 с.
2. Ковернинский И.Н., Дубовый В.К., Прокопенко К.Д. Исследование экструзивной химико-термомеханической массы // Химия растительного сырья.-2022.-№1.- С. 319–324.
3. Ковернинский И.Н., Прокопенко К.Д. Перспективные малотоннажные заводы переработки балансов и отходов лесопиления в высокорентабельную химико-термомеханическую массу для бумаги и картона // Лесной комплекс. 2019. №2(36). С. 64–69.



## Проводящие эластомерные композиты на основе силиконов и углеродных наночастиц

Кубинская Д.Я.<sup>1</sup>, Хмельницкая А.Г.<sup>2</sup>, Шиховцева И.С.<sup>2,3</sup>, Калинина А.А.<sup>2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, лаборатория элементоорганических полимеров, Москва, Россия

<sup>3</sup>РТУ МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: [daryana.kubinskaya@gmail.com](mailto:daryana.kubinskaya@gmail.com)

С развитием робототехники и медицинских технологий возрастает потребность в новых типах сенсоров, датчиков и приводов. К подобным устройствам предъявляется ряд требований: они должны быть гибкими и прочными, обладать малым весом и размерами. Существует несколько механизмов действия подобных устройств, таких как пневматические, ионно-полимерные, пьезоэлектрические устройства, отвечающие требованиям в разной степени [1], но особенный интерес представляют гибкие электроды на основе диэлектрических эластомеров. Устройства на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и углеродных нанотрубок (УНТ) наиболее перспективны в качестве датчиков движения [2] или искусственных мышц [3].

Существует несколько методов получения композитов из ПДМС и УНТ, среди которых особый интерес представляют методы напыления и метод drop casting (полива). Преимуществами этих методов являются простота реализации и относительная дешевизна оборудования, что отличает их от прочих методов получения проводящих материалов. Однако необходимо учитывать склонность нанотрубок к агрегации из-за высокой поверхностной энергии, что накладывает ограничения на выбор метода получения подобных материалов.

Целью нашей работы было получение проводящих эластомерных композитов на основе ПДМС и МУНТ методом напыления и методом drop casting, а также исследование их механических и электрических свойств.

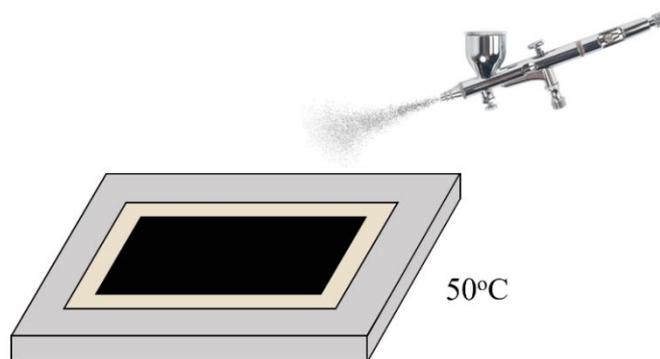


Рис.1. Схема получения композита методом напыления

В докладе будут представлены результаты исследования механических и проводящих свойств, влияние состава и способа получения композитов на свойства материала.

### Литература

1. Seyed M. Mirvakili, Ian W. Hunter. Artificial Muscles: Mechanisms, Applications, and Challenges // Adv. Mater. 2018. Vol. 30(6), P. 1704407.
2. Yamada, T., Hayamizu, Y., Yamamoto, Y. et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection // Nat. Nanotech. 2011. Vol. 6, P. 296-301.
3. Dong Kyun Seo et al. Twistable and bendable actuator: a CNT/polymer sandwich structure driven by thermal gradient // Nanotechnology. 2012. Vol. 23, P. 075501.

## Синтез и полимеризация фталонитрильных мономеров с P-N мостиками

*Кучевская М.Е., Морозов О.С.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [m.kuchevskaya@mail.ru](mailto:m.kuchevskaya@mail.ru)*

Смолы, компоненты которых содержат фталонитрильные группы, могут быть использованы в качестве термореактивной матрицы для полимерных композиционных материалов (ПКМ). При полимеризации цианогрупп, образуются термостойкие гетероароматические структуры, такие как триазин, фталоцианин, изоиндолин. Фталонитрильные смолы характеризуются высокой температурой стеклования, отличными механическими свойствами, крайне высокой термостойкостью. Существенным минусом является высокая температура плавления мономеров, что значительно сужает технологическое окно смолы и ограничивает методы формования ПКМ.

Расплавы фталонитрильных смол, компонент которых содержит фосфатный мостик, обладают относительно низкой вязкостью при температуре уже 130 °С, что позволяет применять различные методы формования ПКМ: пропитку под давлением, вакуумную инфузию и др [1,2]. Однако, связь P-O подвержена гидролизу [3], на основании литературных данных было сделано предположение, что замена связи P-O на P-N обеспечит мономерам гидролитическую устойчивость.

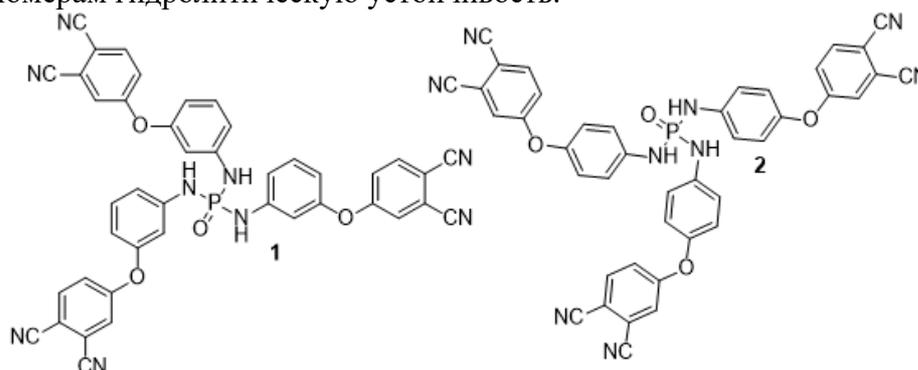


Рис. 2. Структурные формулы мономеров

В данной работе были получены составы связующих на основе три(3-(3,4-дицианофенокси)фенил) фосфорамид и три(4-(3,4-дицианофенокси)фенил) фосфорамид (Рис. 1), изучены их свойства методом ДСК и получены реологические свойства.

Из данных составов были изготовлены образцы пластиков и методом ДМА определены температуры стеклования отвержденных и постотвержденных полимеров (при 350 °С и 375 °С).

Методом прессования были получены ПКМ на углеродной ткани и изучены их механические свойства.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00449).*

### Литература

1. Bulgakov B. [и др.]. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process // *Journal of Composite Materials*. 2017. № 30 (51). С. 4157–4164.
2. Yakovlev M. [и др.]. Easy processable tris-phthalonitrile based resins and carbon fabric reinforced composites fabricated by vacuum infusion // *Materials Today Communications*. 2022. № 33. С. 104738.
3. Belsky K. S. [и др.]. Hydrolysis rate constants and activation parameters for phosphate- and phosphonate-bridged phthalonitrile monomers under acid, neutral and alkali conditions // *Data in Brief*. 2017. (13). С. 10–17.

**Синтез и свойства трикальцийфосфатов, допированных катионами железа и никеля****Лебедев В.Н.<sup>1</sup>, Нагайцев А.И.<sup>2</sup>**

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Пуцинский государственный естественно-научный институт, Пуцино, РоссияEmail: [vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru](mailto:vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru)

Керамика из трикальцийфосфата (ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) используется в медицине, в частности, в остеопластической хирургии, благодаря её химическому подобию минеральной составляющей костной ткани. Ионы кальция в структуре ТКФ могут быть замещены на катионы других металлов – натрия, калия, стронция, бария, катионы 3d-элементов. Внедрение других катионов в ТКФ позволяет модифицировать свойства последнего [1]. Замещенные никелем ТКФ характеризуются антибактериальной активностью по отношению к грамм-отрицательным бактериям *E. Coli* и *P. Aeruginosa* и грамм-положительным — *S. aureus*, *E. Faecalis* и грибам *C. albicans*, *C. Tropicalis*. Ионы железа  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  улучшают остеогенные свойства керамики [2].

Целью данного исследования являлось изучение влияния замещений ионов кальция на катионы М (где М - железо, кобальт, никель) и выявление влияния такого замещения состав и структуру катион-замещенных ТКФ (М-ТКФ), а также на физико-химические и биологические свойства последних.

М-ТКФ синтезировали методами осаждения из водных растворов солей с последующей кальцинацией [1] и твердофазным методом. Фазовый состав определяли на дифрактометре Rigaku Smart Lab. ИК спектры поглощения регистрировали с помощью ИК спектрометра FS M 1201. Антибактериальную активность М-ТКФ изучали на госпитальных штаммах *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Штамм *E. coli* ATCC25922 в контроле, а также с образцом  $0.29\text{Fe(III)}$  и  $0.29\text{Ni}^{2+}$  не показал значимого падения уровня КОЕ через 24 ч инкубирования. С образцом  $0.29\text{Fe}^{2+}$  показано падение численности КОЕ на два порядка. Штамм *E. coli* с образцом  $\text{Ca}_{9.5}\text{Ni}(\text{PO}_4)_7$  показал падение численности КОЕ до нуля, тогда как с образцом  $\text{Ca}_{9.5}\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  численность КОЕ уменьшилось на порядок.

Штамм *S. aureus* ATCC25923 через 24 ч инкубирования в контроле не показал значимое изменение уровня КОЕ. С образцом  $0.29\text{Fe(III)}$  показано значимое падение уровня КОЕ на 3 порядка, а с образцами  $0.29\text{Fe}^{2+}$  и  $0.29\text{Ni}$  — до нуля. С образцом  $\text{Ca}_{9.5}\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  показано падение численности КОЕ 3 порядка, а с образцом  $\text{Ca}_{9.5}\text{Ni}(\text{PO}_4)_7$  — до нуля.

*In vitro* исследования ТКФ, допированных ионами железа или никеля выявили отсутствие цитотоксичности данных материалов

Таким образом, ТКФ, допированные ионами железа или никеля, являются биосовместимыми и перспективны для получения из них медицинских материалов.

**Литература**

1. Fadeeva, I. V., Deyneko, D. V., Barbaro, K., Davydova, G. A., Sadovnikova, M. A., Murzakhanov, F. F., ... & Rau, J. V. (2022). Influence of synthesis conditions on gadolinium-substituted tricalcium phosphate ceramics and its physicochemical, biological, and antibacterial properties. *Nanomaterials*, 12(5), 852.
2. Alsubhe, E., Anastasiou, A. D., Mehrabi, M., Hassanpour, A., Giannoudis, P., & Jha, A. (2020). Analysis of the osteogenic and mechanical characteristics of iron ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )-doped  $\beta$  calcium pyrophosphate. *Materials Science and Engineering: C*, 115, 111053.



## Глубокие эвтектические растворители для лазерно-индуцированного осаждения функциональных материалов на основе меди

Левшакова А.С., Хайруллина Е.М., Тумкин И.И., Маньшина А.А.

Аспирант, 3 курс аспирантуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [sashkeens@gmail.com](mailto:sashkeens@gmail.com)

Важной задачей современной науки является разработка новых способов металлизации диэлектрических поверхностей [1]. Обычно для этих целей используются литографические методы синтеза. Однако, так как литография является многостадийным и неэкологичным процессом, то интерес исследователей привлекают простые одностадийные методы, в т. ч. методы прямой лазерной печати [2].

Одним из таких методов является метод лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора (LCLD) — один из эффективных методов металлизации поверхности диэлектриков и полупроводников различного типа. При LCLD в локальном объеме раствора в фокусе лазерного луча происходит реакция восстановления металла, которая приводит к осаждению металлических нано- и микроструктур на подложке, что позволяет эффективно получать заданные металлические, однако скорость осаждения металлов данным методом из водных растворов очень низкая, она составляет примерно 0,01 мм в секунду. В связи с этим в работе [3] было предложено использовать растворы глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), что позволило увеличить скорость процесса более, чем на два порядка. ГЭРы представляют собой эвтектическую смесь донора протонов (органические кислоты и сахара) и акцептора протонов (холин хлорид). В качестве источника металла выступает соль соответствующего металла.

В данной работе была выполнена оптимизация физико-химических факторов, влияющих на процесс формирования микропаттернов меди. Было показано, что медные микропаттерны могут быть изготовлены с использованием систем ГЭР на основе холин хлорида, хлорида или ацетата меди, лимонной или винной кислоты, а также было показано, что синтезированные микропаттерны демонстрируют перспективные электрокаталитические характеристики для бесферментного определения глюкозы.

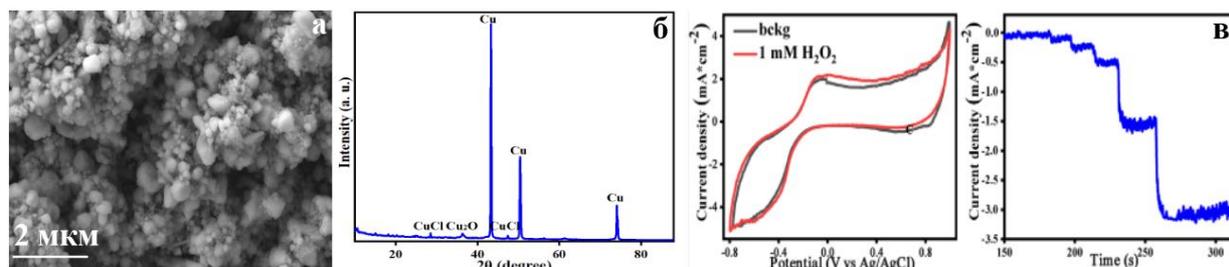


Рис. 1. а) СЭМ-изображения медных структур; б) РФА медных структур; в) результаты электрохимических исследований медных структур методами ЦВА и амперометрии

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-79-10075. Автор благодарит ресурсные центры СПбГУ «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

### Литература

1. Zhang, J. et al. Laser-Induced Selective Metallization on Polymer Substrates Using Organocopper for Portable Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 2019.
2. Koritsoglou, O. et al. Copper micro-electrode fabrication using laser printing and laser sintering processes for on-chip antennas on flexible integrated circuits. *Opt. Mater. Express* 9, 2019.
3. Shishov, A., Gordeychuk, D., Logunov, L. & Tumkin, I. High rate laser deposition of conductive copper microstructures from deep eutectic solvents. *Chem. Commun.* 55, 2019.

**Синтез и полимеризация силоксансодержащих норборненов****Лежнин П.П.<sup>1,2</sup>, Гусева М.А.<sup>2</sup>**

Студент, 1 курса магистратуры

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,  
факультет химической технологии, Москва, Россия<sup>2</sup>ИНХС РАН, Лаборатория «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений», Москва, РоссияE-mail: [lezhnin.petr@ips.ac.ru](mailto:lezhnin.petr@ips.ac.ru)

Изучение газотранспортных свойств полинорборненов показало, что введение гибких Si–O–Si–заместителей в боковые цепи приводит к увеличению селективности разделения углеводородов, контролируемой растворимостью [1]. Поэтому интересным представлялось разработать простой одностадийный синтез кремнийсодержащих норборненов с различным количеством силоксановых фрагментов в боковом заместителе (Рисунок 1) с целью получения и систематического изучения газотранспортных характеристик полимеров на их основе [2].

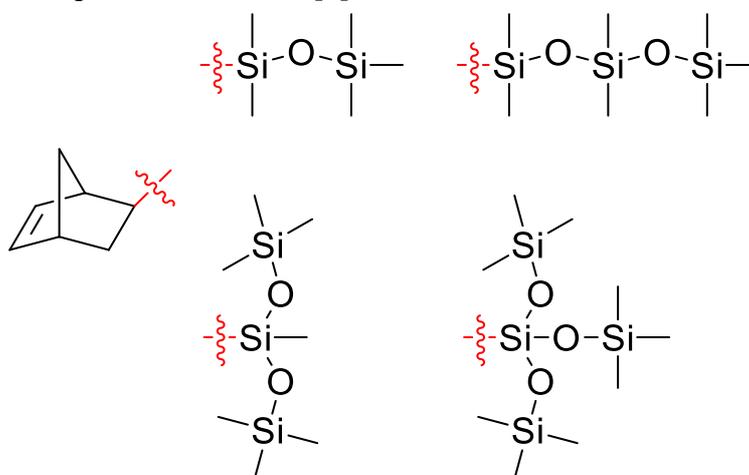


Рис. 1.

В результате проведенных исследований удалось показать, что ориентация заместителя в норборненовом звене влияет как на полимеризационную активность норборненов, так и на газоразделительные свойства таких полимеров [3]. В докладе будут представлены результаты исследования полимеризаций экзо-силоксансодержащих норборненов, а также газотранспортные характеристики полученных в результате полимеров.

**Литература**

1. Bermeshev M. V., Finkelshtein E. Sh., et. al. // *Macromolecules* 2011, Vol. 44, P. 6637-6640.
2. Guseva M. A., Alentiev D. A., et. al. // *RSC Adv.* 2019, Vol. 9, P. 33029-33037.
3. Guseva M. A., Alentiev D. A., et. al. // *J. Membr. Sci.* 2021, Vol. 638, P. 119656-119671.

**Тест-система на основе структурированных омнифобных поверхностей****Лукьянов И.М., Карцев Д.Д., Прилепский А.Ю.***Студент, 2 курс магистратуры**Университет ИТМО, Международный научный центр SCAMT,**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [lukyanov@scamt-itmo.ru](mailto:lukyanov@scamt-itmo.ru)*

DMA (droplet microarray) – один из современных методов миниатюризации лабораторных тестов. В его основе лежит создание DMA платформы, представляющей собой паттерн смачивания на поверхности субстрата [3]. Эксперименты проводятся в микрообъёмах жидкости, разделённых барьером смачивания. Данный подход предполагает значительное сокращение затрат реагентов и времени, а также возможность масштабирования эксперимента [2].

Настоящая работа посвящена разработке автоматической тест-системы для фотокolorиметрического анализа, на основе подхода DMA. Тест-система имеет три составляющие: платформа для размещения микрообъёмов (А), диспенсер жидкостей (В) и устройство для сканирования и обработки результатов (С). Новизна данной работы заключается в применении омнифобно-омнифильных паттернов смачивания, а также метода автоматизированного анализа результатов. Для валидации разработанная система была применена в тесте Бредфорда на общий белок [1].



Рис. 1. А Чип с нанесенным БСА и реактивом Бредфорда; В Диспенсер I-Dot; С Система анализа: сканнер высокого разрешения и алгоритм обработки данных

Для проведения теста были взяты раствор бычьего сывороточного альбумина (БСА) в концентрации 62.5 мкг/мл и реактив Бредфорда 5х. Концентрация БСА увеличивалась с каждым рядом на 320 нл начиная от 0 нл. Объем реактива Бредфорда в каждой капле неизменен – 1 мкл. При этом объём каждой капли равен 5 мкл. Сканнер высокого разрешения применялся для получения цифровой копии массива экспериментов. Далее, изображения анализировались с помощью алгоритма, который строит градуировочный график согласно закону Бугера – Ламберта – Бера (Рис.1 С). Положительные результаты исследования позволяют предположить возможность в дальнейшем проводить другие фотокolorиметрические тесты с применением разработанной тест-системы.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0008 в рамках национального проекта «наука и университеты»*

**Литература**

1. Bradford, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding / M. M. Bradford // Analytical Biochemistry. — 1976. — № 72. — С. 248-254.
2. Schilling, M. P. Grid Screener: A Tool for Automated High-Throughput Screening on Biochemical and Biological Analysis Platforms / M. P. Schilling, S. Schmelzer.: IEEE Access, 2021. – 27 - 38 с.
3. Zhang, K. Transparent Omniphobic Coating with Glass-Like Wear Resistance and Polymer-Like Bendability / K. Zhang, S. Huang. – Ontario : Angewandte Chemie, 2019. – 4 - 9 с.

## Полинорборнены с объёмными карбоциклическими заместителями: синтез и диэлектрические свойства

Лунин А.О.<sup>1,2</sup>, Зоткин М.А.<sup>1</sup>, Возняк А.И.<sup>1</sup>,  
Лунев И.В.<sup>3</sup>, Аленьтьев Д.А.<sup>1</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва,

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва,

<sup>3</sup>Казанский Федеральный университет, Институт Физики, Казань

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

Современная микроэлектроника нуждается в новых изоляционных материалах, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью, благодаря которым можно максимально увеличить возможное число электронных компонентов в единице объема, при этом минимизировать вероятность появления «паразитной» емкости [1]. Полимерные диэлектрики, в частности полинорборнены с объёмными группами, являются перспективными изоляционными материалами ввиду большой доли свободного объема и отсутствия полярных групп [2].

На текущий момент выявление взаимосвязей «строение-свойства» полимера многократно ускоряет процесс получения материалов с требуемыми характеристиками путем направленного синтеза. В настоящее время макромолекулярный дизайн направлен на разработку полимерных диэлектриков с высокой долей свободного объема, которой можно достичь либо введением объёмных заместителей в боковые цепи полимера, либо увеличением жесткости его основной цепи.

Ранее было показано [3,4], что полинорборнены, содержащие линейные и циклические углеводородные группы в боковых заместителях обладают высокой долей свободного объема (вплоть до FFV = 23 %), высокой термостойкостью ( $T_{\text{разл.}} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а также являются оптически прозрачными. Благодаря возможности синтеза данных мономеров по реакции Дильса-Альдера из доступного сырья (антрацен, дициклопентадиен и др.), а также их полимеризации по различным механизмам (аддитивный, метатезисный), полученные полимеры можно рассматривать как перспективные диэлектрики (Рис. 1).

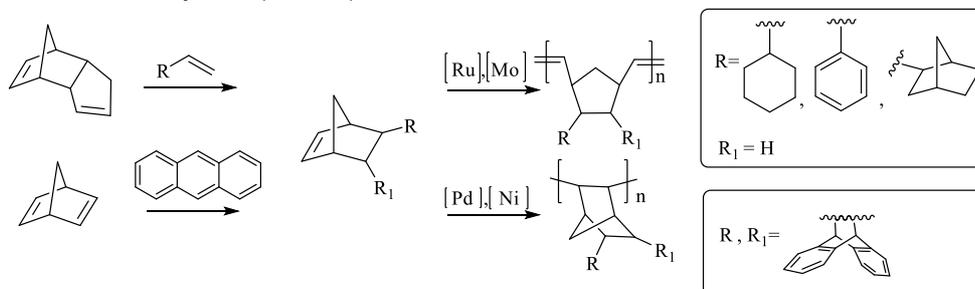


Рис. 1. Пример синтеза и полимеризации норборненов с объёмными карбоциклическими заместителями в боковой цепи

В данной работе были изучены диэлектрические свойства полинорборненов с различными карбоциклическими заместителями и строением основной цепи. Результаты данных исследований могут способствовать разработке стратегии макромолекулярного дизайна полимерных диэлектриков.

Исследование диэлектрических свойств выполнено при поддержке гранта Президента РФ № МК-983.2022.1.3. Синтез мономеров и полимеров выполнен при поддержке гранта РНФ № 22-79-10054.

### Литература

1. Zhao X.-Y. et al. Polym. Int. 2010. Vol. 59(5). P. 597-606.
2. Karpov G.O. et al. Polymer. 2020. Vol. 203. P. 122759.
3. Wozniak A.I. et al. J. Membr. Sci. 2022. Vol 641. P.119848.
4. Zotkin M.A. et al. Polymer. 2023. (in press)

**Синтез и изучение наночастиц силикатов эссенциальных макро- и микроэлементов***Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Тараванов М.А., Леонтьев П.С.**Студент, 4 курс бакалавриата**Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия**E-mail: [ogoniok2015@mail.ru](mailto:ogoniok2015@mail.ru)*

Наночастицы эссенциальных макро- и микроэлементов находят свое применение в различных отраслях промышленности: медицина, парфюмерия и др. Это обусловлено их физико-химическими свойствами, биологической ценностью и необходимостью для роста и развития живых организмов [1]. Ввиду перспективного применения материала, целью данной работы стали синтез и характеристика наночастиц силикатов эссенциальных макро- и микроэлементов.

Силикатные наночастицы получали методом химического осаждения в водной среде при комнатной температуре, где осадителем выступал метасиликат натрия [1]. В ходе синтеза получали наночастицы силикатов *Ca, Zn, Mg, Co, Cu, Mn* и *Fe*.

На первом этапе определяли оптимальный металлсодержащий прекурсор. Образцы исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH*. Анализ полученных данных показал, что оптимальными прекурсорами для железа является – хлорид железа, для магния – нитрат магния, а для остальных элементов, соответствующие им ацетаты металлов. Определив оптимальные прекурсоры, получили наночастицы силикатов эссенциальных макро- и микроэлементов, стабилизированные незаменимыми аминокислотами. Далее исследовали влияние вида аминокислоты на размер, структуру и физико-химические свойства наночастиц силикатов металлов. На первом этапе изучали размер образцов методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе *Tecnaï G2 30F STWIN STEM*. Анализ полученных данных показал, что структура силикатов металлов представлена крупными скоплениями из высокодисперсных частиц размер которых составляет от 5 до 12 нм. Также, полученные образцы исследовали с помощью динамического рассеяния света на приборе *Photocor Complex*. Анализ полученных гистограмм показал, что во всех образцах наблюдается мономодальное распределение с диапазоном размеров агрегатов от 720 до 5500 нм. Также установлено, что размеры частиц, согласно гистограммам, соответствует размерам скоплений, состоящих из силикатных наночастиц с размерами от 3 до 20 нм. Данный факт подтверждается результатами ПЭМ-микроскопии. Фазовый состав силикатных наночастиц исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре *Empyrean* серии 2. Результаты показали, что на всех дифрактограммах наблюдаются широкие низкоинтенсивные полосы. Это обусловлено аморфизацией структуры полученных образцов, которые находятся в наноразмерном состоянии. Далее изучали температурные превращения образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термogrавиметрии. Анализ полученных данных показал, что добавление стабилизатора оказывает значительное влияние на экзотермические и эндотермические переходы, происходящие при повышении температуры. Для изучения колебаний связей функциональных групп образцов, их исследовали с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ-1201 с преобразованием Фурье. В результате анализа ИК-спектров установлено, что взаимодействие стабилизатора с поверхностью частицы силиката металла происходит при связывании кремния с аминогруппами в молекулах незаменимых аминокислот.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).*

**Литература**

1. Blinova A. A. et al. Synthesis and Characterization of Calcium Silicate Nanoparticles Stabilized with Amino Acids // *Micromachines*. 2023. V. 14. N. 2. P. 245.





## Переработка металлургических пылей производства латуни методами выщелачивания и электролиза

Максимов И.С., Яворский А.Р.

Студент, 2 курс магистратуры

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

факультет ТНВуВМ, Москва, Россия

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

В современной металлургии для извлечения меди из растворов всё большее распространение получает метод "жидкостная экстракция - электролиз" (SX-EW) [1,2].

Целью работы является разработка схемы переработки шлака и определение технологических параметров процессов извлечения меди и цинка методами жидкостной экстракции и электролиза.

В проведенных исследованиях был изучен состав отходов, а также установлено оптимальное время, и концентрация кислоты для выщелачивания латунной пыли. Состав отхода был получен методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и имеет следующий вид (ат. %: Cu – 15.507, Zn – 83.810, Fe – 0.683). Установлено, что после растворения латунной пыли в 0.5 М растворе серной кислоты образуется раствор, содержащий около 1.5 г/л меди и 40 г/л цинка (Рис. 1).

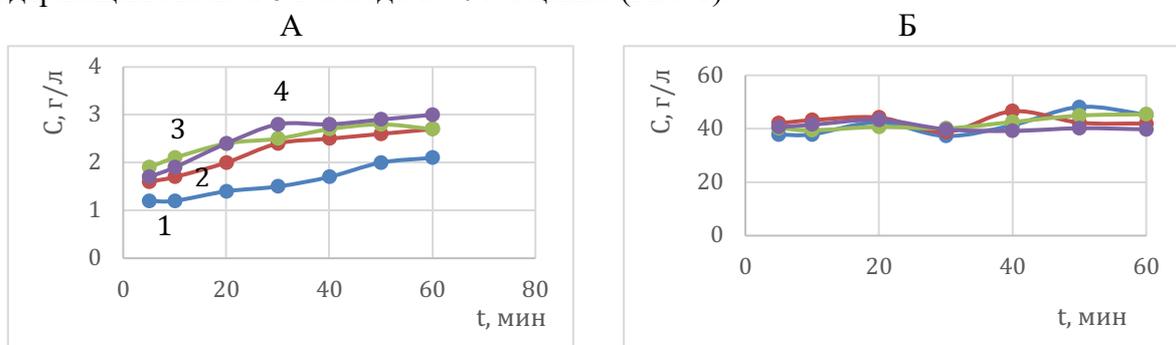


Рис.1. Эффективность выщелачивания меди (А) и цинка (Б) в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различной концентрацией: 1 – 0.5 М; 2 – 1 М; 3 – 1.5 М; 4 – 2 М

Установлены оптимальные условия для электроосаждения меди и цинка из сернокислых растворов на медном электроде (0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Рис. 2).

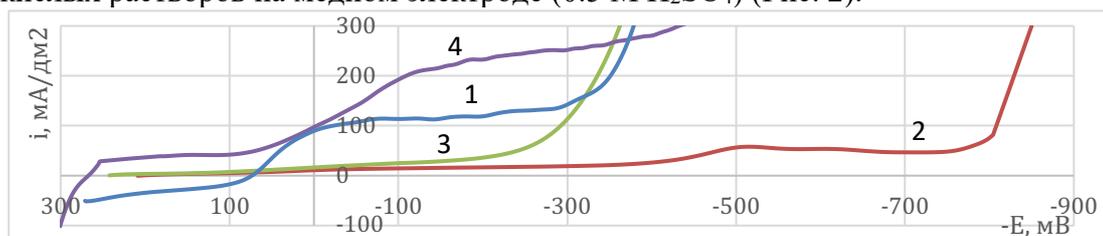


Рис.2. Поляризационные кривые выделения меди и цинка их модельных растворов: 1 –выделение меди; 2 – выделение цинка; 3 – выделение водорода; 4 – совместное выделение меди и цинка

Таким образом, после электролиза раствор должен содержать не менее 1,5 моль/л серной кислоты и порядка 30–40 г/л цинка.

Научный руководитель: Бродский В.А.

### Литература

1. Kondratieva E.S., Gubin A.F., Brodsky V.A., Kolesnikov V.A., Zhurinov M., Bayeshov A., Brodskiy A.R. Electrolysis of copper form stripping solutions for etching printed circuit boards // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. 2019. № 5(437). pp. 6-14.
2. Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. – Pergamon, 2002. – 434 p.



**Прививка поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида на волокна****Мальцева И.Е.<sup>1</sup>, Мальцев А.А.<sup>1</sup>, Мисин В.М.<sup>1</sup>, Тамеев А.Р.<sup>2</sup>***Младший научный сотрудник.*<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**E-mail: [irine4593berd@mail.ru](mailto:irine4593berd@mail.ru)*

Для придания новых эксплуатационных характеристик волокнистым материалам используются разнообразные модифицирующие вещества и методы. Например, на поверхность волокон различных типов прививают мономеры с помощью электронного пучка, плазменных процессов,  $\gamma$ -облучения [1-3] или химическими методами [4].

Нами впервые с помощью излучения  $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$  осуществлена прививка поликатионита поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (полиДМДААХ) на арамид, полиакрилонитрил, вискозу, углеродную ткань, с которых предварительно удаляли аппретирующие добавки.  $\gamma$ -Излучением на волокнистых материалах предварительно генерировали радикалы, инициирующие радикальный процесс прививки ДМДААХ на эти материалы. Модификацию волокнистых материалов проводили двумя способами: методом прямой прививки и методом пост-эффекта. В различных опытах изменяли условия облучения: доза – 1 или 5 Мрад/ч, время – 1, 2, 5 или 10 часов. Модифицируемые волокна отмывали дистиллированной водой. В результате были синтезированы модифицированные волокна, имеющие на поверхности полиДМДААХ.

Прививка полиэлектролита полиДМДААХ к поверхностям модифицированных волокон обеспечила возникновение хемосорбционных свойств у этих волокон за счёт появления ионной пары  $\text{N}^+\text{Cl}^-$ , поэтому была определена полная статическая обменная емкость волокон (СОЭ) [5]. Невысокие величины СОЭ 0.0045–0.038 мэкв/г объясняются деградационная передача цепи на мономер, в результате которой количество и длина прививаемых звеньев мономера снижается, а также высокой реакционной способностью ДМДААХ, приводящей к преимущественному образованию гомополимера.

Электросопротивление исходных и модифицированных волокон было измерено на экспериментальной установке ИФХЭ РАН. Величины R уменьшились более значительно для привитых волокон арамида вследствие его большей гидрофобности (таблица).

Таблица 1. Значение электросопротивления исходных и конечных образцов волокон

Волокно	Тип образца	Электросопротивление, R Ом	
		Исходный образец	Привитый образец
Арамид	пост-эффект	$5 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{12}$
	прямая прививка		$0.5 \cdot 10^{12}$
Вискоза	пост-эффект	$13 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{12}$
	прямая прививка		$2.5 \cdot 10^{12}$

**Литература**

1. Shohbuke E., Kobayashi Y., Okubayashi S. Improving the hydrophobicity/oleophobicity of polyethylene terephthalate fibrous materials using electron beam-induced graft polymerization with 2-(perfluorohexyl)ethyl acrylate monomer and alkyl acrylate monomer // J. Appl. Polym. Sci. 2022, Vol. 139. e52717.
2. Cornelius C., McCord M, Hauser P. Atmospheric Pressure Plasma Grafting of a Vinyl-Quaternary Compound to Nonwoven Polypropylene and Cotton // JEFF. 2018. Vol. 13. P. 45-58.
3. Barsbay M., Güven O. RAFT mediated grafting of poly(acrylic acid) from polyethylene /polypropylene nonwoven fabric via preirradiation // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 4838-4848.
4. Bessa P.S., Oliveira F.R. Dyeing of Meta-Aramid Fibres Previously Functionalized with Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) // KEM 2019. Vol. 812. P. 107-113.
5. Абдулхакова З.З., Зверев О.М. Определение сорбционных свойств ионообменных волокон // Вестник МГПУ. Серия: естественные науки. 2013.Т. 1. С. 31-39.



## Применение фталонитрильных связующих для изготовления термостойких сотовых конструкций

Манченко В.А., Кепман А.В.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: [c7h6o@yandex.ru](mailto:c7h6o@yandex.ru)

Сотовые наполнители представляют собой пространственную структуру, состоящую из множества шестигранных или иной формы ячеек. Благодаря высоким удельным характеристикам сотовые наполнители позволяют значительно снизить массу многослойной конструкции при сохранении высоких прочностных показателей.

Сотовые конструкции успешно применяются в аэрокосмической отрасли, где вес изделий и их надежность имеет критическое значение. В двигателях применяются высокотемпературные сотовые наполнители в качестве звукопоглощающих панелей, пожаробезопасных перегородок.

Наиболее распространенный метод изготовления сотовых конструкций — метод растяжения, представленный на рис. 1.

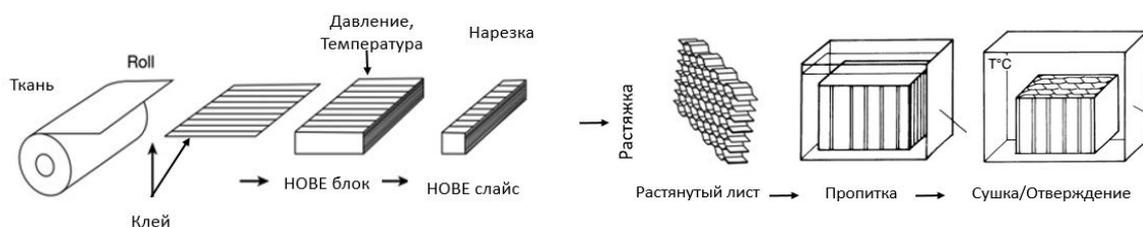


Рис. 2. Изготовление сотового наполнителя методом растяжения

Как правило для изготовления высокотемпературных сотовых конструкций, эксплуатирующихся при температурах 250–350 °С, в качестве армирующего наполнителя используются стеклоткани, а в качестве матрицы - полиимидные связующие, такие как PMR-15, СП-97С. Однако существенным недостатком полиимидных связующих является низкая технологичность, высокое газовыделение при полимеризации в процессе поликонденсации. В ходе отверждения матрица может потерять по массе вплоть до 20 %, что в свою очередь приводит к высокому содержанию пор, короблению сотовой конструкции, и снижению ее физико-механических свойств.

Фталонитрильные связующие в ходе полимеризации образуют трехмерную сшивку, не выделяя газообразных веществ, и обладают температурой стеклования свыше 400 °С.

В ходе работы для изготовления сотовых наполнителей использовалась стеклоткань Т-10-14, клей БФ-2 и фталонитрильное связующее, ранее полученное в нашей лаборатории [1]. Изготовлены НОВЕ слайсы, проведена растяжка заготовок и исследована возможность пропитки сотовых заготовок в связующем PNN и в растворе с различной концентрацией связующего.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011590086-0 Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Литература

1. Poliakova D. et al. Fast-Processable Non-Flammable Phthalonitrile-Modified Novolac/Carbon and Glass Fiber Composites // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, № 22. P. 4975.

**Синтез поликристаллических материалов системы 122 методом механоактивации****Медведев А.С.<sup>1,2</sup>, Власенко В.А.<sup>1</sup>, Перваков К.С.<sup>1</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, кафедры химии и технологии кристаллов, Москва, Россия**E-mail: [a.medvedev@lebedev.ru](mailto:a.medvedev@lebedev.ru)*

В данной работе мы синтезировали железосодержащие сверхпроводники состава  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , допированные электронами или дырками, а также топологически нетривиальные материалы состава  $\text{EuM}_2\text{As}_2$ , где М — Fe, Zn, Cd и Ge. Высокое давление паров мышьяка при высоких температурах не позволяет провести синтез поликристаллических материалов из раствора-расплава в тигле напрямую из элементов, следовательно, необходимо предварительно химически связать мышьяк с другими элементами, входящими в состав получаемого продукта, что предполагает синтез нескольких прекурсоров и большие затраты времени и электроэнергии.

Методика получения указанных выше материалов включает в себя три стадии: загрузка компонента в размольную чашу и синтез методом механоактивации в течение трех циклов по пять минут, прессование полученных порошков в таблетки, отжиг таблеток в ампуле или в металлическом контейнере в течении часа для восстановления дальнего порядка. Исследование условий синтеза и отжига сверхпроводника  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  с различными элементами представлено в работе [1].

Данная методика была также использована для получения однофазных поликристаллических материалов состава  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuZn}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuGe}_2\text{As}_2$ .

Фазовый состав подтвержден методом порошковой рентгеновской дифракцией (рис. 1).

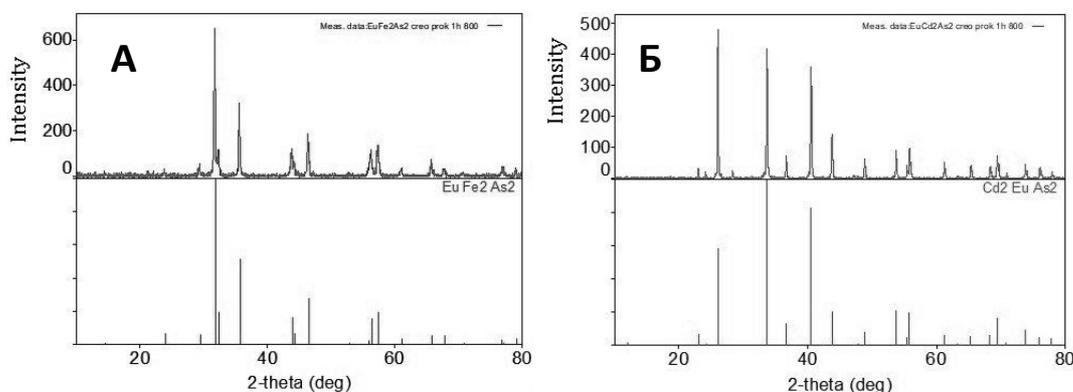


Рис. 1. Дифрактограммы соединений  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  (А) и  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  (Б) после прокаливания.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-52-12043, с использованием оборудования ЦКП ФИАН.*

**Литература**

1. Vlasenko, V.A.; Degtyarenko, A.Y.; Shilov, A.I.; Tsvetkov, A.Y.; Kulikova, L.F.; Medvedev, A.S.; Pervakov, K.S. Phase Formation of Iron-Based Superconductors during Mechanical Alloying. // *Materials* 2022, 15, 8438.

## Синтез слабо агломерированных кристаллических частиц $Gd_2O_3:Er^{3+}, Tm^{3+}, Nd^{3+}$ и исследование люминесцентных свойств

Медведев В.А., Мамонова Д.В., Маньшина А.А., Колесников И.Е.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [medvedevvassily00@gmail.com](mailto:medvedevvassily00@gmail.com)

В настоящее время материалы, обладающие люминесцентными свойствами, представляют большой интерес в области визуализации биологических клеток, а также в качестве оптических датчиков, средств доставки лекарств и др. Среди всего разнообразия таких структур выделяются оксиды металлов, легированные набором редкоземельных ионов, обеспечивающих их люминесценцию. Эти материалы за счёт стабильности физических и химических свойств в широком температурном диапазоне могут эффективно использоваться в различных областях и задачах. Уникальные оптические свойства, получаемые за счёт комбинации различных активных ионов в структуре, обуславливают высокий потенциал этих материалов в качестве диодов, в защитной маркировке или бесконтактной люминесцентной термометрии.

Существует большое количество методов получения оксидных частиц, содержащих активные центры. Среди всего разнообразия выделяется метод Печини, позволяющий получать нанокристаллические частицы оксидов металлов. В рамках данной работы были рассмотрены различные модификации этого метода, заключающиеся в добавлении термически разлагаемых до газообразных продуктов солей. Их наличие в системе приводит к уменьшению агломерации получаемых наночастиц.

В данной работе порошки  $Gd_2O_3$ , легированные ионами  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ , были синтезированы с использованием стандартного и модифицированного метода Печини [1]. Получены и проанализированы результаты рентгеноструктурного анализа (РФА), морфологии (СЭМ) и люминесцентной спектроскопии.

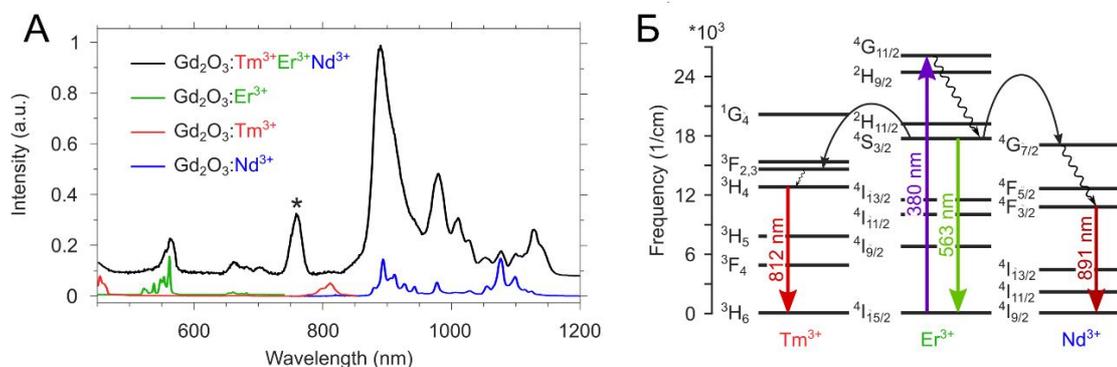


Рис. 1. А Спектры излучения образца, легированного тремя типами ионов (черный) и спектры частиц, легированных отдельными ионами (цветные); Б Схема переноса энергии в образце  $Gd_2O_3:Tm^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+}$  при длине волны возбуждения 380 нм.

Авторы благодарны Ресурсным Центрам ОЛМИВ, РДМИ и МРЦ-НТ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Исследование выполнено в рамках гранта РФФ №21-79-10018.

### Литература

1. Shubina I. M., Kolesnikov I.E., Olshin P.K., Likholetova M.V., Mikhailov M.D., Manshina A.A., Mamonova D.V. Multifunctional  $Gd_2O_3:Tm^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+}$  particles with luminescent and magnetic properties // *Ceramics International*, 2022. Vol. 11, Т. 48.

## Получение Со-содержащих композитов на основе аморфного SiO<sub>2</sub>

Медянкина И.С., Пасечник Л.А.

Научный сотрудник

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: [lysira90@mail.ru](mailto:lysira90@mail.ru)

Силикаты, благодаря своей распространенности и невысокой стоимости, характеризуются масштабным применением. В частности, силикат кобальта используется для создания анодных слоев литий-ионных аккумуляторов, является компонентом магнитных материалов, конденсаторов, термо- и светоустойчивым пигментом керамики. При этом высокая устойчивость и активность достигается путем высокотемпературного отжига (1300 °С) и использованием дорогостоящих кремний-органических соединений [1]. Интересным низкотемпературным методом получения материалов с высокой удельной поверхностью является сольватермальный синтез из кобальтсодержащего раствора, в котором диспергирован кремнегель или аморфный кремнезем [2]. Целью нашей работы является поиск наиболее фотоактивного композиционного состава материала на основе аморфного SiO<sub>2</sub> путем варьирования соотношения Si:Co от 1 : 1 до 1 : 100. Аморфный SiO<sub>2</sub> был предварительно получен гидролизом раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, который является промежуточным продуктом извлечения кремния из кремнийсодержащего техногенного сырья. При гидротермальном процессе золь из диспергированного SiO<sub>2</sub> в растворе Co(COOH)<sub>2</sub> выдерживали при 100 °С в автоклаве в течение 10–12 ч.

Аморфный SiO<sub>2</sub> (рис. 1а), основа синтезированных продуктов, проявляется присутствием гало в области углов 2θ при 20–30°. В полученном образце с соотношением Si : Co = 1 : 1 (рис. 1 б) подтверждено образование гидросиликата кобальта состава Co<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, обладающего развитой удельной поверхностью и высокой каталитической активностью. Снижение количества ионов кобальта в составе исходной смеси способствует большей степени разложения гидрохинона около – 80 % при облучении УФ-светом в течение 12 ч [3].

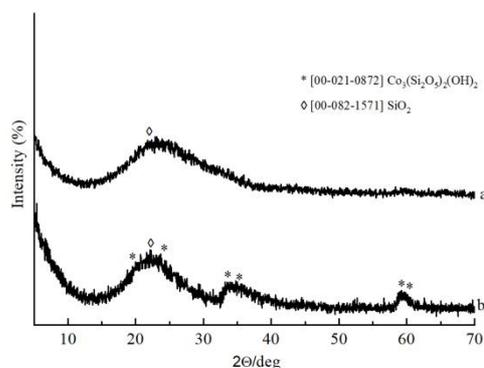


Рис. 1. РФА аморфного SiO<sub>2</sub> (а) и продукта гидротермального синтеза при мольном соотношении Si : Co = 1 : 1 (b).

### Литература

1. Shima B., Ghanbari D., Salavati-Niasari M. Pechini synthesis of Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> magnetic nanoparticles and its application in photo-degradation of azo dyes // Journal of molecular liquids. 2016. Vol. 220. P. 223-231.
2. Di L., Gao Z., Zhao Z., Wu G., Kou K., Wu H. Double-shell hollow glass microspheres@Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> for lightweight and efficient electromagnetic wave absorption // Chemical Engineering. 2021. Vol. 408. P. 127313.
3. Медянкина И. С., Светлакова К. И., Пасечник Л. А. Формирование гидроксисиликата кобальта в матрице аморфного кремнезема // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. № 14. С. 800-810.



**Горячепрессованная керамика на основе оксонитрида алюминия**  
**Мельников М.Д.<sup>1,2</sup>, Лысенков А.С.<sup>1</sup>, Фролова М.Г.<sup>1</sup>, Ким К.А.<sup>1</sup>, Ивичева С.Н.<sup>1</sup>,**  
**Ахмадуллина Н.С.<sup>1</sup>, Овсянников Н.А.<sup>1</sup>, Каргин Ю.Ф.<sup>1</sup>**

*Студент 2 курса специалитета*

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия*

*E-mail: [mixa4300@mail.ru](mailto:mixa4300@mail.ru)*

Керамика на основе оксонитрида алюминия (AlON) является относительно новой и перспективной. Она в основном используется, как абразивы и броневые материалы, благодаря своим высоким механическим и оптическим свойствам [1-3]. Керамика на основе оксонитрида алюминия также используется для изготовления компонентов обтекателей, ИК-куполов, сенсорных экранов, мультиспектральных окон и современных систем вооружения [4-6].

На протяжении многих лет для получения керамики AlON использовались различные методы, включая горячее прессование, спекание и горячее изостатическое прессование. Эти методы применялись не только к порошкам AlON, но и к смесям  $Al_2O_3$  и AlN в различных соотношениях. продукт, реакционное спекание  $Al_2O_3$  и AlN является предпочтительным методом синтеза [5, 6].

Методом горячего прессования в одну технологическую стадию, сочетающую синтез оксонитрида алюминия и ее дальнейшее уплотнение, была получена однофазная керамика. Полученные образцы керамики обладают следующими свойствами: средняя плотность  $3.67 \text{ г/см}^3$ , открытая пористость 0.1 %, прочность на изгиб 255 МПа, микротвердость по Виккерсу 19.85 ГПа, КТЛР  $16.2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

*Исследование финансировалось за счет государственного задания № 075-01176-23-00.*

### Литература

- [1] P. Tabary, C. Servant, J. A. Alary, Microstructure and phase transformations in the AlN– $Al_2O_3$  pseudo-binary system, *Journal of the European Ceramic Society* 20, pp. 913-926 (2000).
- [2] J. Cheng, D. Agrawal, R Roy, Microwave synthesis of aluminum oxynitride (ALON), *Journal of materials science letters* 24, pp. 1989-1990 (1999).
- [3] C. S. Filiz, E. K. Halide, A. Burcu, Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 32, pp. 925-929 (2012).
- [4] R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova, J. Krestan, Transparent armour materials, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1091–1095
- [5] A. S. Lysenkov, I. A. Timoshkin, Yu. F. Kargin, D. D. Titov, A. Yu. Fedotov, A. A. Ashmarin, A. E. Baranchikov, Synthesis of aluminum oxynitride (AlON) and study of the properties of ceramics based on it, *Inorganic Materials: Applied Research* 7, pp. 517-519 (2016).
- [6] N. A. Ovsyannikov, Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, N. A. Alad'ev, S. N. Ivicheva & K. A. Solntsev, Preparation of Silicon Nitride and Oxonitride by Gas-Phase Pyrolysis of Hexamethyldisilazane, *Inorganic Materials: Applied Research* 11, pp. 488-494 (2020).





## Исследование структуры и свойств адгезионной марки бутадиен-нитрильного каучука

*Мельникова М.А.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и  
технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева, Москва, Россия*

*E-mail: [melmargale@gmail.com](mailto:melmargale@gmail.com)*

Целью работы было изучение свойств опытной марки бутадиен-нитрильного каучука с улучшенными адгезионными свойствами, промышленный выпуск которой крайне важен в настоящее время, когда ведется активный поиск полимеров для производства клеев.

Был проведен анализ двух каучуков с содержанием нитрила акриловой кислоты 26 %, вязкостью 55 ед. Муни, отличающихся составом используемых при синтезе эмульгаторов. Один из эмульгаторов представляет собой смесь жирных кислот (парафинатный), второй состоит из смеси жирных кислот и производных канифоли.

Состав смесового эмульгатора определялся с помощью ИК-спектроскопии. На спектре СКН-2655 виден характерный пик связи  $C\equiv N$ , а также связи характеризующие остатки используемой эмульгирующей системы (характерные полосы приведены в таблице [6]). Спектр каучука СКН-2655А, полученного на смесовом эмульгаторе, отличается пиками в области  $1100-1500\text{ см}^{-1}$ , как следствие это обусловлено входящими в состав эмульгатора - производными канифоли различного состава.

На приборе MDR 2000 получены зависимости логарифма вязкости от логарифма скорости сдвига, по которым можно судить о молекулярно-массовом распределении (ММР) изучаемых каучуков, что определяет особенности переработки резиновой смеси и конечные свойства резинового изделия. Значительных различий между каучуками по данному показателю не наблюдалось.

На основе изучаемых каучуков были изготовлены клеевые композиции и определена прочность связи при расслаивании резина-резина. В составе клеевой композиции смесовой эмульгатор способствует повышению адгезионной прочности на 50 % по сравнению с маркой, полученной на парафинатном эмульгаторе. Кроме того, по результатам измерения краевого угла смачивания было выявлено, что адгезионная марка обеспечивает большее смачивание поверхности субстрата.

Для изучения адгезионных свойств резин на основе данных каучуков полученные вулканизаты склеивали адгезивом на основе полихлоропрена. По результатам испытания был сделан вывод, что резина из специальной марки СКН-2655А обладает большей на 100 % прочностью связи резина-резина, чем резина на основе СКН-2655.

Таким образом, состав эмульгатора мало затрагивает молекулярно-массовое распределение и незначительно влияет на вязкость, но оказывает большое влияние на адгезионные свойства каучука. Смесовой эмульгатор положительно влияет на адгезионные характеристики получаемых на его основе резин и клеев. Это позволяет рекомендовать адгезионную марку БНК для промышленного производства в качестве ценного сырья для производства эластомерных композиций с улучшенными адгезионными свойствами.

### Литература

1. А.Е.Корнев, А.М.Буканов, О.Н. Швердяев, Технол. эластом. материалов. 2000, 288.
2. Дик, Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. 2010, 620.
3. А.Е. Корнев, Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов. 2009, 502.
4. Л.Р. Люсова, А.М. Буканов, В.С. Кузин, К лаб. практи.: Основы технологии переработки эластомеров. 2011, 52.
5. ГОСТ Р 57941-2017 Композиты полимерные. ИК спектроскопия. 2019, 24.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры осн. кл. орг. соед. / Спр. м. 2012, 55.
7. ГОСТ 28966.1-91 Метод опр. проч. при расслаивании. 2004, 10.





## Модификация синтетического каучука и математический метод определения оптимального содержания присадок

**Минченков Н.Д.**

Студент 3 курса бакалавриата

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Технологический факультет, Уфа, Россия

E-mail: [nminch02@mail.ru](mailto:nminch02@mail.ru)

На сегодняшний день натуральный каучук является незаменимым сырьем, прежде всего для шинной промышленности. Однако плантации гевеи, из которой получают натуральный каучук, в последние годы оказались под угрозой грибка *Microcyclus ulei*. Поэтому важной задачей является разработка методов модификации синтетического изопренового каучука, что в результате обеспечит материалу какое-то заданное значение физико-химических и механических свойств.

Углеводородная составляющая натурального каучука содержит 99.5% и более 1,4-*цис*-изопреновых звеньев. Поэтому один из путей повышения качества каучука – увеличение доли 1,4-1,4-соединенных *цис*-звеньев за счет использования стереоспецифических катализаторов на основе лантаноидов, как, например, это делается на башкирском предприятии ООО «Синтез-каучук». При использовании неодимового катализатора в полимере отсутствуют *транс*-звенья, а также звенья, соединенные по алкеному типу. Однако приближать долю 1,4-*цис*-звеньев к единице также нельзя, потому что в этом случае образуется изотактический полимер, имеющий более высокую температуру плавления и меньшую пластичность.

Второй путь модификации каучука – введение присадок. На основе данных о составе натурального каучука и изучения исследований других авторов по индивидуальному влиянию веществ на каучук в данной работе в качестве присадок предлагаются жирные кислоты, пластифицирующие полимер и улучшающие его смешиваемость с другими компонентами; аминокислоты, связанные с молекулами натурального каучука, и лигнин, повышающий сопротивление разрыву и стабилизирующий композит за счет окислительно-восстановительных свойств своих функциональных групп.

Для определения содержания присадок предлагается метод, адаптирующий метод наименьших квадратов для одной переменной к случаю, когда величина зависит от многих переменных. С использованием этого метода представляется алгоритм получения уравнения зависимости свойств полимера от содержания присадок, а также нахождения содержания этих компонентов при заданных свойствах. Рассматриваются три случая решения задачи.

### Литература

1. Минченков, Н. Д. Модификация синтетического каучука и математический метод определения оптимального содержания присадок / Н. Д. Минченков // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2022. – № 4(20). – С. 39-51. – EDN KKAQZE.
2. Минченков, Н. Д. Приложение метода наименьших квадратов для аппроксимации множеств  $n$ -мерной величины на примере концентрации тригалогенметанов в питьевой воде / Н. Д. Минченков, М. А. Малкова // Роль математики в становлении специалиста – 2022 : Материалы Международной научно-практической конференции, Уфа, 18 мая 2022 года. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2022. – С. 75-78. – EDN BVJTTQ.





## Электрохимическое получение гибких электродных материалов для суперконденсаторов с улучшенными свойствами

**Мощенко В.В., Лантий П.В.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И.Платова, Новочеркасск, Россия

E-mail: [moshenkova1entin02@gmail.com](mailto:moshenkova1entin02@gmail.com)

В настоящее время большое внимание исследований направлено на разработку новых источников энергии, характеризующихся высокой плотностью мощности, циклической стабильностью, а также высокой скоростью заряда-разряда.

К таким источникам энергии относятся суперконденсаторы. Электрохимические характеристики суперконденсаторов зависят от электродных материалов, поэтому перед исследователями стоит задача по поиску новых материалов с улучшенными свойствами [1].

Одними из наиболее перспективных материалов для электродов суперконденсаторов являются углеродные волокна и ткани. По сравнению с другими аналогичными материалами, они обладают рядом преимуществ, такими как высокая проводимость, гибкость, дешевизна и малый вес. Для повышения удельных электрохимических характеристик их совмещают с оксидами металлов, обладающими высокими ёмкостными свойствами. Другим подходом к повышению электрохимических характеристик электродных материалов является введение в их состав проводящих полимеров, среди которых отдельное внимание заслуживает полиакриловая кислота - протондонорный полимер, позволяющий повысить ионную проводимость.

Синтез электродных материалов проводили с использованием метода нестационарного электролиза, основанного на применении переменного асимметричного тока. Электролиз проводили из водного электролита, содержащего сульфат железа (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); гептамолибдат аммония ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); борную кислоту ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ); лимонную кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) и полиакриловую кислоту ( $(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})_n$ ). Температура электролиза  $60^\circ\text{C}$ , pH 4. Время электролиза – 40 мин.

Для повышения адгезии наносимых оксидных слоев к субстрату — углеродной ткани, ее поверхность подвергали электрохимической обработке в растворе электролита, содержащем метаванадат натрия ( $\text{NaVO}_3$ ), что позволило создать подслои из оксидов ванадия.

Основными фазами полученных гибридных материалов, по данным электронной дифракции, являются смесь оксидов молибдена  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , оксиды никеля и ванадия,  $\text{NiO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  соответственно.

Исследование электрохимических свойств синтезированного электродного материала в 2 М КОН в трехэлектродной ячейке на потенциостате Р-40Х показало, что он характеризуется достаточно высокой емкостью —  $1480 \text{ мФ/см}^2$  при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$ , что позволяет сделать вывод о перспективности его использования в качестве электродных материалов для суперконденсаторов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Студенческий старт» Фонда содействия инновациям. Договор №757ГССС15-L/80871 от 05.12.2022.*

*Автор выражает благодарность научному руководителю - к.т.н., доценту Храменковой А.В. за консультации при выполнении работы.*

### Литература

1. S. Sahoo, T.T. Nguyen, J.J. Shim, Mesoporous Fe–Ni–Co Ternary Oxide Nanoflake Arrays on Ni Foam for High-Performance Supercapacitor Applications // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. V. 63. P. 181 – 190.





## Особенности разложения нитратов переходных металлов при получении металлосодержащего терморасширенного графита

*Муравьев А.Д.*

*Аспирант, 2 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [alex.mur97@mail.ru](mailto:alex.mur97@mail.ru)*

Вот уже несколько десятилетий в мире не ослабевает интерес к поиску новых углеродных материалов. Особого внимания заслуживают композиты, нашедшие широкое применение в различных отраслях промышленности. Одним из перспективных композиционных углеродных материалов является термически расщепленный графит (ТРГ), на поверхность которого нанесены частицы переходного металла или металлосодержащей фазы. В опубликованных ранее работах было показано, что такой материал пригоден для использования в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов [1], носителя для каталитически активной металлической фазы [2], компонента систем хранения водорода [3]. Такой широкий спектр потенциальных применений модифицированного ТРГ обусловлен возможностью управления его тепло- и электрофизическими свойствами, регулируемой газопроницаемостью и высокой пористостью.

В большинстве рассмотренных примеров получение композита ТРГ-металл проводится в два этапа. На первом происходит термообработка смеси окисленного графита (ОГ) и соли металла (нитрат, оксалат, ацетат) в результате которой происходит разложение соли с образованием оксида металла на поверхности образующегося ТРГ. Затем этот ТРГ выдерживается при высокой температуре в восстановительной атмосфере водорода или метана, в ходе чего оксид восстанавливается до металла [4]. Серьезным недостатком подобных способов получения композитов металл-ТРГ является необходимость введения стадии восстановления металла из оксида. Целью настоящей работы было исследование особенностей восстановления нитратов переходных металлов (Fe, Co, Ni) при одностадийном получении металлосодержащего ТРГ.

К окисленному графиту, полученному из нитрата графита II степени, был добавлен нитрат одного из переходных металлов (Fe, Co, Ni) или смесь из нитратов нескольких металлов. Кроме этого в состав шихт для вспенивания вводился восстановитель (меламин, мочеви́на или парафин). Термообработка смесей проводилась в инертной среде азота или на воздухе при температуре 900 °С в течение 5 минут. В зависимости от условий получения (наличие/отсутствие восстановителя, его природа, состав реакционной среды) был получен ТРГ, на поверхности частиц которого присутствуют тот или иной оксид, металл или сплав металлов. Образование той или иной металлосодержащей фазы подтверждалось спектральными методами: РФА, СЭМ с EDX, мёссбауэровская спектроскопия. Её количественное содержание оценивалось по результатам термогравиметрии. Для образцов с явно выраженными ферримагнитными свойствами было проведено измерение магнитной насыщенности.

### Литература

1. Wang G. et al. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution // *Desalination*. 2010. Vol. 263, № 1–3. P. 183–188.
2. Asalieva E. et al. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Vol. 601. P. 117639.
3. Jan M. Skowroński, Piotr Krawczyk, Tomasz Rozmanowski, Jan Urbaniak, Electrochemical behavior of exfoliated NiCl<sub>2</sub>–graphite intercalation compound affected by hydrogen sorption, *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 9, 2008, Pages 2440-2446.
4. Lutfullin M. et al. The peculiarities of reduction of iron (III) oxides deposited on expanded graphite // *Journal of Materials Research*. – 2014. – Т. 29. – №. 2. – С. 252-259.





## Железо- и медьсодержащие металлоорганические каркасные соединения в каталитическом процессе крекинга пропана

Муштаков А.Г.

Аспирант 1-го года обучения

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: [tevtonec1@gmail.com](mailto:tevtonec1@gmail.com)

Металлоорганические каркасные соединения (MOF) примечательны своей многофункциональностью, развитой поверхностью, пористостью, которые возможны благодаря гигантскому разнообразию комбинаций металл - органический линкер [1]. Гибридная природа MOF позволяет этим материалам применяться во множестве областях, таких как разделение, очистка и хранение газов, ионообмен, катализ, доставка лекарственных средств и многое другое [2].

Целью данного исследования являлось мониторинг металлоорганических каркасных соединений на основе тримезатов (1,3,5-бензолтрикарбоксилатов) железа, меди и 2-аминотерефталата (2-амино-1,4-бензолдикарбоксилата) железа в каталитической реакции крекинга пропана.

Тримезаты железа и меди были получены сольвотермальным (Fe-BTC(T), Cu-BTC(T)) и несольвотермальным (Fe-BTC(NT)) методом. 2-аминотерефталат железа (Fe-NH<sub>2</sub>BDC(NT)) был получен несольвотермально.

Каталитический эксперимент показал, что наибольшей конверсии пропана (45.5 % при 500 °C) способствует Fe-BTC(T), полученный сольвотермально. При этом изменение условий синтеза, изменение иона металла и особенно изменение линкера ухудшают протекание крекинга. Однако изменение иона металла способствует изменению протекания механизма крекинга с деструкции на дегидрирование пропана. Приведенные выводы демонстрирует рисунок 1.

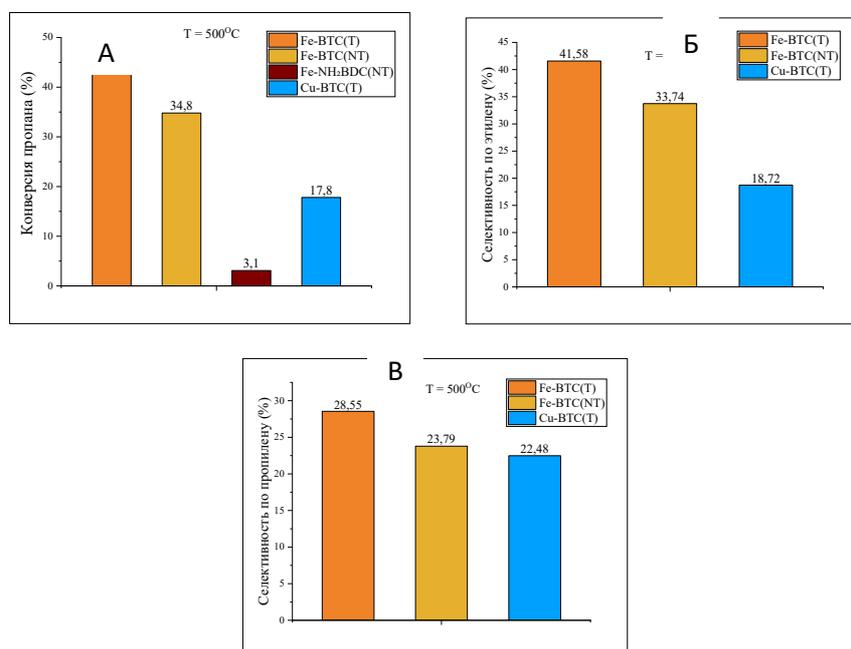


Рис. 1. А – конверсия пропана, Б – селективность по этилену, В – селективность по пропилену на исследуемых объектах при температуре 500 °C

### Литература

1. Khalil I. E. et al. Tackling orientation of metal-organic frameworks (MOFs): The quest to enhance MOF performance //Coordination Chemistry Reviews. —2023. —Vol. 481. —P. 215043.
2. Kirchon A. et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials //Chemical Society Reviews. —2018. —Vol. 47. —№. 23. —P. 8611—8638.





## Подбор параметров электрохимического полирования сплава АМг6

Назарова Д.Ю., Строилов А.М.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,  
Москва, Россия

E-mail: [dasha3008.nazarova@gmail.com](mailto:dasha3008.nazarova@gmail.com)

Алюминиевые сплавы находят всё большее применение в качестве конструкционных материалов в авиа-, машино-, приборо-, судостроении и других отраслях техники. Это неудивительно, ведь для сплавов на основе алюминия, наряду с титановыми сплавами, характерны хорошая обрабатываемость и, в то же время, высокая удельная прочность. Для придания ряда функциональных свойств, в том числе блеска, таким сплавам необходима дополнительная обработка [1]. В работе были проведены исследования отработки режима электрохимического полирования сплава АМг6 для получения блестящей поверхности образца. Сплав алюминия АМг6 относится к деформируемым сплавам системы Al-Mg, содержит 6 % магния. Использовали электролит, содержащий 20 об.%  $\text{HClO}_4$  и 80 об.%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Подготовка поверхности образца перед полированием проводилась по стандартной схеме: обезжиривание, травление, снятие травильного шлама с промежуточными промывками.

Продолжительность процесса электрохимического полирования определяли исходя из визуального контроля полученной поверхности. Время полирования для всех образцов составило 15 минут.

Из полученной (рис. 1) зависимости шероховатости  $R_a$  и блеска полированной поверхности от подаваемого напряжения можно рекомендовать интервал напряжений 14–16 В, при котором получается наиболее блестящая поверхность с наименьшим значением шероховатости.

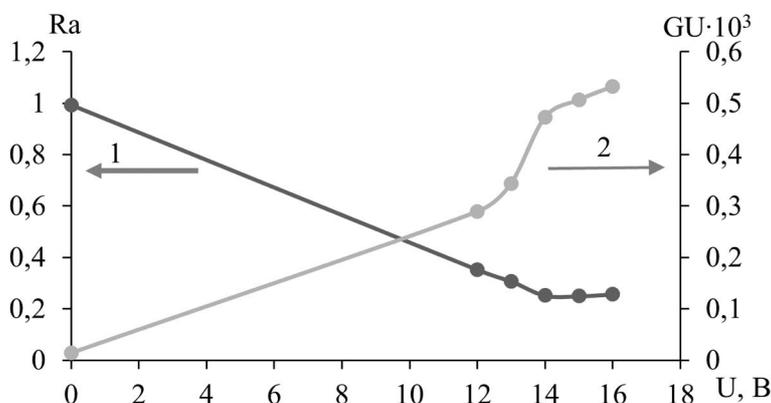


Рис. 1. Зависимость шероховатости  $R_a$  (кривая 1) и блеска (кривая 2) полированной поверхности от подаваемого напряжения

Таким образом, в ходе экспериментов был определен интервал напряжений от 14 до 16 В и продолжительность процесса электрохимического полирования сплава АМг6 в электролите, содержащем хлорную кислоту и этиловый спирт. В результате полирования в данном электролите при подобранных параметрах были достигнуты высокие значения блеска обрабатываемой поверхности.

### Литература

1. Томилов А. П., Агладзе Р. И., Ваграмян Т. А., Гофман Н. Т., Кудрявцев Н. Т., Тютин К. М., Фиошин М. Я., Хранилов Ю. П. Прикладная электрохимия. / Под ред. Томилова А. П. – М.: Химия, 1984 – 520 с.





**Физико-механические свойства высоконаполненных полимерных композиционных материалов с деформирующимся дисперсным наполнителем**  
**Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д.**

*Аспирант, 5-й год обучения*

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, Россия*

*E-mail: [nguyentrongnghia551@gmail.com](mailto:nguyentrongnghia551@gmail.com)*

Содержание деформирующихся дисперсных наполнителей в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) может достигать  $\approx 90$ –98 об. д. при давлении  $P$  до 500 МПа [1].

При высоком давлении  $P = 25$ –230 МПа параметр  $\varphi_m$  зависит от давления и возрастает с 0.45 до 0.90 об. д.: обобщенный параметр  $\Theta$  (доля полимерной матрицы для формирования прослоек между дисперсными частицами наполнителя, об. д) равен нулю и уплотнение системы происходит в результате уменьшения значения обобщенного параметра  $V_{\text{макс}}$  (недоступная доля полимерной части для заполнения объема между частицами) от 0.55 об. д. до  $\approx 0.10$  об. д. и снижению внутренней пористости  $P_{\text{вн}}$  с 22 до 10 %.

Установлено, что при формировании структуры ДНПКМ внутренние поры частиц порошка рисовой соломы (ПРС) заполняют расплавом поливинилацетата. Так как при создании ДНПКМ можно не учитывать внутреннюю пористость частиц ПРС и их плотность принять равной  $\sim 1.55$  г/см<sup>3</sup>.

Показано, что при использовании деформируемого наполнителя ПРС при высоким давлением (до  $\sim 230$  МПа) прессования можно получать ДНПКМ с типом структуры ВНС (высоконаполненные системы) и содержанием дисперсного наполнителя от 45 до  $\sim 90$  % по объему и высоким уровнем физико-механических характеристик - прочность при сжатии  $\sim 104$  МПа и модуль упругости  $\sim 3.0$  ГПа, что открывает широкие возможности для применения и получения изделий различного назначения.

#### **Литература**

1. Ч. Н. Нгуен, А. А. Пыхтин, И. Д. Симонов-Емельянов/ Дисперсные деформирующиеся частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Пластические массы. 2022. № (5–6) С.39-44.



**Влияние воды на физико-химические свойства глубоких эвтектических растворителей на основе холина хлорида и различных кислот**  
*Нинаян Р.Г., Левшакова А.С., Хайрулина Е.М., Шишов А.Ю., Маньшина А.А.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт – Петербург, Россия*

*E-mail: [st098468@student.spbu.ru](mailto:st098468@student.spbu.ru)*

В рамках экологической химической технологии особое место занимает выбор растворителя. Для того чтобы быть квалифицированными как "зеленый" реагент, эти растворители должны соответствовать различным критериям, таким как доступность, нетоксичность, биоразлагаемость, возможность переработки, низкая цена и др.[1] Примером таких зеленых реагентов являются глубокие эвтектические растворители (ГЭР) — смесь донора и акцептора протонов, температура плавления которой намного ниже, чем у исходных компонентов.[2]

ГЭР являются "Дизайнерскими растворителями", то есть желаемые свойства могут быть достигнуты путем изменения таких параметров как состав, содержание воды и температура синтеза, но при этом на данный момент недостаточно изучено влияние добавок воды на структуру ГЭР.[3]

В данной работе были изучены свойства ГЭР, состоящих из холина хлорида и органических кислот путем измерения электропроводности растворов и измерение показателя преломления растворов с целью определить при каком содержании воды ГЭР становятся простыми водными растворами. Полученные результаты подтверждают возможность значительного влияния на свойства ГЭР путем изменения содержания воды.

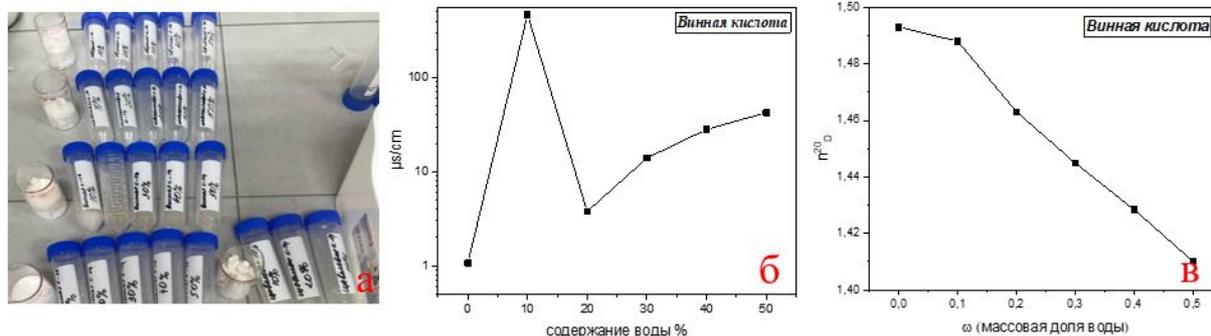


Рис. 1. а) Фотография образцов; б) Зависимость проводимости ГЭР с винной кислотой от содержания воды; в) Зависимость показателя преломления ГЭР с винной кислотой от массовой доли воды в системе.

### Литература

1. Yang Z. Natural Deep Eutectic Solvents and Their Applications in Biotechnology. 2018. P. 31–59.
2. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects: An Introduction // Org. Process Res. Dev. 2007. Vol. 11, № 1. P. 105–113.
3. Celebi A.T., Vlugt T.J.H., Moultois O.A. Thermal conductivity of aqueous solutions of reline, ethaline, and glyceline deep eutectic solvents; a molecular dynamics simulation study // Mol. Phys. 2021. Vol. 119, № 19–20.



**Повышение твердости и износостойкости аустенитной нержавеющей стали  
катодным и анодным электролитно-плазменным азотированием**

*Носова М.А., Маркина Л.М., Наумов И.М., Белов Р.Д.,*

*Сокова Е.В., Мухина А.К., Бесчетникова К.И.*

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Костромской государственной университет, институт физико-математических и  
естественных наук, Кострома, Россия*

*E-mail: [mari.nosova.04@bk.ru](mailto:mari.nosova.04@bk.ru)*

Целью данного исследования является изучение возможности повышения твердости и износостойкости нержавеющей стали 12X18H10T электролитно-плазменным азотированием изделий при катодной и анодной полярности.

Катодное (КЭПА) и анодное (АЭПА) электролитно-плазменное азотирование цилиндрических образцов из нержавеющей стали 12X18H10T высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводили в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % аммиака. КЭПА проводили при постоянной температуре 750 °С и вариации продолжительности насыщения от 5 до 30 мин, а также при постоянной продолжительности 10 минут при варьировании температуры насыщения от 650 до 850 °С. АЭПА проводили при постоянной продолжительности насыщения 5 мин, изменяя температуру от 650 до 850 °С. Насыщение в течение 5 мин при анодном варианте азотирования считается оптимальным, продолжительное насыщение приводит к чрезмерному растворению обрабатываемого материала. Температура электролита при азотировании поддерживалась равной  $30 \pm 2$  °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2.5 л/мин. В конце анодного и катодного диффузионного насыщения образцы закалялись в электролите простым отключением напряжения.

Катодное и анодное азотирование аустенитной нержавеющей стали сопровождается изменениями в структуре материала, в том числе формированием слоя нитридов железа, упрочняющих изделия на глубину диффузии. АЭПА при 650–700 °С позволяет повысить микротвердость стали в модифицированном слое до 1150 HV, глубина которого не превышает 20 мкм. С увеличением температуры АЭПА микротвердость и толщина диффузионной зоны снижаются, что указывает на блокирующее диффузию азота действие наружного оксидного слоя, сформированного при высокотемпературном окислении поверхности, интенсивность которого с увеличением температуры обработки возрастает. При КЭПА, несмотря на более продолжительное насыщение, сильно развитый оксидный слой значительно блокирует диффузию и микротвердость не превышает 580 HV.

Результаты трибологических испытаний показали, что после АЭПА во всех температурных режимах происходит снижение массового износа и коэффициента трения. Наилучшие результаты были получены после азотирования при 650 °С, когда массовый износ снизился в 166 раз, а коэффициент трения в 1.6 раза. При этих условиях наблюдается снижение температуры в зоне фрикционного контакта практически на 20 °С. В результате КЭПА при всех режимах обработки происходит повышение коэффициента трения по сравнению с необработанным образцом. В то же время происходит снижение массового износа в 13 раз при максимальной микротвердости поверхностного слоя, достигаемой после азотирования при 850 °С. Повышенная твердость поверхностного слоя определяет и наиболее высокое значение коэффициента трения, отражающееся в повышении температуры в зоне фрикционного контакта практически на 20 °С.

Таким образом, наиболее эффективно проводить АЭПА при температуре 650–700 °С в течение 5 минут, позволяющего сформировать слой нитридов железа в структуре нержавеющей стали, в 5 раз повысить ее микротвердость и в 166 раз износостойкость.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.*



## Получение новых анодных материалов на основе диоксида свинца с введением композиционных добавок в их структуру

Ньин Ч.М., Абакумов М.В., Бродский В.А., Колесников А.В.

Аспирант, 3 год обучения

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,  
Москва, Россия

E-mail: [chanmoe12693@gmail.com](mailto:chanmoe12693@gmail.com)

Аноды на основе диоксида свинца относятся к малоизнашивающимся электродным материалам, которые находят применение в электрохимическом синтезе неорганических и органических веществ в качестве нерастворимых анодных материалов.

Проведено исследование электроосаждения диоксида свинца из щелочного плюмбитного электролита на титановой основе с введением в состав электролита композиционных добавок  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  в концентрации 0.5 г/л. Электроосаждение проводилось при анодной плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>, температуре 60 °С, интенсивном перемешивании электролита. Перед электроосаждением титановую основу механически обрабатывали для создания на ней шероховатости, далее обезжировали и после этого травили в растворе  $HNO_3$  :  $HF$  в соотношении 2 : 1 в течение 15–30 секунд. В качестве материала катода использовался никель. Площадь поверхности электродов составляла 0.02 дм<sup>2</sup>.

Полученные покрытия были проанализированы методом СЭМ. Результаты исследований представлены на рис. 1.

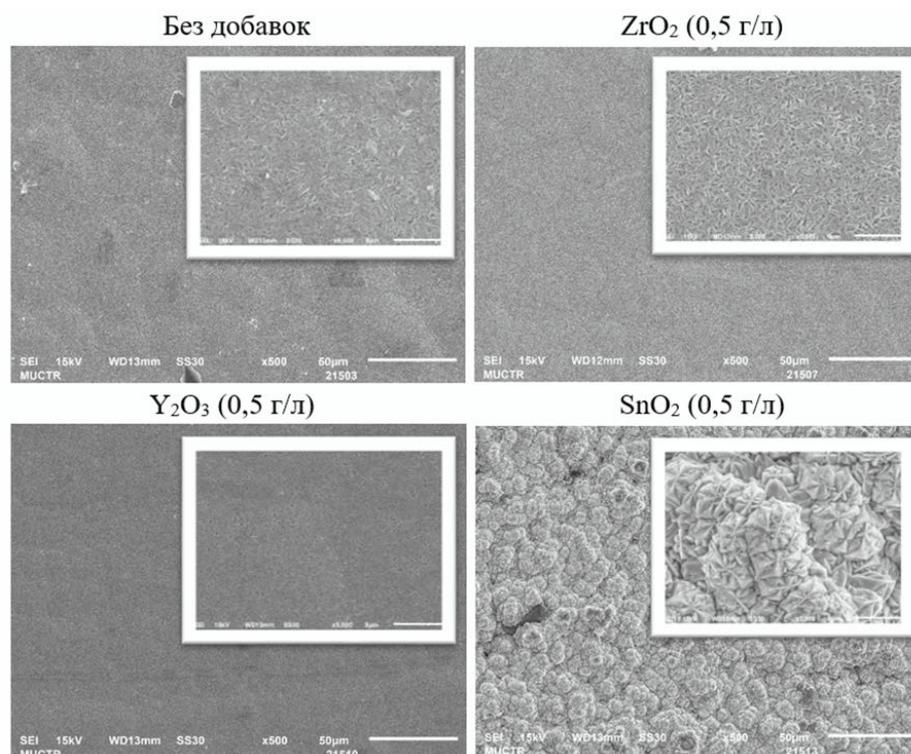


Рис. 1. Микрофотографии покрытий  $PbO_2$  с композиционными добавками

Из полученных микрофотографий можно сделать следующие выводы. Покрытия получаются с небольшими внутренними напряжениями, т.к. микротрещины в покрытиях не наблюдаются. Наибольшее влияние на структуру покрытия оказала добавка  $SnO_2$ . В этом случае покрытие получается крупнозернистым с чётким разделением границ зёрен. Покрытия с введением добавок  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  имеют примерно одинаковое строение и большого влияния на структуру покрытия не оказывают.



**Водонабухающие эластомерные материалы  
на основе регенерированного полимерного сырья**  
**Овчаренко С.Р., Карманова О.В., Москалев А.С.**

*Студент, 4 курс*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия*

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

Эластомерные материалы уже давно являются чрезвычайно востребованными композиционными материалами, сферы применения которых постоянно расширяются. В строительной индустрии эластомеры нашли широкое применение в качестве гидроизоляционных материалов, в частности, уплотнительных элементов железобетонных конструкций, которые способны поглощать воду. Возрастающий спрос на подобные материалы связан не только с ростом темпов строительства, но и с внедрением новых прогрессивных технологий в эту отрасль промышленности [1]. В настоящее время рынок подобных материалов и сырья для их производства представлен продукцией, выпущенной за рубежом, тогда как в сложившейся геополитической обстановке потребность в отечественных материалах возросла многократно, что ставит перед производителями задачу поиска новых технических решений и материалов с требуемыми свойствами. Учитывая вышесказанное, актуальным является поиск новых технических решений по получению водонабухающих эластомерных композиций. В то же время увеличение производства и потребления полимерных композиционных материалов обуславливает необходимость регенерации отработанных изделий из полимеров и их дальнейшего использования [2].

Целью работы создание водонабухающих эластомерных материалов с использованием регенерированного полимерного сырья (регенератов, полученных из отработанных резиновых изделий), которые удовлетворяют эксплуатационным требованиям и являются конкурентоспособными за счет более низкой стоимости применяемых регенератов по сравнению с коммерческими каучуками.

Для изготовления уплотнителей применяют насыщенные каучуки, стойкие к атмосферному, тепловому и другим видам старения – этиленпропиленовый, бутилкаучук и др. В данной работе применяли регенерат на основе бутилкаучука [2], в который вводили гидрофильные добавки разной химической природы. Получены две серии образцов, включающие: I - высокодисперсный слоистый алюмосиликат (100 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера); II – дополнительно содержит полиакриламид. Исследованы свойства полученных эластомерных материалов при воздействии водных сред с различной степенью минерализации. Проведена оценка максимальной степени набухания образцов и изучена кинетика водопоглощения в течение 168 ч. Определены показатели pH водных сред после экспозиции образцов.

Установлено, что для образцов первой серии максимальная степень набухания составила 1.8, второй серии – достигала 3.65. Максимальная скорость набухания отмечалась в первые 12 ч для образцов серии I и в течение 6 ч для образцов серии II. Показатели pH монотонно возрастали в ходе экспозиции образцов воде, что может свидетельствовать о вымывании компонентов. На основе комплексного анализа свойств показана целесообразность применения регенерата для получения водонабухающих эластомерных материалов.

### **Литература**

1. Шилин А.А., Зайцев М.В., Золотарев И.А., Ляпидевская О.Б. Гидроизоляция подземных заглубленных сооружений при строительстве и ремонте. – Тверь: «Русская торговая марка», 2003. – 396с.
2. Mathematical modeling of the thermomechanical destruction process of elastomers treated with ionizing radiation / A. K. Pogodaev, S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova [et al.] // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – Vol. 54, No. 5. – P. 902-908.





### Исследование добавки поверхностно-активного вещества к ферменту при предварительной обработке целлюлозы

Одинцова С.Е., Светлолобов А.Ю., Федоскин И.А., Тараченкова М.Н., Липин В.А.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна федеральный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [svetla1209@gmail.com](mailto:svetla1209@gmail.com)

Процесс отбеливания является неотъемлемой частью производства беленой целлюлозы и целлюлозы для химической переработки. Но входе данного процесса возникает проблема сброса хлорсодержащих отходов в стоки, что ведет к значительному загрязнению окружающей среды. Решением данной проблемы является использование различных методов предварительной обработки целлюлозы, например, ферментативной. Ферментативная обработка сульфатных целлюлозных волокон различных пород древесины способствует удалению аморфных компонентов, включая гексенуроновые кислоты и их модификации [1]. Такие ферменты как ксиланазы и лакказы уже внедрены в процесс отбелики на нескольких предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, однако использование этих ферментов влияет на выход целлюлозы, вызывая его снижение. Фермент липаза может быть альтернативой применяемым энзимам, так как способствует увеличению содержания влаги связанной с целлюлозными волокнами, вызывая деградацию и модификацию поверхностных компонентов смолы. Также было доказано, что фермент липаза наряду с ксиланазами и лакказами способен уменьшать число Каппа, численно выражающее степень делигнификации целлюлозы. В результате это приводит к уменьшению вредных сбросов в окружающую среду, вследствие меньшего расхода отбеливающих реагентов на последующих ступенях отбелики [2,3].

Целью исследования являлось определение влияния добавки к ферменту липаза поверхностно-активного вещества, представленного производной оксигетилированной высшей жирной кислоты (пентаоксигетилированный эфир моноэтаноламида тридекановой кислоты) на степень делигнификации целлюлозы и нахождение оптимального соотношения концентраций фермента и ПАВ для снижения расхода фермента. Исследуемым параметром являлось число Каппа, определяемое по методике ISO 302:2015. Эффективность добавки к ферменту липаза ПАВ оценивалась как после предварительной обработки целлюлозы, так и после последующей отбелики пероксидом водорода в присутствии щелочи. В ходе эксперимента было установлено, на этапе предварительной обработки при добавке ПАВ число Каппа снижается с 25 до 17.3 ед. При этом без добавки ПАВ число Каппа составляло 20.8 ед. Определенное после отбелики число Каппа предварительно обработанной целлюлозы исключительно липазой составило 8.0 ед, а при использовании добавки ПАВ — 4.9 ед. Также выявлено, что в смеси, состоящей из фермента липазы и ОЖК соотношение 1 : 1 : 4 является оптимальным для достижения минимального числа Каппа.

#### Литература

1. Липин В.А., Федоскин И.А., Софронова Е.Д. Технология сульфатной отбелики при переработке древесного сырья в 21 веке // в сб. мат-лов XXV Международного Биосфорума и Молодежной Биос-олимпиады 2020. Кн. 2. СПб: СПбНЦ РАН, Изд-во «Любавич». 2020. С. 120-127.
2. Липин В.А., Федоскин И.А., Тараченкова М.Н., Эрнандес Гарсиа Д.Д., Софронова Е.Д. Отбелика целлюлозы с помощью ферментов класса эстераз // в сб. мат-лов XVIII Международной научно-практической конференции 2022. Нальчик, Изд-во «Принт Центр». 2022. С. 194.
3. Федоскин И.А., Липин В.А., Тараченкова М.Н., Эрнандес Гарсиа Д.Д. Оптимизация параметров использования фермента липазы для делигнификации целлюлозы // в сб. мат-лов VII Всероссийской научно-технической конференции «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» 2022. СПб: Изд-во «СПбГЛТУ». 2022. С. 360-361.



**Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена****Оконешникова А.В., Данилова С.Н.***Студент, 3 курса специалитета**ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет  
имени М. К. Аммосова», Якутск, Россия**E-mail: [anasema2003@mail.ru](mailto:anasema2003@mail.ru)*

Ввиду уникальных климатических условий Арктических регионов, существует необходимость в разработке морозо- и износостойких материалах для эффективной работы техники. Одной из перспективных матриц для изготовления полимерных материалов (ПМ) является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), характеризующийся высокими значениями прочности и износостойкостью [1].

Целью данной работы является исследование свойств и структуры СВМПЭ в зависимости от его производителя и молекулярной массы.

В данной работе были исследованы марки СВМПЭ производства: Celanese Corporation – GUR-4022 с молекулярной массой  $5.0 \cdot 10^6$  г/моль, GUR-4130 с молекулярной массой  $6.7 \cdot 10^6$  г/моль, GUR-4150 с молекулярной массой  $8.7 \cdot 10^6$  г/моль; ООО «Тинол» (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) – п.И510Н с молекулярной массой  $4.8 \cdot 10^6$  г/моль, п.517 с молекулярной массой  $5.0 \cdot 10^6$  г/моль.

Образцы ПКМ получены методом стандартной технологии переработки СВМПЭ – методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 МПа, с последующим охлаждением до 80 °С [2]. Механические исследования проведены на разрывной машине. Триботехнические характеристики определены на универсальном трибометре. Структурные исследования проведены методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что высокими значениями прочности при растяжении и при сжатии обладают СВМПЭ марок 4130, 4150 и 517. Это связано со структурной особенностью морфологии порошков СВМПЭ и отличием самосборки макромолекул образца с формированием сферолитов, который с увеличением молекулярной массы меняется на менее совершенные, что объясняется уменьшением степени кристалличности.

Таким образом, показано, что сравнение физико-механических и трибологических свойств образцов СВМПЭ производства Celanese (GUR 4022, 4130 и 5140), а также Российского аналога, предоставленного Институтом катализа им. Б.Г. Борескова СО РАН (Тинол) (марок 510 и 517), свидетельствует о том, что СВМПЭ марки п.517 с молекулярной массой 5 млн. г/моль не уступает по износостойкости и прочностным показателям иностранным маркам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2021-0016.*

**Литература**

1. Галибеев, С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы [Текст] / С.С. Галибеев, Р.З. Хайруллин, В.П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №. 2. – С. 50-55.
2. Дорофеев, Ю.Г. Технологии горячего прессования и деформирования порошковых заготовок [Текст] / Ю.Г. Дорофеев, В.Ю. Дорофеев // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: История, достижения, перспективы. – 2010. – С. 85.







**Исследование влияния состава предкерамической суспензии  
на свойства C/ZrB<sub>2</sub>-SiC композитов, полученных методом препрегов**

**Орбант Р.А., Голосов М.А., Банных Д.А.**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*Новосибирский государственный университет,*

*Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [r.kudryakov@g.nsu.ru](mailto:r.kudryakov@g.nsu.ru)*

Бориды, нитриды и карбиды переходных металлов благодаря своей тугоплавкости, твердости и высокой прочности на разрыв рассматриваются в качестве кандидатов для применения в экстремальных термических условиях с 1960-х годов [1]. Сверхвысокотемпературные композиты, армированные волокнами и содержащие в матрице бориды переходных металлов, могут обладать повышенной прочностью и устойчивостью к тепловому удару, а также абляционной и окислительной стойкостью при температуре выше 2000 °С.

В ряду тугоплавких боридов переходных металлов ZrB<sub>2</sub> имеет одну из самых низких плотностей и достаточно высокую температуру плавления (3250 °С), а добавление SiC способствует повышению окислительной устойчивости и прочности керамики благодаря образованию боросиликатного стекла на поверхности материала при окислении. Однако такая керамика обладает низкой устойчивостью к термическому удару из-за ее хрупкости. Армирование композита на основе керамики ZrB<sub>2</sub>-SiC углеродным волокном позволяет добиться псевдопластичного характера разрушения и сохранить абляционную и окислительную устойчивость [2].

В Лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН разрабатывается новый способ получения композитов на основе матрицы ZrB<sub>2</sub>-SiC, армированных углеродным волокном, включающий получение промежуточных лент-препрегов. Были проведены первые исследования микроструктуры и механических свойств композитов C/ZrB<sub>2</sub>-SiC, полученных новым методом, результаты которых представлены в работе [3], однако этот метод требует дальнейшей оптимизации.

Целью данной работы являлось исследование влияния состава предкерамической суспензии на фазовый состав, пористость, плотность, микроструктуру и механические свойства C/ZrB<sub>2</sub>-SiC композитов. Показано, что разработанный метод является простым, вариативным, высокопроизводительным и легко масштабируемым и может быть адаптирован к формированию композита практически любой формы.

*Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. А.В. Уткину.*

#### **Литература**

1. Kuriakose A.K., Margrave J.L. The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures // Journal of the Electrochemical Society. 1964. Т. 111. № 7. С. 827–831
2. Wang Y. et al. Preparation and properties of 2D C/ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra high temperature ceramic composites // Materials Science and Engineering. 2009. Т. 524. №. 1–2. С. 129–133.
3. Уткин А.В., Прокип В.Э., Банных Д.А., Голосов М.А., Бакланова Н.И. Микроструктура и механические свойства композитов C/(ZrB<sub>2</sub>-SiC), полученных из керамических лент // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 1–8





## Синтез, структура и магнитные свойства гидридных фаз на основе интерметаллида $Ti_{0.5}Zr_{0.5}CrFe$ фазы Лавеса C14

Панченко О.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [olga.panchenko@chemistry.msu.ru](mailto:olga.panchenko@chemistry.msu.ru)

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) обратимо абсорбируют в мягких условиях значительное количество водорода и являются перспективными материалами для его компактного и безопасного хранения [1]. Внедрение водорода в кристаллическую решетку интерметаллидов сопровождается ее расширением. При этом, увеличение объема кристаллической решетки приводит к удлинению химических связей металлических атомов и оказывает влияние на магнитные свойства гидридных фаз. В настоящей работе проводили синтез гидридных фаз на основе ИМС  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}CrFe$  с гексагональной структурой фазы Лавеса C14 [4] с разной концентрацией водорода для изучения их магнитных свойств. Изучение магнитных свойств проводили на магнитометре совместно с сотрудниками физического факультета.

Структуру интерметаллического соединения и синтезированных на его основе гидридных фаз и дейтерида изучали методами рентгеновской и нейтронной дифракции и электронной микроскопией. По данным рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа и данных электронной микроскопии выплавленный образец ИМС  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}CrFe$  является однофазным. Синтезированная гидридная фаза имеет расширенную кристаллическую решетку и сохранила структуру гексагональной фазы Лавеса C14. Относительное увеличение объема кристаллической решетки достигает 17 %.

Нейтроннографическое исследование проводили совместно с сотрудниками Курчатовского Института. Измерения проводили на дейтерированном образце интерметаллида с низкой концентрацией водорода (около 1.0 D/ИМС) для снижения некогерентного рассеяния нейтронов и получения более качественной нейтронограммы. Учитывая многокомпонентный состав образца ИМС  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}CrFe$ , предварительно провели его съемку на нейтронах. При расчете позиционных параметров атомов дейтерия, распределенного в междоузлиях металлической матрицы, использовали теоретические данные, представленные в работе [2]. Полученные нейтронографические данные показали, что дейтерий заполняет позиции, типичные для фазы Лавеса C14 с гексагональной структурой [3].

### Литература

1. Семененко К.Н., Бурнашева В.В. Синтез и фазовые превращения соединений водорода с металлами // Вестн. Моск. Ун-та сер.2 химия. 1977. Т.18. №5. С.618–632.
2. Shoemaker D. P., Shoemaker C. B. Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the  $AB_2$  Friauf-Laves phases. //J. Less-Common Met. 1979. V. 68. P. 43–58.
3. Soubeyroux J.L., Fruchart D., Biris A.S. Structural Studies of Laves Phases  $ZrCo(V_{1-x}Cr_x)$  with  $0 \leq x \leq 1$  and Their Hydrides // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. P. 88–92.
4. Yu G.Y., Pourarian F., Wallace W.E. The crystallographic, thermodynamic and kinetic properties of the  $Zr_{1-x}Ti_xCrFe-H_2$  system. //J. Less-Common Met. 1985. V. 106. P. 79–87.





## Синтез и свойства новых нефуллереновых акцепторов для органических солнечных батарей

*Папковская Е.Д., Дядищев И.В.*

*Аспирант 2 года обучения*

*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия*

*Email: [papkovskaya@ispm.ru](mailto:papkovskaya@ispm.ru)*

Органическая фотовольтаика – одна из быстро развивающихся в последнее десятилетие отраслей науки и техники. В настоящее время эффективность преобразования энергии (КПД) органических солнечных батарей (ОСБ) приближается к 20 % [1] в основном благодаря значительным достижениям в разработке новых акцепторных материалов (нефуллереновых акцепторов – НФА) и оптимизации фотовольтаических устройств объемного гетероперехода [2,3]. Наиболее успешные НФА представляют собой аннелированные соединения донорно-акцепторного строения с центральным конденсированным электронодонорным фрагментом и концевыми сильными электроноакцепторными группами. Однако наиболее острой проблемой для коммерциализации ОСБ на основе высокоэффективных НФА является трудоемкость и многостадийность их синтеза, что делает эти материалы очень дорогостоящими. Поэтому набирает популярность стратегия использования синтетически более простых плоских НФА неаннелированного строения с объемными заместителями, препятствующими повороту С-С связи. КПД ОСБ на основе таких НФА уже приближается к 16 % [4]. Однако, остаются нерешенными вопросы стабильности таких НФА, комплементарности донорных материалов для них и взаимосвязи структура-свойства-производительность устройств на их основе. Поэтому разработка новых НФА с простой химической структурой и исследование их свойств для использования в ОСБ является актуальной задачей.

В данной работе разработан и осуществлен синтез четырех новых потенциальных НФА. Структуры и чистота соединений доказаны методами ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Были исследованы их оптические и электрохимические свойства, термическая стабильность, фазовое поведение, а также фотовольтаические характеристики в прототипах органических устройств.

Соединения обладают хорошей растворимостью во многих органических растворителях, достаточно высокой термической стабильностью, эффективным поглощением солнечного света как в растворах, так и в тонких пленках, имеют подходящие энергии уровней НСМО и ВЗМО для использования их в качестве акцепторных материалов в ОСБ.

*Автор выражает благодарность научному руководителю Лупоносову Ю.Н.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-43-00051).*

### Литература

1. Cui, Y., Xu, Y., et al. Single-Junction Organic Photovoltaic Cell with 19% Efficiency // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33. 2102420.
2. Armin, A. A. History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2021. Vol. 11(15). 20003570.
3. Wan, J., Dyadishchev, I., Sun, R., et al. High-performance ternary solar cells by introducing a medium bandgap acceptor with complementary absorption, reducing energy disorder and enhancing glass transition temperature // *J. Mater. Chem. A.* 2022, 10, 17122-17131.
4. Ma, L., Zhang, S., Ren, J., Wang, G., Li, J., Chen, Z., Yao, H., Hou, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202214088.





## Исследование ингибитора кислотной коррозии на основе кожуры апельсина в зависимости от способа его получения

*Папушкина А.А., Галкина А.Н., Давлетшина Л.Ф.*

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,  
Факультет химической технологии и экологии, Кафедра технологии химических  
веществ для нефтяной и газовой промышленности, Москва, Россия*

*E-mail: [papushkina02@gmail.com](mailto:papushkina02@gmail.com)*

Ингибирование коррозии металлов в кислых средах имеет важное значение в нефтегазовой промышленности [1]. В связи с затратами и неблагоприятными последствиями при применении четвертичных аммонийных соединений, все больше внимания уделяется применению экологически чистых «зеленых» ингибиторов. В качестве таких ингибиторов могут выступать экстракты растительных отходов, которые богаты фитохимическими соединениями, схожими с молекулярной и электронной структурой органических ингибиторов коррозии, что обуславливает их способность защищать металл и предотвращать коррозионные разрушения. Помимо безвредности растительного сырья стоит обратить внимание на его легкодоступность, возобновляемость и низкую стоимость [2]. В настоящее время интерес представляют цитрусовые, так как после их промышленной переработки для получения соков образуются побочные продукты в виде кожуры и семян, использование которых как экологически чистого ингибитора коррозии металла повышает их ценность [3].

Такие «зеленые» ингибиторы обычно получают путем осушки сырья и последующей экстракцией с использованием органических растворителей и водных растворов. На количество, качество и состав экстракта непосредственно влияют тип экстракции, время экстракции, температура, а также природа, концентрация и полярность растворителя. Кроме того, для выделения фитохимических веществ используют мацерацию. При этом способе растительный материал замачивают в закрытой банке, наполненной растворителем, и выдерживают при комнатной температуре в течение времени [4].

В данной работе исследование скорости коррозии проводилось в 0.5 М соляной кислоте при концентрации 100 и 1000 ppm твердого экстракта кожуры апельсина, полученного двумя способами: экстракцией и мацерацией.

В результате определения скорости коррозии гравиметрическим способом в статистических условиях при 100 и 1000 ppm твердого экстракта в кислоте, полученного экстракцией, составила 0.29 и 0.67 г/(м<sup>2</sup>·ч) соответственно. При содержании 100 и 1000 ppm твердого экстракта, полученного мацерацией, скорость коррозии приняла значения 0.15 и 0.24 г/(м<sup>2</sup>·ч) соответственно. Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации экстракта скорость коррозии увеличивается. Также стоит отметить, что наименьшие значения скорости коррозии были достигнуты при добавлении экстракта, полученного мацерацией.

### Литература

1. Промысловая химия. Ингибиторы коррозии / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, К. А. Потешкина. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2021. – 108 с.
2. Rani B. E., Basu B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview //International Journal of corrosion. – 2012. – Т. 2012.
3. Sharma K., Mahato N., Lee Y. R. Extraction, characterization and biological activity of citrus flavonoids //Reviews in Chemical Engineering. – 2019.– Т. 35. – №. 2. – С. 265-284.
4. Thakur A., Kumar A. Sustainable inhibitors for corrosion mitigation in aggressive corrosive media: a comprehensive study //Journal of Bio-and Tribo-Corrosion. – 2021. – Т. 7. – С. 1-48.



**Получение и свойства среднеэнтропийного сплава системы Fe-Cr-Ni****Парамонов А.Н.<sup>1</sup>, Сибатов В.О.<sup>1</sup>, Иванников А.Ю.<sup>2</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО "МИРЭА— Российский технологический университет", Москва, Россия*<sup>2</sup>*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН**(ИМЕТ РАН), Москва, Россия**E-mail: [paramono1994@mail.ru](mailto:paramono1994@mail.ru)*

Среднеэнтропийные сплавы являются базой, используемой для изготовления высокоэнтропийных сплавов. Поэтому среднеэнтропийные сплавы могут быть использованы для определения эталонных характеристик, которые далее используются при изучении структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов. Один из перспективных способов получения средне-, высокоэнтропийных сплавов основан на методах порошковой металлургии. Применение различных технологий подготовки порошковых материалов и их холодное прессование для формирования компактных заготовок, последующая стадия высокотемпературного спекания потенциально позволит получать как заготовки сплавов нового химического состава, так и конечные изделия из новых сплавов.

Представленные данные являются результатами работы в ИМЕТ РАН в области получения и аттестации структуры, свойств средне-, высокоэнтропийных сплавов.

Целью данной работы является изучение процесса получения порошковых среднеэнтропийных сплавов системы Fe-Cr-Ni, анализ их свойств.

Для получения механической смеси были использованы элементные порошки Fe, Ni фракционным составом менее 71 мкм. Порошок хрома ПХ-1 имел фракционный состав менее 15 мкм.

Для получения смесей 30 масс.% Fe – 30 масс.% Cr – 20 масс.% Ni использовали смеситель типа «пьяная бочка» марки Турбула. Время смешения 320 минут.

Прессование образцов осуществляли из полученной шихты в цилиндры диаметром 25 мм.

Спекание образцов было выполнено в вакуумной печи при температуре 1300 °С. Также спеченные образцы были переплавлены в аргонодуговой печи для получения литых заготовок.

Изучено изменения плотности в зависимости от способа получения компактных образцов (спекание, аргонодуговой переплав). Выявили, что образцы после спекания имеют плотность 6.91 г/см<sup>3</sup>, а после электродугового переплава 7.84 г/см<sup>3</sup>.

Провели измерение твердости по методу Роквелла. После спекания и электродугового переплава образцы демонстрируют твердость HRA 38 ± 1 и 55 ± 1, соответственно.

Полученные спеченные образцы пригодны для последующей операции горячей ротационнойковки с целью повышения плотности и подготовки цилиндрических образцов для изучения структуры и физико-механических свойств. Переплавленные образцы могут быть использованы для исследования структуры и физико-механических свойств без дополнительной обработки.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00851, <https://rscf.ru/project/22-29-00851/>. Авторы выражают благодарность к.т.н. С. В. Конушкину.*



**Методы повышения эффективности синтеза эпоксиакрилового олигомера****Петров Н.С.<sup>1</sup>, Бабкин О.Э.<sup>2</sup>, Ильина В.В.<sup>2</sup>***Начальник отдела маркетинга и продаж*<sup>1</sup>ООО «ТД Хайлон-Рус», Москва, Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,

Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: [rnd\\_chemist@mail.ru](mailto:rnd_chemist@mail.ru)*

Эпоксиакриловые смолы — продукты ступенчатого процесса поликонденсации различных эпоксидных смол и этиленненасыщенных карбоновых кислот, сегодня присутствуют во многих отраслях промышленности и лидировали на мировом рынке УФ-отверждаемых материалов в последние годы. При этом российский рынок не отмечен значительным производством УФ-отверждаемых материалов и имеет ограниченный ассортимент промышленных материалов на основе эпоксиакрилатов.

Основной задачей исследования являлась разработка методики синтеза эпоксиакрилового олигомера (ЭАО), предполагающая оптимизацию процесса [1]. Сложность в осуществлении синтеза ЭАО состоит в нестабильности системы и протекании нежелательных и трудно контролируемых реакций, к которым, в первую очередь, относят полимеризацию акриловой кислоты при ее нагреве, и катализируемую кислотами и аминами полимеризацию эпоксидной смолы. Эти реакции уменьшают выход целевого продукта, приводят к нежелательной самополимеризации реакционной массы, засорению оборудования и т.д.

Было проведено исследование факторов, влияющих на процесс этерификации эпоксидной смолы акриловой кислотой, которые рассматривали не только с точки зрения химизма, но и с точки зрения массо- и теплообменных процессов.

В результате были предложены, обоснованы и реализованы следующие способы оптимизации процесса синтеза ЭАО:

1. Увеличение температурного режима синтеза для повышения скорости реакции и массообменных процессов (экспериментально выявлен оптимальный температурный интервал 120–160 °С).
2. Интенсификация насыщения реакционной смеси кислородом воздуха для активации ингибитора и ингибирования нежелательной самопроизвольной полимеризации.
3. Изменение условий загрузки исходных компонентов (переход на дробное добавление акриловой кислоты в реакционную смесь).

Описанные приемы позволили сократить время синтеза ЭАО в сравнении с известными методами практически в 2 раза, без риска нежелательной полимеризации. На основании данных ИК- и ЯМР спектроскопии, полученный продукт не содержал примесей исходных веществ или побочных продуктов. Полученный продукт представлял собой однородную прозрачную вязкую жидкость светло-желтого цвета (цветность по Гарднеру < 3), без запаха. Массовая доля нелетучих веществ составила 85 %, кислотное число < 5 мг КОН/г. Молекулярная масса продукта ~500 г/моль, плотность при 20 °С ~ 1.1–1.2 г/см<sup>3</sup>.

По технологическим характеристикам и качеству полученный ЭАО не уступает промышленно выпускаемым аналогам.

**Литература**

1. Петров Н. С. Исследование синтеза эпоксиакрилового олигомера с помощью спектроскопии ЯМР 1H / Н. С. Петров, Е. В. Сивцов, А. Д. Семенова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 39(65). – С. 57–62.





**Разработка метода пропитки нанопористых сетчатых сополимеров  
N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля  
жидкокристаллическими клинообразными амфифильными мезогенами  
на основе молекулы 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты**

**Пикалов Е.С.<sup>1,2</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет ФФХИ, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия*

*E-mail: [Pikalov\\_ES@yandex.ru](mailto:Pikalov_ES@yandex.ru)*

Развитие современных высоких технологий требует создания новых функциональных адаптивных материалов. Перспективным подходом к созданию материалов с контролируемой морфологией и адаптивными свойствами является самоорганизация клинообразных амфифильных мезогенов в супрамолекулярные структуры. Они имеют уникальную способность к самопроизвольной трансформации в новые структуры под действием внешних факторов, что делает их перспективными для создания «умных», чувствительных к внешним воздействиям материалов, например, ионпроводящих мембран. Такие мембраны будут иметь определенные размеры и топологию ионных каналов, в отличие от коммерчески успешных в данный момент мембран “Nafion”, главной проблемой использования которых, является отсутствие четкого понимания их внутренней структуры.

Данная работа является частью работы, посвященной синтезу и изучению новых типов мезогенов и выяснению возможности получения из них самоорганизующихся систем с сеткой гидрофильных каналов заданной морфологии для транспортировки ионов в мембранах.

Ранее были синтезированы 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфоновая кислота и ее пиридиновая и натриевая соли, исследованы их термотропные свойства, было изучено их фазовое поведение при различных температурах в тонких пленках, исследована возможность ориентации молекул с помощью магнитного поля.

Данное исследование посвящено разработке метода пропитки нанопористых сетчатых сополимеров N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля жидкокристаллическими клинообразными мезогенами на основе 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты для создания трехмерной ионпроводящей мембраны.

Полимерные мембраны, полученные фотоотверждением мономерных смесей состава 40 : 60 и 60 : 40 масс.% с добавкой разветвленного сополимера в качестве порогена, пропитывались клинообразными мезогенами в различных температурных и временных условиях из расплава и раствора. Пропитанные мембраны были исследованы методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

На дифрактограммах мембраны, пропитанной бензолсульфоновой кислотой, наблюдаются рефлексы гироидной фазы, пики смектической структуры отсутствуют, что указывает на формирование равновесной морфологии внутри мезопор. На дифрактограммах мембраны, пропитанной пиридиновой солью появляется широкий пик, который можно отнести к разупорядоченной смектической фазе с параметром  $a = 37.8 \text{ \AA}$  и с размером доменов, ограниченных мезопорами. Пропитка мембран натриевой солью не была возможна из-за высокой температуры плавления и близости ее к температуре разложения самого мезогена. Таким образом, показана возможность пропитки полимерных пленок мезогенами клинообразной формы. Наиболее оптимальным способом пропитки является метод пропитки из расплава.





## Исследование возможности очистки помола бериллиевой керамики от примеси железа

*Пичугова О.Д., Волкова Т.С., Рудских В.В.*

*Лаборант радиохимического анализа 5 разряда*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», Озерск, Россия*

*E-mail: [cpl@po-mayak.ru](mailto:cpl@po-mayak.ru)*

Одним из широко используемых в промышленности способов тонкого измельчения различных материалов является дробление с помощью мелющих тел. Последние в зависимости от характеристик (прежде всего, крупности и твердости) измельчаемого сырья могут быть изготовлены из различных типов материала, иметь разнообразные форму и размер. Наиболее распространенными являются шаровые мелющие тела.

В технологии изготовления изделий из бериллиевой керамики в филиале ФГУП «ПО «Маяк» — «Базальт» на этапе помола дробленых брикетов ВеО используются шары из стали марки ШХ15. Абразивное изнашивание мелющих шаров способствует засорению размалываемого материала, что приводит к увеличению содержания железа в готовом продукте. Для решения указанной проблемы весьма перспективным представляется способ очистки, предполагающий контакт молотого продукта с разбавленной HCl. Следует ожидать, что в данных условиях примесь железа растворится, а ВеО (продукт) не взаимодействует с HCl.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании полноты растворения стружки стали марки ШХ15 при контакте с растворами HCl.

Эксперимент осуществляли следующим образом. Стружку марки ШХ15 помещали в стеклянный термостойкий стакан и заливали контактным раствором, в качестве которого использовали растворы HCl с молярными концентрациями 0.4, 0.6 и 1.0 М. Соотношение Т : Ж составило 1 : 50 г/см<sup>3</sup>, время контакта — 7 ч. Исследование проводили при температуре  $23 \pm 2$  °C и  $75 \pm 5$  °C. По истечении 7 ч нерастворившийся остаток отделяли от раствора методом фильтрования через фильтр «синяя лента». Остаток сушили на фильтре в сушильном шкафу при температуре 50 °C до постоянной массы, взвешивали и определяли фазовый состав методом рентгенофазового анализа.

Согласно результатам экспериментов установлено, что при контакте раствора HCl со стружкой происходит ее растворение, сопровождаемое газовой выделением и разогревом смеси.

Подтверждено, что нагрев контактного раствора способствует взаимодействию железа и соляной кислоты, однако полного растворения стружки достичь не удалось независимо от концентрации раствора HCl в исследуемом диапазоне. Нерастворимый остаток составил около 15 % от исходной массы растворяемой стружки, в его составе обнаружены (в порядке уменьшения массовой доли фазы): карбиды железа (Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), метагидроксид железа (FeO(OH)) и смешанный оксид железа II и III (Fe<sub>2.897</sub>O<sub>4</sub>). Смешанный оксид железа принципиально может быть полностью растворен за счет увеличения времени контакта смеси, от карбидов невозможно избавиться данным способом (реагируют только с концентрированными кислотами).

Таким образом, для удаления примеси железа из продукта помола ВеО наиболее целесообразно использовать комплексный подход, включающий метод магнитной сепарации и химической очистки с использованием 0.4–1.0 М раствора HCl при повышенной температуре.



**Оценка остаточных напряжений в органических стеклах****Плоцких М.О., Марков А.В.**

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: [mariaplotskikh@gmail.com](mailto:mariaplotskikh@gmail.com)

В авиационной промышленности широко используются конструкционные полимерные материалы. Одним из таких полимеров является поликарбонат (ПК). У оргстекла, в том числе ПК, есть существенный недостаток – растрескивание, главной причиной которого являются напряжения: «внешние», возникающие при монтаже, и «внутренние», остаточные, возникающие при формовании органического стекла.

В работе были рассмотрены поляризационно-оптическими методы оценки остаточных напряжений в оргстеклах [1,2]. В качестве испытуемого образца выступал монолитный листовой поликарбонат «Новаттро», ТУ 2246-03-81057157-2008 (ООО "СафПласт", Казань). Проведено измерение двойного лучепреломления образцов (ДЛП) по ГОСТ 3519-69 до и после термообработки компенсационным методом и исследование интерференционного изображения данных образцов ПК. Определены остаточные напряжения в образцах, произведен расчет времен релаксации этих напряжений, была исследована зависимость долговечности от напряжений в ПК оргстеклах.

**Выводы:**

1. Была оценена неоднородность ДЛП листового ПК и установлена зависимость ДЛП от величин остаточных напряжений  $\sigma_{ост}=11000(\Delta n)$ , МПа

2. Изучено влияние термообработки ПК на остаточные напряжения и могут быть оценены времена их релаксации:  $\tau_p = -t/\ln(\sigma_{ост}/\sigma_{ост0})$ .

3. Исследованы интерференционные изображения образцов в скрещенных поляроидах [2], что позволило визуализировать ориентационные эффекты и оценить распределение остаточных напряжений на всей площади ПК оргстекла [3].

4. С использованием уравнения Журкова были оценены времена начала растрескивания исследованного ПК при различных величинах внешнего напряжения, рассчитана долговечность образцов при их эксплуатации без растрескивания [4]. С учетом максимальных остаточных напряжений допустимое напряжение составило 1.7 МПа

**Литература**

1. А. В. Марков, Д. И. Дериволков, Д. С. Дуванов. Исследование напряженного состояния и оценка остаточных напряжений в термомодеформированном листовом поликарбонате // Пластические массы, 2019. № 3-4. С. 21- 24.
2. Марков А.В., Лобанов В.Н. Оценка напряженного состояния поликарбонатных монолитных листов оптико-поляризационными методами // Тонкие химические технологии, 2022. Т.17. № 1. С. 18-23.
3. Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов. – М.: Изд. МИТХТ, 2014. 138 с.
4. Марков А.В., Семеняк П.А. Растрескивание листового монолитного поликарбоната в напряженном состоянии // Тонкие химические технологии, 2018. Т. 13. № 3. С. 72-78.
5. Дуванов Д.С., Марков А.В. Исследование растрескивания термоформованных изделий из монолитного поликарбоната листового поликарбоната / Сб. тезисов XLV Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения», 16–19 апреля 2019 г. –Москва: МАИ, С. 843-844.





**Получение термообратимых биосовместимых гидрогелевых чернил для 3d-печати на основе *i*-каррагинана для тканевой инженерии и регенеративной медицины**  
**Поletaева П.А.<sup>1</sup>, Захарова В.А.<sup>1</sup>, Кильдеева Н.Р.<sup>1</sup>, Гордеев В.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Кафедра химической технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Москва, Россия

<sup>2</sup>PharmPrint, Москва, Россия

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

3D-печать – это технология воспроизводимого аддитивного формирования трехмерного объекта с высокой геометрической точностью в соответствии с его исходной цифровой моделью. Одной из главных стратегических задач в этой области является поиск новых материалов и расширение технологических подходов реализации процессов их производства. Так, в области тканевой инженерии, наибольший интерес представляет возможность использования в качестве «чернил» гидрогелей и/или концентрированных растворов биосовместимых полимеров, удовлетворяющих технологическим требованиям аддитивного производства. Уникальные свойства биополимеров, в том числе возможность связывания большого количества воды, позволяют напечатанным гидрогелевым структурам имитировать мягкие ткани, обеспечивая непрерывное поступление питательных веществ, способствуя функционированию инкапсулированных в полимерной матрице клеток.

Целью данной работы является расширение ассортимента используемых материалов и адаптация новых технологических подходов для прецизионной инъекционной поршневой 3D-печати, путем создания «умных» гидрогелевых чернил на основе связанного феруловой кислотой (ФК) *i*-каррагинана. Введение ФК не только повышает термообратимую гибкость и организацию сетки, при переходе гель-раствор-гель, но и придает конечному изделию противовоспалительную, антиагрегантную, антибактериальную, противовирусную активность.

В качестве объектов исследования использовали растворы *i*-каррагинана Type II (Sigma, США), различной концентрации (от 2 до 3 масс.%). Изучены концентрационные зависимости температуры гелеобразования и динамической вязкости и их влияние на процессы структурообразования при получении термообратимых чернил для 3D-печати, с использованием вивровискозиметра SV-10 (AND, Япония). Установлена величина гистерезиса. Для определения прочности гелей, оценивали сопротивление деформации гидрогелевых систем в условиях одноосного сжатия при постоянной нагрузке 5 kN на универсальной испытательной машине Инстрон 5965 (Instron, Великобритания).

Определены значения температуры и pH, установлены оптимальные молярные соотношения связывания *i*-каррагинана феруловой кислотой. Рассчитаны значения энергии активации процесса гелеобразования при разном содержании ФК (от 0.025 до 0.5 моль/моль). Выявлено различие между температурой гелеобразования и температурой плавления, полученной с использованием термогравитрического анализатора SDTQ50 (Thermo, США), как для исходных, так и для сшитых образцов. Зафиксировано увеличение показателей напряжения и деформации при сжатии для связанных ФК систем. Влияние ФК на структуру полимерной цепи каррагинана оценивали методом Фурье-ИК спектроскопии. Определены оптимальные параметры 3D-инъекционной печати гидрогелевых структур на установке компании (PharmPrint, Россия).

Такой подход к адаптации гидрогелей на основе системы *i*-каррагинан-феруловая кислота открывает новые возможности для проектирования и производства трехмерных тканевых 3D-конструкций с топографической, биологической и биомеханической совместимостью с живыми тканями.





## Изучение закономерностей синтеза металлоксидных катализаторов роста углеродных нанотрубок с использованием метода полимеризованных комплексных предшественников

Полякова О.Ю., Прудченко А.П., Савоськин М.В., Протасевич Ю.С.

Младший научный сотрудник

ГБУ «Институт физико – органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,  
Донецк, Россия

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

Открытие Iijima в 1991 году углеродных нанотрубок (УНТ) привело к исследованию закономерностей процессов получения углеродных наноматериалов (УНМ) с заданными свойствами [1]. CVD – метод синтеза УНТ широко используется в промышленности благодаря: простоте и гибкости технологии; дешевизне прекурсора углерода; высокому выходу ОУНТ до 95 %; возможности роста УНТ на поверхностях различной формы и размеров; низкое энергопотребление. Факторами, влияющими на синтез УНТ методом CVD, являются: природа газа-прекурсора углерода, геометрия реакционной камеры, скорость потока газа, природа катализатора, время реакции, температура и давление в реакционной камере и т. д., но определяющими являются природа прекурсора углерода, катализатора и носителя катализатора [2].

Разработана, адаптирована и отработана эффективная методика получения металлоксидных катализаторов (МОК) роста УНТ, которая предполагает стадию предорганизации системы с формированием 3d – матрицы предкатализатора в твердом виде, определяющей морфологию, пористость и дисперсность катализатора. В основе методики лежит метод полимеризованных комплексных предшественников (ПКП), являющийся, по сути, разновидностью хелатного метода золь – гель технологии. Суть данного метода заключается в использовании способности катионов металлов 3d – группы (Fe, Co, Ni) образовывать с углеводами (моно -, ди - и полисахаридами), спиртами и т.д. комплексы состава  $Me(NO_3)_xL$ , где L – органический лиганд. Метод ПКП отличается тем, что к раствору нитрата кальция помимо расчетного количества нитратов железа и кобальта, растворенных в минимальном количестве дистиллированной воды дополнительно вводится углевод при молярном соотношении углевод : Me от 5:1 до 10:1.

CCVD – синтез углеродных наноматериалов с использованием различных металлоксидных катализаторов проводился на установке для химического осаждения углерода из газовой фазы по описанной ранее методике [3]. На основании сравнительного анализа эффективности действия металлоксидных катализаторов роста углеродных нанотрубок в CCVD процессе установлено, что производительность процесса зависит от метода нанесения катализатора на носитель и существенно повышается в ряду: К-ИМ (импрегнация) < К-ЗГ (золь-гель) < К-ПКП (полимеризованных комплексных предшественников), что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии.

По данным ПЭМ и РФА применение метода полимеризованных комплексных предшественников в темплатном синтезе МОК позволяет получать высокоэффективные и селективные катализаторы роста многостенных УНТ, использование которых в CVD – процессе приводит к образованию однородных по структуре массивов многостенных углеродных нанотрубок.

### Литература

1. Елисеев, А.А. Функциональные материалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // М.: Физматлит, 2010. – 456 С.
2. Гончарук, В.В. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы/ В.В. Гончарук [и др] // Киев: Наукова Думка, 2002. – 541 С.
3. Прудченко, А.П. Закономерности процесса темплатного синтеза пористых углеродных материалов методом CVD / А.П. Прудченко [и др] // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. 2018. – №5(11). – С. 299–303.



**Влияние содержания титана на свойства стеклянных волокон на основе базальта****Попов С.С., Гутников С.И.**

Аспирант 3 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*E-mail: [nobko32@yandex.ru](mailto:nobko32@yandex.ru)

Полимерные композиционные материалы на основе базальтовых волокон, обладают уникальными термическими и механическими характеристиками, такие как возможность использования их при сильном нагреве, а также хорошие показатели модуля прочности, упругости и износостойкости, заставляют ученых обратить на них внимание и углубиться в их изучение. В таких сферах, как градостроительство, авиапромышленность, ветроэнергетика уже виден рост интереса исследовательской деятельности в сфере получения сверхпрочных и сверх модульных волокон.

Наибольшая доля исследований по данной теме направлена на исследование процесса получения волокон, а их физико-химические качества изучены в меньшей степени. Упор в большей части этих исследований сделан на изучение зависимости связи химических составов и вязкости с кристаллизацией базальтовых расплавов. Можно найти исследования по различным оксидам, таким как оксиды Fe, Al, Zr, Mg и Zn, и о том, как влияет наличие разных элементов в базальтовых стеклах и непрерывных волокнах на их свойства.

Катионы железа способны выступать и в роли компонента каркаса стекла, и в качестве модификатора. Хорошо известно, что катионы титана и катионы железа могут выполнять обе функции в структуре алюмосиликатных стекол. Небольшие изменения концентрации  $TiO_2$  в шихте могут изменить их свойства в разных состояниях, например, в волокнах поменяются прочностные характеристики, а в расплаве – может измениться вязкость и плотность.

Базальтовые стёкла и волокна готовили на основе андезито-базальта Сильцевского месторождения. В работе были изучены стекла и волокна с содержанием  $TiO_2$  от 3 до 9 масс.%. Найдены условия получения 5 составов стекол на основе природного базальта с содержанием оксида титана от 3 до 9 масс.% и изучены их физико-химические свойства.

При увеличении содержания титана в образцах выше 5 %, происходит значительные изменения структурной роли атомов титана в стекле. Из результатов расчёта параметра  $NBO/T$  показано, что данный параметр значительно снижается для образцов, содержание титана в которых превышает 5 %, степень полимеризации, как и количество тетраэдрически координированных атомов, возрастает, что в свою очередь свидетельствует о преобладании роли титана в качестве модификатора сетки при низких его содержаниях, ниже 5 %, а при содержаниях выше титан уже начинает выступать в качестве сеткообразователя. Кроме того, это предположение подтверждают и результаты рентгенофазового анализа, результаты мессбауэровской спектроскопии.

Данные рентгенофазового анализа показали присутствие большого количества фаз: псевдобрукита и армоколита, в данных минералах атомы железа находятся в октаэдрическом окружении кислорода. Уменьшение количества тетраэдрически ориентированного  $Fe^{3+}$  должно было привести к деполимеризации структуры и повлиять на значение параметра  $NBO/T$ , рассчитанного с учётом результатов мессбауэровской спектроскопии. Так как железо в данной координации играло сеткообразующую роль, данный параметр должен был увеличиться, однако, он продолжал уменьшаться, что свидетельствует о том, что вышеуказанную позицию сеткообразующих тетраэдрически ориентированных  $Fe^{3+}$  начали изоморфно замещать атомы титана.





## Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ на модифицированном углеродном сорбенте

Похвалитова А.А., Гайдукова А.М.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: [pokhvalitova\\_anastasia@mail.ru](mailto:pokhvalitova_anastasia@mail.ru)

Одними из самых агрессивных и вредных поверхностно-активных веществ для человека и экологии в настоящее время являются анионные ПАВ. Этот тип ПАВ используется повсеместно в быту, а также в различных отраслях промышленности. Вследствие этого очистка сточных вод от анионных ПАВ – это актуальная проблема, которая требует к себе особого внимания.

В работе рассмотрен сорбционный метод очистки растворов от анионных ПАВ с предварительной электрохимической анодной обработкой порошкового углеродного сорбента «ОУ-А», которая является экологически безопасной и управляемой за счет подбора среды и режимов ведения процесса электролиза [1].

Электрохимическую модификацию поверхности угля проводили в электролизере в 5 % растворе  $\text{HNO}_3$  в течение 15 минут в ячейке с анионообменной мембраной при наложении анодной поляризации. Затем уголь промывали в дистиллированной воде и сушили до постоянной массы. Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора, содержащего 50 мг/л NaDDS. Остаточную концентрацию органического ПАВ определяли исходя из анализа показателя ХПК – химическое потребление кислорода.

В ходе экспериментальных исследований был подобран режим электрохимической обработки угольного сорбента. Были получены зависимости равновесной концентрации ПАВ от продолжительности сорбции на модифицированном при разной плотности тока сорбенте (рисунок 1).

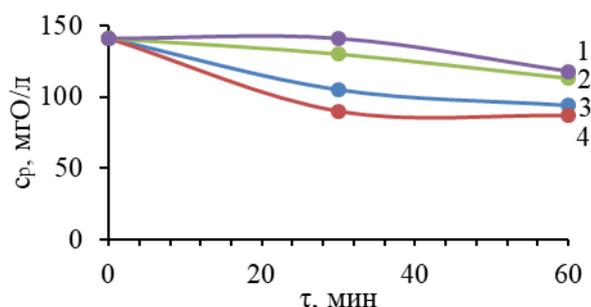


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации ПАВ (ХПК, мгО/л) от продолжительности адсорбции на сорбенте без обработки (1) и после обработки сорбента при плотности тока  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  (2),  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  (3) и  $0.5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  (4)

Из данных, представленных на рисунке, видно, что анодная электрохимическая модификация поверхности «ОУ-А» способствует уменьшению остаточной концентрации ПАВ в водном растворе. Следует отметить, что уменьшение плотности тока обработки благоприятно сказывается на сорбционной способности угля, а при  $i = 0.5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  степень извлечения NaDDS из водных растворов повышается на 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ\_2022\_002.

### Литература

1. Varentsov, V.K., Varentsova, V.I. Electrochemical modification of a nonwoven fibrous carbon material in sulfuric acid solution// J. Appl. Electrochem. – 2015. – V.88. – №10. – P.1650–1655.





## Получение гидрогелевых чернил для 3D-печати на основе сшитого альгината натрия

Привалова Ю.И.<sup>1</sup>, Захарова В.А.<sup>1</sup>, Гордеев В.В.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина  
(Технологии. Дизайн. Искусство)», Кафедра химической технологии полимерных  
материалов и нанокмпозитов, Москва, Россия

<sup>2</sup>PharmPrint, Москва, Россия

E-mail: [juliapivalova10@gmail.com](mailto:juliapivalova10@gmail.com)

Экструзионные методы 3D-печати широко используются для биопроизводства скаффолдов, для тканевой инженерии, с заданными размерами, формами и свойствами, которые определяются характером тканевого дефекта. Для создания биосовместимых имплантируемых систем из 3D-модели требуются высокогидратированные биосовместимые биочернила (bioink). В процессе развития аддитивных технологий появилась возможность использовать в качестве «чернил» концентрированные растворы полимеров или гидрогели с гибкими и организованными сетками. Альгинат натрия, полученный из морских водорослей, является потенциальным анионным биоинком для изготовления трехмерной структуры с высокой геометрической точностью и инкорпорированными клеточным материалом.

Хотя концентрированные растворы альгината и обладают рядом привлекательных свойств для трехмерной биопечати, однако их низкая механическая стабильность является основной проблемой получения устойчивых трехмерных структур, требующей дальнейшего решения.

Целью данной работы является расширение ассортимента используемых материалов для технологии 3D-печати, также известной, как аддитивное производство, за счет изготовления пригодных гидрогелевых чернил на основе связанного феруловой кислотой (ФК) альгината натрия. ФК является фенольным соединением, способным образовывать сшитые пространственные структуры с полисахаридами и белками через резонансно стабилизированный свободнорадикальный интермедиат.

В качестве объектов исследования использовали высоковязкие растворы натриевой соли альгиновой кислоты, различной концентрации. Изучены концентрационные зависимости свойств растворов в зависимости от показателей вязкости, электропроводности и pH. Также в ходе выполнения работы было впервые проведено обратное титрование альгината натрия, с целью установления количества карбоксилатных групп. Построены зависимости константы кислотности от степени протонирования альгиновой кислоты. На основе полученных данных, установлены оптимальные рабочие концентрации, обеспечивающие получение гидрогелевых чернил с необходимыми функциональными параметрами.

Определено значение pH и установлены оптимальные мольные соотношения при конъюгировании альгината натрия с феруловой кислотой. Рассчитаны значения энергии активации процесса гелеобразования при разном содержании ФК (от 0.025 до 0.5 моль/моль). Влияние ФК на структуру полимерной цепи альгината оценивали методом FTIR. Определены оптимальные параметры 3D-инжекционной печати гидрогелевых структур.

Полученные гидрогелевые чернила на основе сшитого ФК альгината натрия, благодаря комплексу уникальных свойств (биоразлагаемость и биосовместимость, нетоксичность, упругость), перспективны для биопечати предназначенных для биомедицинского применения каркасных структур в технологии 3D-инъектирования, на установке компании (PharmPrint, Россия).





**Моделирование сплавов для многоступенчатого  
термосорбционного компрессора водорода**

**Прохоренков М.А.**

*Аспирант 3 года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [mik11995@yandex.ru](mailto:mik11995@yandex.ru)*

Развитие альтернативных источников энергии и, в частности, водородной энергетики предопределило повышенный интерес к веществам, способным эффективно аккумулировать и компримировать водород. Для этого наиболее актуальными являются ИМС (интерметаллические соединения). На сегодняшний день с появлением композитных баллонов высокого давления требуется и разработка низкотемпературного термосорбционного компрессора водорода.

Целью данной работы было моделирование и исследование водородсорбционных свойств многокомпонентных металлических сплавов от низкого до высокого давления на основе структурных типов  $AB_2$  и  $AB_5$ , пригодных для использования в металлгидридном компрессоре водорода и для хранения водорода.

В настоящей работе для расчёта свойств ранее не исследованных ИМС была применена разработанная в нашей лаборатории статистическая модель, использующая уже известные литературные данные термодинамических параметров реакций абсорбции-десорбции водорода интерметаллическими композициями структурных типов  $AB_2$  и  $AB_5$ .

С использованием статистической модели прогноза были рассчитаны водородсорбционные термодинамические параметры сплавов от низкого до высокого давления. Сплавы были синтезированы и охарактеризованы методом РФА и EDX, и для них были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных термодинамических параметров для оценки корректности работы модели прогноза.

*Исследование выполнено по Программе развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные экологические изменения» и поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проектами # АААА-А16-116053110012-5 и 122012400186-9.*





## Оценка разрушения алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в процессе переработки полимерных композитов на основе вторичного полипропилена

Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П.

Аспирант, 4 год обучения

Уфимский университет науки и технологий,  
химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: [artps96@yandex.ru](mailto:artps96@yandex.ru)

Алюмосиликатные микросферы (АСМ) и полые стеклянные микросферы (ПСМ) являются перспективными наполнителями для полимерных композитов на основе вторичных термопластов за счет дешевизны, химической стойкости, гидрофобности и низкой истинной плотности ( $0.44\text{--}0.58\text{ г/см}^3$ ) из-за практически непроницаемой оболочки. Использование их в качестве наполнителя для полимерных композитов должно приводить к уменьшению веса материала, однако, в процессе переработки происходит частичное разрушение частиц и значения фактической плотности не соответствуют расчетной величине. Целью работы являлась оценка количества разрушенных частиц микросфер в процессе переработки полимерного композита на основе вторичного полипропилена.

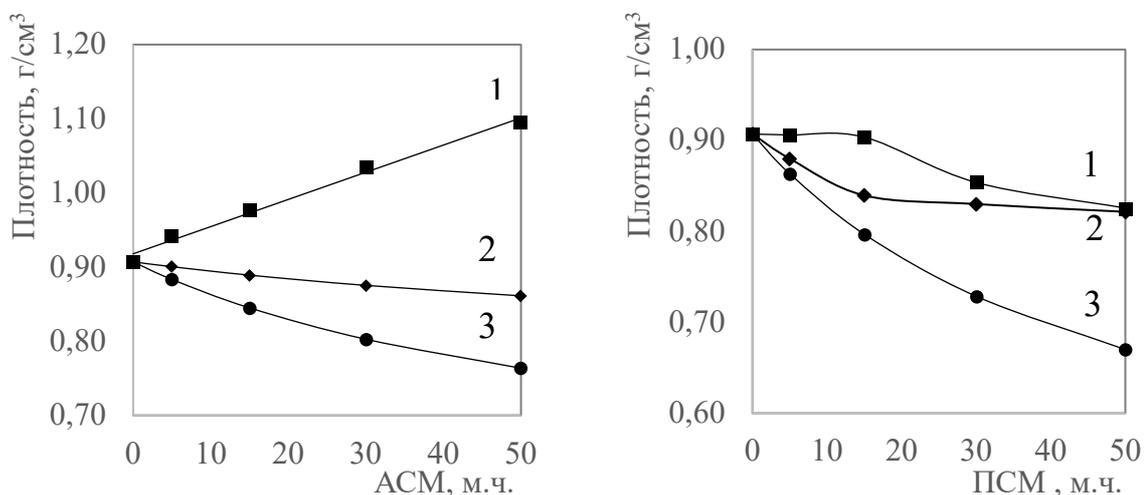


Рис. 1. Экспериментальная (1, 2) и расчётная (3) плотность полимерных композитов (м.ч. – массовые части наполнителя на 100 массовых частей полимера). Метод 1 (1), 2 (2).

Приготовление полимерных композитов проводили с помощью пластографа ЕС (Brabender) при температуре  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорости вращения роторов 30 об/мин в течении 15 минут. Образцы для исследования были приготовлены методом прессования на автоматическом гидравлическом прессе Auto MH-NE (Carver) при  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  и силе 5000 кгс. Варьировали способ ввода наполнителя в камеру смешения пластографа. Согласно первому методу, вторичный полипропилен и частицы микросфер подавали в камеру пластографа одновременно. В процессе переработки образцов вторым методом в смесительную камеру сначала вносили вторичный полипропилен, а после его плавления по истечении 3 мин добавляли расчетное количество наполнителя.

Показано, что при переработке полимерных композитов с включением алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер методом 1 в среднем 45 % и 23 % частиц, соответственно, подвержены разрушению. В случае метода 2 как для АСМ, так и для ПСМ происходит разрушение около 14 % частиц.

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





**Изучение процесса гелеобразования в растворах полисахаридов  
для 3D-персонализированной печати гидрогелевых патчей  
Растригина В.О.<sup>1</sup>, Захарова В.А.<sup>1</sup>, Кильдеева Н.Р.<sup>1</sup>, Гордеев В.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина  
(Технологии. Дизайн. Искусство)», Кафедра химической технологии полимерных  
материалов и нанокмпозитов, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>PharmPrint, Москва, Россия*

*E-mail: [rastrigina00@mail.ru](mailto:rastrigina00@mail.ru)*

3D-печать или по-другому аддитивное производство – это ряд процессов для прецизионного изготовления трехмерных объектов путем послойного наложения материала на основе цифровой 3D-модели, имеющее большой потенциал в изготовлении персонализированных изделий для широкого спектра областей применения, в том числе в косметологии, регенеративной медицине, тканевой инженерии. В процессе развития 3D-печати появилась возможность использовать в качестве «чернил» гидрогели, которые удовлетворяют технологическим требованиям аддитивного производства. Биополимеры зарекомендовали себя в качестве доступных, нетоксичных, биоразлагаемых, биосовместимых, химически универсальных и функциональных соединений, носителей БАВ. Высокогидратированные биополимерные гидрогелевые структуры одним из которых является возможность связывания большого количества воды, что позволяет напечатанным гидрогелевым структурам имитировать мягкие ткани, обеспечивая непрерывное поступление питательных веществ.

Преимущества использования 3D-инжекционной поршневой печати структурированными наполненными гидрогелевыми чернилами в биомедицинской и косметической областях включают разработку персонализированных изделий с учетом требований конкретного потребителя, высокую точность и создание сложных структур в течение короткого времени, с заданными физико-механическими и морфологическими свойствами.

Целью данной работы является изучение свойств, адаптация и разработка технологических подходов к 3D-инжекционной печати на установке компании (PharmPrint, Россия) рядом биосовместимых биополимеров (агар, i-каррагинан и альгинат натрия), путем создания на их основе гидрогелевых чернил, структурированных галловой кислотой (ГК). ГК известна своими антиоксидантными, терапевтическими свойствами, включая выраженные противораковые и антибактериальные свойства. Введение ГК в биополимерную матрицу способствует образованию гибкой сшитой пространственной структуры и придает конечному изделию противовоспалительную, антибактериальную, противовирусную активность.

В качестве объектов исследования использовали рабочие растворы агара ( $M_w=164$  кДа) концентрации 3.5 масс.%, i-каррагинана концентрации 2.5 масс.% и альгината натрия ( $M_w=552$  кДа) концентрации 4 масс.%. Установлены оптимальные мольные соотношения связывания биополимеров с галловой кислотой. Рассчитаны значения энергии активации процессов гелеобразования при разном содержании ГК (от 0.025 до 0.1 моль/моль). Выявлено различие между температурой гелеобразования и температурой плавления, полученной с использованием термогравитрического анализатора SDTQ50 (Thermo, США), как для исходных, так и для сшитых образцов. Влияние ГК на структуру полимерной цепи биополимеров оценивали методом ЯМР и Фурье-ИК спектроскопии.

Такой подход к адаптации гидрогелей на основе системы биополимер-галловая кислота открывает новые возможности для проектирования и производства биологически-активных персонализированных 3D-конструкций с топографической, биологической и биомеханической совместимостью с живыми тканями, для косметологических целей.





**Исследование температурных зависимостей удельной электропроводности  
*n*-гептана с антистатическими присадками**

**Репина О.В., Таразанов С.В., Никульшин П.А.**

*Научный сотрудник*

*Всероссийский научно-исследовательский институт по нефтепереработке,  
Москва, Россия*

*E-mail: [ovrepina@vniinp.ru](mailto:ovrepina@vniinp.ru)*

Для уменьшения опасности образования зарядов статического электричества в углеводородных топливах при операциях, связанных с интенсивным трением (перекачках, перемешивании и пр.), применяются антистатические присадки. В настоящее время углеводородные топлива легируются беззольными антистатическими присадками импортного производства, отечественные аналоги отсутствуют. Для разработки эффективных беззольных антистатических присадок необходимо обладать сведениями об их свойствах. На сегодняшний день отсутствует единый метод изучения фундаментальных свойств такого рода присадок, в связи с чем в настоящей работе рассмотрен подход, заключающийся в исследовании зависимости электропроводности углеводородных сред с антистатическими присадками от температуры.

Исследования проводили с использованием 5 образцов присадок различных производителей. В качестве модельной системы использовали *n*-гептан с чистотой 99.7 % масс. по ГЖХ, и  $\sigma = 2 \pm 1$  пСм/м. Эксперименты выполняли при температуре от 319 до 349 К. Для обработки данных использовали значения приведенной электропроводности:

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{C_{АП}} \quad (1)$$

где:  $\sigma$  – удельная электропроводность, пСм/м;  $C_{АП}$  – концентрация антистатической присадки, ppm.

С применением предложенного подхода были исследованы зависимости электропроводности *n*-гептана с современными антистатическими присадками от температуры. На основе полученных зависимостей приведенной электропроводности от времени при избранной температуре были определены величины электропроводности при нулевом времени контакта ( $\sigma_{\tau,0}$ ) (табл. 1), обработкой которых получены параметры уравнения Аррениуса.

Таблица 1. Приведенная  $\sigma_{\tau,0}$  *n*-гептана с антистатическими присадками при 319 К

№ присадки	$\sigma_{\tau,0}$ , пСм/м	$t_{0.05S}$	$t_{0.05S}$ , %
1	1421.9	9.2	0.6
2	832.0	11.4	1.4
3	884.7	8.2	0.9
4	1212.1	14.8	1.2
5	1433.4	8.0	0.6

Для присадок №2-5 величина энергии активации электропроводности одинакова в пределах погрешности эксперимента. Отличие состояло в величине предэкспоненциального множителя, и для обсуждаемых четырёх присадок он возрастает на одинаковую величину в соответствии с эффективностью антистатической присадки, что хорошо согласуется с  $\sigma_{\tau,0}$  и значениями в момент времени. На основе полученных данных по  $\sigma_{\tau,0}$  при избранной температуре (табл. 1) был составлен ряд активности исследуемых присадок. Следует отметить, что особое место занимает присадка №1, которая отличается от остальных исследуемых образцов и энергией активации электропроводности, и величиной предэкспоненты. Вероятно, такое поведение может быть объяснено взаимной компенсацией вкладов энергии активации и предэкспоненциального множителя в электропроводность.





## Получение волокнистого полуфабриката из нетрадиционного сырья различными способами

*Ромашева М.М., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А.*

*Студент, 4 курс магистратура*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, кафедра физической и коллоидной химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [rita.romasheva@gmail.com](mailto:rita.romasheva@gmail.com)*

Большая часть современной целлюлозно-бумажной промышленности использует сульфатный вид делигнификации древесины. Недревесное сырье чаще всего делигнифицируют сульфитной варкой. Такое производство волокнистых полуфабрикатов оказывает негативный эффект на окружающую среду выбросами сернистого газа и других дурнопахнущих газов в атмосферу [1]. Новые источники целлюлозного сырья могут быть более экологически дружелюбными, так как для их делигнификации возможно использование натронной и пероксидной варок, при которых исключено образование сернистых соединений.

Таким источником может стать отход сельскохозяйственного производства – стебли топинамбура. Данное растение имеет широкий ареал произрастания, что делает его доступным сырьем. Стебли топинамбура имеют малое количество эфирорастворимых веществ и до 40 % целлюлозы, что делает его стебли пригодными для пероксидной и натронной делигнификации [2]. Для сравнения были выбраны образцы, полученные в ходе бисульфитной, натронной и пероксидной некаталитической варок в лабораторных условиях [3,4]. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полученного сырья.

Вид делигнификации (варок)	Выход волокнистого продукта	Выход непровара	Остаточное содержание лигнина в волокнистом продукте
	%, а.с.с.	%, а.с.с.	число Каппа
Сульфитная варка	58	–	153
Натронная варка	15	58	118
Пероксидная варка	5	81	48

Установлено, что волокнистый продукт, полученный при натронной делигнификации, близок по свойствам к химико-термомеханической массе [5]. При пероксидной делигнификации целлюлозный материал обладает низким содержанием лигнина и высокой белизной, что делает его пригодным для дальнейшего использования при производстве бумаги и картона.

### Литература

1. Труберг А.А., Кабанов О.В., Кацерева О.В., Силос О.В., Терпугов Г.В., Терпугов Д.Г. Пути решения экологических проблем целлюлознобумажных предприятий//Успехи в химии и химической технологии, 2010, с 40-44
2. Гареева А. И., Нигматьянов А. А. Топинамбур и его вторичные продукты как ценная агропромышленная культура // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2018. С. 101-103.
3. Рахманбердиев Г.Р., Муродов М.М., Разработка технологии получения целлюлозы из растений топинамбура (*helianthus tuberosus* l) пригодной для химической переработки. //Экономика и инновационные технологии, (2), с 91–101.
4. Дорофеева Л. А., Рязанова Т. В., Чупрова Н. А, 1998. 2. Оптимизация процесса выделения целлюлозы//Химия растительного сырья. №2. С. 59-62
5. ГОСТ Р 53636-2009 Целлюлоза, бумага, картон. 2009



**Засорение полиалкилметилсилоксановых первапорационных мембран****АБЭ-ферментационной смесью****Рохманка Т.Н.<sup>1,2</sup>, Грушевенко Е.А.<sup>2</sup>, Борисов И.Л.<sup>2</sup>, Голубев Г.С.<sup>2</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Российский государственный университет нефти и газа**(национальный исследовательский университет)**имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия**E-mail: [rokhmankatn@ips.ac.ru](mailto:rokhmankatn@ips.ac.ru)*

Производство биоспиртов, в частности биобутанола, является одним из подходов в развитии альтернативной энергетики. Перспективным вариантом выделения биобутанола из ферментационной смеси является первапорация. В связи с этим важно разработать мембраны с высокой селективностью для его извлечения. Введение углеводородного заместителя (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) в полисилоксановую цепь позволяет получить высокоселективную мембрану с хорошей проницаемостью для бутанола [1, 2]. Серьезной проблемой в процессе непрерывного извлечения биобутанола из ферментационной смеси является биообрастание мембраны, что приводит к снижению ее проницаемости с течением времени. В данной работе были изучены транспортные характеристики композиционных мембран на основе полигептилметилсилоксана (ПГептМС), полидецилметилсилоксана (ПДецМС) и коммерческой мембраны МДК-3 при разделении модельной смеси АБЭ-вода и реальной АБЭ-ферментационной смеси в режиме вакуумной первапорации. Также была оценена их стабильность после контакта с ферментационной средой.

По данным первапорационного разделения модельной смеси с использованием исходных мембран (до контакта с ферментационной смесью), поток бутанола для мембран ПГептМС, ПДецМС и МДК-3 составил 0.11, 0.12 и 0.13 кг/(м<sup>2</sup>·ч), соответственно. Коэффициент разделения бутанола и воды составил 33, 27 и 14 для ПГептМС, ПДецМС и МДК-3, соответственно. После месяца контакта мембран с ферментационной смесью в процессе разделения модельной смеси для всех мембран наблюдалось снижение потока пермеата и коэффициента разделения на 10 и 5 %, соответственно. При разделении реальной АБЭ-ферментационной смеси мембранами после загрязнения поток бутанола снизился еще более заметно до 0.029, 0.012 и 0.054 кг/(м<sup>2</sup>·ч) для ПГептМС, ПДецМС и МДК-3, соответственно. Коэффициент разделения бутанола и воды составил 42, 22 и 13 для ПГептМС, ПДецМС и МДК-3, соответственно. При изучении динамики засорения наиболее селективной мембраны ПГептМС в течение 216 часов наблюдался высокий и стабильный средний общий поток в размере 0.16 кг/м<sup>2</sup>·ч и средние коэффициенты разделения 50, 45 и 6 для ацетона, бутанола и этанола, соответственно. Общая для всех мембран тенденция снижения потока пермеата после их контакта с ферментационной средой указывает на их загрязнение. Таким образом, необходимо модифицировать мембраны для повышения их стабильности

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 22-79-10332.*

**Литература**

1. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л. Высокоселективная первапорационная мембрана для выделения 1-бутанола из водных стоков // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, №11. С. 1488-1496.
2. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Голубев Г.С., Волков В.В., Борисов И.Л. Полигептилметилсилоксан – новый материал для первапорационного выделения оксигенатов из воды // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8, №5. С. 334-342.





**Изучение влияния мощности УФ излучения  
на параметры фотополимерной 3D печати**  
**Руденко Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Федякова Н.В.<sup>1</sup>, Чапала П.П.<sup>2</sup>**

*Аспирант, 1 год обучения*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «ХАРЦ Лабс», Москва, Россия

E-mail: [y.rudenko@harzlabs.ru](mailto:y.rudenko@harzlabs.ru)

Аддитивные технологии или 3D печать – перспективная и быстрорастущая отрасль, достижения которой позволяют создавать изделия, которые экономически и технологически невыгодно или невозможно производить традиционными методами такими, как фрезеровка, формование, литье под давлением. Использование 3D печати дает гибкость в выборе материалов и создании изделий с различным дизайном, которые находят широкое применение в таких сферах, как автомобилестроение, космическая отрасль, прототипирование, медицина [1]. Качество полученных изделий зависит от параметров печати. Развитие нового модельного ряда современных 3D принтеров идет по направлению увеличения их мощности излучения и скорости печати.

В связи с этим, объектом исследования является изучение влияния изменения мощности УФ излучения на фундаментальные параметры печати: критическая энергия инициирования фотополимеризации  $E_c$  и глубина проникновения  $D_p$ , которые влияют на время экспозиции на слой и принято считать постоянными и независимыми от мощности излучения [2]. Для исследования использовался наполненный фотополимерный материал HARZ Labs Dental Model Light Grey. Исследование проводилось на DLP-принтере Asiga MAX UV (Asiga Pty LTD) с рабочей длиной волны 385 нм.

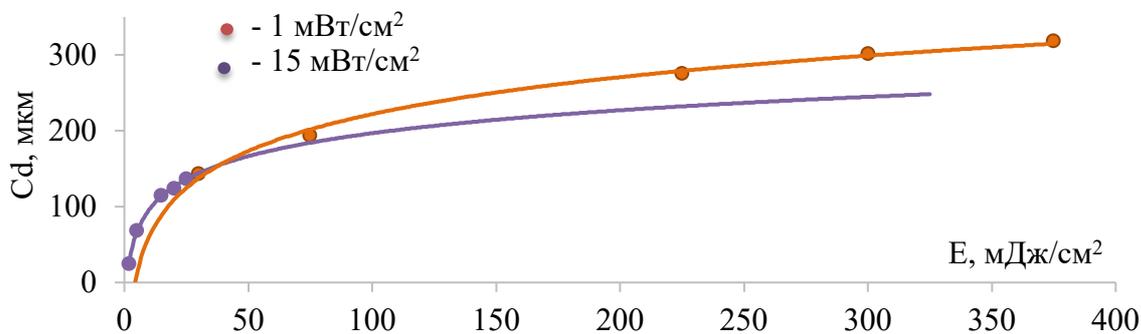


Рис. 3. Рабочая кривая для Dental Model Light Grey @385нм

Оказалось, что увеличение мощности от 1 до 15 мВт/см<sup>2</sup> привело к увеличению  $E_c$  от 1.1 до 4.24 мДж/см<sup>2</sup> и увеличению  $D_p$  от 43.7 до 70.2 мкм. Несмотря на увеличение критической энергии инициирования фотополимеризации скорость формирования пленки при более высоких мощностях выше, что приводит к снижению точности печати. Следовательно, подбирая необходимую мощность УФ-излучения, можно регулировать скорость и точность печати 3D принтера.

#### Литература

1. H. Tetsuka, S.R. Shin, Materials and technical innovations in 3D printing in biomedical applications // J Mater Chem B 8(15) (2020) 2930-2950.
2. A. Zhakeyev, L. Zhang, J. Xuan, Photoactive resin formulations and composites for optical 3D and 4D printing of functional materials and devices // 2020, pp. 387-425.



**Термохимический анализ гидрирования высокоэнтروпийных сплавов****TiZrVNbTa с палладиевым покрытием****Саввотин Иван Михайлович***Аспирант, 3 год обучения**Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [79166550606@mail.ru](mailto:79166550606@mail.ru)*

В последние годы все ведущие страны мира уделяют большое внимание развитию альтернативных (возобновляемых) источников энергии. Водород считается одним из наиболее перспективных видов топлива с высокой энергетической емкостью. Однако для широкого использования необходимо решить множество проблем, среди которых выделение водорода из газовых смесей, компактное хранение и переработка для производства энергии.

Одним из способов решения данных проблем является использование высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), образованных 5 или более металлами с концентрациями, близкими к эквиполному. Самым простым и наиболее распространенным методом синтеза ВЭС является дуговая плавка, но материалы, полученные таким образом, имеют окисленную поверхность, которая препятствует взаимодействию с водородом и делает необходимым применение предварительной высокотемпературной (573–973 К) активационной обработки [1].

Для многих потенциальных применений, где использование высоких температур неприемлемо, например, в системах хранения и очистки водорода сорбционного типа или металл-полимерных мембранах для выделения водорода, проблема активации должна быть устранена.

Металлы 5 группы (V, Nb, Ta) с ОЦК ячейкой обладают высокой водородопроницаемостью и являются перспективными материалами для мембранного выделения водорода. Для снижения рабочей температуры и предотвращения пассивации металлических мембран возможно применение палладиевых покрытий.

В настоящей работе был исследован сплав  $Ti_{20}V_{20}Zr_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ , полученный в виде микроразмерных волокон методом электролучевой плавки с капельной экстракцией расплава [2]. На полученные волокна проводили осаждение палладия методом магнетронного напыления. Изучения процессов гидридообразования проводили на установке типа Сивертса, совмещенной с калориметром Тиана-Кальве.

Палладиевые покрытия позволили исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре, максимальная сорбционная емкость составила 1.7 Н/М. Анализ калориметрических данных впервые позволил оценить зависимость энтальпии гидрирования от концентрации водорода в сплаве. Были определены три диапазона концентраций, предположительно связанных с образованием твердого раствора водорода, моногидридной и дигидридной фаз, и были определены соответствующие значения энтальпии абсорбции, составляющие примерно –100, –80 и –60 кДж/моль  $H_2$ , соответственно. Полученные результаты подтверждают эффективность калориметрических методов при анализе водородсорбционных свойств сложных металлгидридных систем.

**Литература**

1. Sow MA, Ek G, Couzinié JP, Perrière L, Guillot I, Bourgon J, Møller KT, Jensen TR, Akiba E, Sahlberg M. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy. *J Alloys Compd* 2019;775:667-74.
2. Zadorozhnyy V, Tomilin I, Berdonosova E, Gammer C, Zadorozhnyy M, Savvotin I, Shchetinin I, Zheleznyi M, Novikov A, Bazlov A, Serov M, Milovzorov G, Korol A, Kato H, Eckert J, Kaloshkin S, Klyamkin S. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa. *J Alloys Compd* 2022;901:163638.





## Определение максимального содержания дисперсных частиц наполнителей по параметру олигомероемкости и расчет составов полимерных композитов с разными типами структур

Савицкая Ю. А., Харламова К.И.

Студент, 2 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Москва, Россия

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

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) получают при введении в полимерные матрицы дискретных частиц различных наполнителей для регулирования комплекса свойств.

Для расчета обобщенных и приведенных параметров различных типов структур и классификации ДНПКМ необходимо иметь данные по упаковке и максимальному содержанию частиц наполнителя (параметр  $\varphi_m$ , об. д.).

Значение параметра  $\varphi_m$  для различных дисперсных наполнителей и коротких волокон можно оценить по масло- и олигомероемкости, уплотнению под давлением, по насыпной плотности и по пористости ДНПКМ.

В работе рассмотрено влияние формы частиц различных дисперсных наполнителей на параметр  $\varphi_m$ , определенного по олигомероемкости ( $Y$ , г/100 г), на примере наполнителей на основе  $SiO_2$ : микрошарики стеклянные полнотелые МСП-250 с  $d_{cp} = 250$  мкм и МСП-55 с  $d_{cp} = 55$  мкм, (ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия); высокомодульное высокопрочное стекловолокно марки Т25ВМП с длиной 1 мм, (АО «НПО Стеклопластик», Россия); стеклочешуйки с гладкой поверхностью марки GF003, с длиной 20–40 мкм и шириной 2–5 мм, толщиной 2.3–3.3 мкм (Glassflake Ltd, Великобритания). Определены значения олигомероемкости, рассчитаны параметры  $\varphi_m$  и показано, что с увеличением коэффициента формы ( $k_e$ ) частиц исследованных наполнителей наблюдается снижение их максимального содержания в ДНПКМ (табл. 1).

Для проектирования составов ДНПКМ с разными типами структур (разбавленные, низко-наполненные, средне-наполненные и высоконаполненные) и свойствами содержание наполнителя ( $\varphi_n$ ) следует рассчитывать по формуле 1.

$$\varphi_n = (1 - \Theta)\varphi_m, \text{ об. д.} \quad (1)$$

где  $\Theta$  – доля полимерной матрицы для формирования прослойки между частиц [1].

Таблица 1. Значения параметров максимального содержания дисперсных наполнителей на основе  $SiO_2$  с разной формой частиц

Наполнитель	Размеры частиц наполнителя, мкм	$\varphi_m$ по олигомероемкости, [об. д.]	$Y$ , г/100 г	$k_e$	Форма
МСП-250	250	0.63	28.40	2.5	сферы
МСП-55	55	0.62	28.57	2.5	сферы
GF003	$L = 20\text{--}40$ мкм, $a = 2\text{--}5$ мкм, $h = 2.3\text{--}3.3$ мкм	0.45	58.14	5.0	стеклянные чешуйки
Т25ВМП	$L = 1$ мм	0.21	165.87	10.0	короткие волокна

### Литература

1. Харламова К. И., Дергунова Е. Р., Симонов-Емельянов И. Д. Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах //Пласт. массы. – 2022. – №. 3-4. – С. 21-24.





## Исследование оптимальных условий предварительной обработки целлюлозы ферментом амилаза

Светлолов А.Ю., Одинцова С.Е., Тараченкова М.Н., Федоскин И.А., Липин В.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна федеральный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [hello31089@yandex.ru](mailto:hello31089@yandex.ru)

Для сохранения экологической целостности природы необходимо использование «зеленых технологий». В целлюлозно-бумажной промышленности при отбелке целлюлозных материалов использование ферментов позволяет не только повысить качество конечного продукта по основным характеристикам, но и существенно снизить расход химических реагентов, использование которых приводит к сбросам таких трудноутилизуемых отходов как хлорсодержащие соединения [1]. В целлюлозно-бумажной промышленности в настоящее время используются ксиланаза и лакказа. Однако, ксиланаза, разлагая целлюлозу, снижает выход конечного продукта, а лакказа, используемая в системе лакказа-медиатор считается дорогостоящим реагентом. Поэтому поиск новых энзимов, которые можно использовать для предварительной обработки целлюлозы, является актуальной задачей [2,3].

Целью исследования являлось определение зависимости числа Каппа при обработке целлюлозы ферментом амилаза в крайних значениях рабочих температур реагента при различных концентрациях. Результаты исследования представлены на рис. 1.

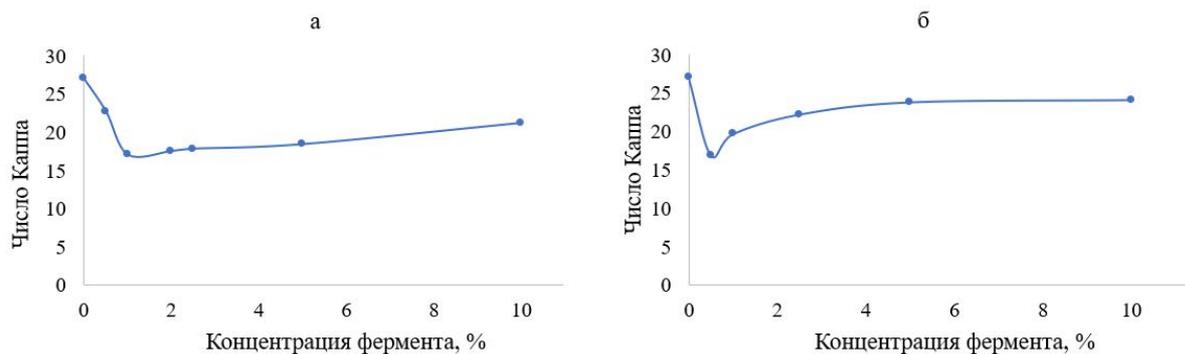


Рис. 1. Зависимости числа Каппа от концентрации фермента при температурах 20 °С (а) и 80 °С (б)

Из зависимостей видно, что фермент амилаза способен снижать число Каппа уже при минимальных значениях концентрации фермента и температуры обработки. При этом, дальнейшее увеличение температуры и концентрации не введет к повышению эффективности процесса.

### Литература

1. Болотова К.С., Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства // Химия растительного сырья. 2015. №3. С. 5-23.
2. Липин В.А., Федоскин И.А., Тараченкова М.Н., Эрнандес Гарсиа Д.Д., Софронова Е.Д. Отбелка целлюлозы с помощью ферментов класса эстераз // в сб. мат-лов XVIII Международной научно-практической конференции 2022. Нальчик, Изд-во «Принт Центр». 2022. С. 194.
3. Липин В.А., Федоскин И.А., Софронова Е.Д. Технология сульфатной отбелки при переработке древесного сырья в 21 веке // в сб. мат-лов XXV Международного Биосфорума и Молодежной Биос-олимпиады 2020. Кн. 2. СПб: СПбНЦ РАН, Изд-во «Любавич». 2020. С. 120-127.



**Получение и свойства магнитотвердого Fe-30Cr-20Co-2Mo порошкового сплава****Сибатов В.О.<sup>1</sup>, Парамонов А.Н.<sup>1</sup>, Иванников А.Ю.<sup>2</sup>***Студент, 4 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*ФГБОУВО "МИРЭА — Российский технологический университет", Москва, Россия*<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН),**Москва, Россия**E-mail: [sibatov.vlad@mail.ru](mailto:sibatov.vlad@mail.ru)*

Магнитотвердые сплавы системы Fe–Cr–Co обладают высокими технологическими свойствами и удовлетворительными магнитными свойствами. Формирование магнитных свойств осуществляется проведением дополнительной термической ступенчатой обработкой в магнитном поле. При изготовлении крупногабаритных магнитов на производстве может возникнуть ситуация отсутствия оборудования, позволяющего производить термообработку в магнитном поле. Поэтому магнитотвердые материалы термообрабатывают в стандартных воздушных печах, а для сохранения высокого уровня магнитных свойств проводят их дополнительное легирование, например, молибденом.

Целью данной работы является оценка влияния вида термообработки на механические и магнитные свойства Fe-30Cr-20Co-2Mo порошкового сплава.

Для получения механической смеси были использованы элементные порошки Fe, Co фракционным составом менее 71 мкм. Порошок хрома ПХ-1 и молибдена имел фракционный состав менее 15 мкм.

Для получения смесей Fe – 30 масс.% Cr – 20 масс.% Co – 2 масс.% Mo использовали смеситель типа «пьяная бочка» марки Турбула. Время смешения 320 минут.

Прессование образцов осуществляли из полученной шихты в цилиндры диаметром 40 мм.

Спекание образцов было выполнено в вакуумной печи при температуре 1350 °С. Ступенчатую термическую обработку выполнили в муфельной печи без использования магнитного поля.

Образцы для изучения структуры, фазового состава, магнитных и механических свойств вырезали на проволочном электроэрозионном станке.

Максимальный предел текучести при сжатии достигнут для порошковых образцов после спекания  $1330 \pm 30$  МПа при хрупком разрушении образцов. После закалки данный параметр снижается до  $607 \pm 14$  МПа, но повышается пластичность образцов. Повышение пластичности образцов после закалки связано с фиксацией в структуре ферритной фазы с незначительным количеством оксидов хрома, в исходных спеченных образцах зафиксирована высокая доля хрупкой сигма фазы (~47 %). После ступенчатой термической обработки происходит повышение предела текучести до  $1190 \pm 120$  МПа при сохранении пластического характера деформации. Структурные изменения в сплаве в процессе ступенчатой обработки приводят к повышению магнитных свойств (магнитное произведение  $16 \text{ кДж/м}^3$ ), а также реализации прерывистой текучести при сжатии образцов, что проявляется немонотонным откликом при монотонном деформировании (появлении зубцов на диаграмме «напряжение – деформация» при сжатии образцов, эффект Портевена – Ле Шателье).

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием 075-01176-23-00.*





## Диаграммы фазового равновесия и особенности ректификационного разделения смесей, получаемых в процессе этерификации уксусной кислоты спиртами C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

Сибирцев М.М., Фролкова А.К.

Аспирант, 1 год обучения

МИРЭА - Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [sibirtsev.98@mail.ru](mailto:sibirtsev.98@mail.ru)

Сложные эфиры уксусной кислоты и спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> находят широкое применение в химической, фармацевтической, пищевой и др. отраслях. Одним из основных методов их получения является реакция этерификации, в результате которой образуются системы сложный эфир – уксусная кислота – спирт – вода разного состава. Комплексное исследование фазового поведения систем в целом, их бинарных и тройных составляющих в совокупности с анализом литературных и собственных данных по ректификационному разделению таких смесей позволяет выявить закономерности поведения объектов, в которых компоненты варьируются по гомологическим рядам, полезные при разработке новых схем разделения и прогноза их энергоэффективности. Работа посвящена термодинамико-топологическому анализу структур фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем и синтезу принципиальных схем разделения смесей эквимольного состава. Цель работы: установление взаимосвязи фазового поведения «гомологичных» систем и «гомологичных» структур схем разделения.

В качестве объектов рассматриваются системы I-IV, содержащие уксусную кислоту (УК), воду (В), спирт (метанол (М), этанол (Э), пропанол (П), н-бутанол (Б)), сложный эфир (метилацетат (МА), этилацетат (ЭА), пропилацетат (ПА), бутилацетат (БА)).

Увеличение числа углеродных атомов в молекулах спирта и эфира приводит к закономерному изменению фазового поведения: увеличению концентрации воды в бинарных азеотропах спирт-В (в системе I азеотроп отсутствует), эфир-В, тройных азеотропах спирт-эфир-В (в системе I азеотроп отсутствует); наличию области двухфазного расслаивания закрытого типа (в системе IV – открытого типа). В системе IV появляются: азеотроп Б-УК с максимумом температуры кипения и седловидный азеотроп БА-Б-УК, порождающий сепаратрическое многообразие. Структуры фазовых диаграмм систем I-III характеризуются наличием одной области дистилляции; системы IV – двумя, что исключает последнюю из рассматриваемого ряда.

Т.о. по ряду признаков к гомологическому ряду структур диаграмм относятся системы I-III, к которым можно применить общие принципы синтеза технологических схем ректификационного разделения. Им поставлен в соответствие первый ряд структур схем. На начальной стадии отделяется УК как кубовый продукт с наивысшей температурой кипения; в дистилляте выделяется тройная смесь эфир-спирт-вода, для разделения которой предложены комплексы экстрактивной ректификации (ЭР) с диметилсульфоксидом (ДМСО), этиленгликолем (ЭГ), автоэкстрактивной ректификации (АЭР) с водой. Системы II и III являются гомологичными по всем признакам и их разделение возможно в схемах второго ряда, построенных на сочетании ректификации и расслаивания, а также применении комплекса обезвоживания спирта (гетероазеотропная ректификация, ЭР).

Проведены расчеты процесса ректификации с использованием программного комплекса Aspen Plus и модели фазового равновесия NRTL, определены статические параметры работы колонн схем первого гомологического ряда. Наблюдается рост суммарных энергозатрат в кипятильниках колонн: 4457, 5189, 8853 кВт, соответственно, при переходе от I к III системе, что связано, в том числе, и с уменьшением селективности ДМСО (в отношении эфира) и ЭГ (в отношении спирта) и увеличением их расхода. Полученные результаты показывают возможность совершенствования существующих и создания новых схем разделения смесей, обладающих общими признаками диаграмм, на основе известных данных и обоснованного прогноза.



**Мембраны для разделения углеводородных газов****Сигунова А.А., Мищенко Е.С.**

Студент, 4 курс бакалавриата

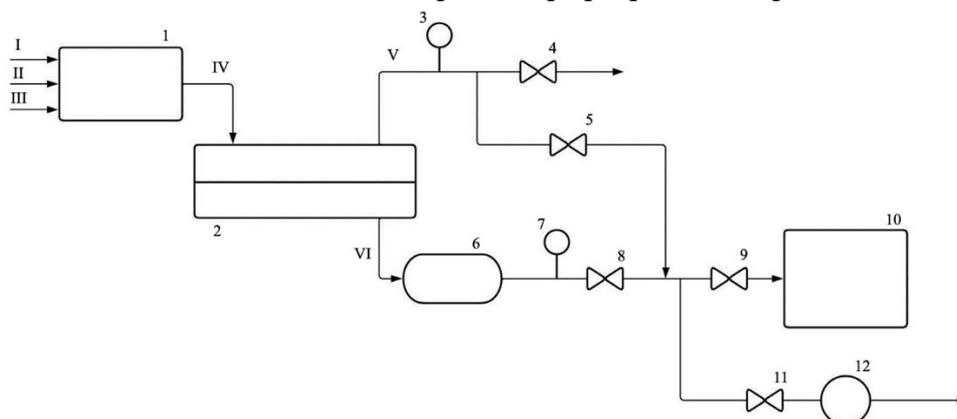
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: [sigunova.2002@gmail.com](mailto:sigunova.2002@gmail.com)

Мембранные процессы сегодня являются одной из ключевых технологий для промышленного разделения газов и демонстрируют растущий интерес к будущему использованию в промышленных процессах.

Необходимым является создание полимерной композиции и выбор ее наполнителя с целью контроля показателей селективности и проницаемости. В качестве основы для получения полиуретановой композиции взяты политетраметилэтиленгликоль и гексаметилендиизоцианат. Удлинитель цепи выбраны 1,4-диаминобутан и 1,4-бутандиол. Растворителями для проведения реакции полимеризации являлись N,N-диметилацетамид и N,N-диметилформамид. В роли наполнителя выступал цеолит ИК-17-1 с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36$  с размером пор 0.5–0.6 нм производства ПАО «Новосибирский завод химконцентратов».

Исследования мембранных композиций на селективность и проницаемость проводились на установке, представленной на рисунке 1. Данная экспериментальная установка предусматривает вакуумную откачку под мембраной. Модельная смесь углеводородных газов заданного состава готовилась в генераторе смесей 1 в соответствии с ГОСТ [1] путем смешения метана, этана и пропана. Смесь направлялась на разделение в мембранный блок 2, откуда выходили пермеат и ретентат, давления которых измерялись с помощью манометров 7 и 3 соответственно. Посредством клапанов 5 и 8 предусмотрен отвод смесей газов на анализ в газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.



1 – генератор смесей; 2 – мембранный блок; 3, 7 – манометр; 4, 5, 8, 9, 11 – клапан; 6 – буферная емкость; 10 – газовый хроматограф; 12 – компрессор  
Потоки: I – метан; II – этан; III – пропан; IV – модельная смесь; V – ретентат; VI – пермеат

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Присутствие частиц цеолита наряду с усиленной диффузией и растворением конденсирующихся газов способствуют повышению эффективности разделения углеводородов. Ввиду большего размера пор цеолита по сравнению с молекулярным размером пропана, увеличение содержания цеолита способствует повышению диффузии углеводородного газа, а также увеличению растворения из-за более высокой способности пропана к конденсации.

Научный руководитель: доцент кафедры Газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Карнов А.Б.

**Литература**

1. ГОСТ 8.578-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. М.: Стандартинформ, 2014.



## Влияние оксалатов переходных металлов на скорость горения низкокалорийного двухосновного топлива

Сидорова П.Г., Мусеев Д.М., Винокуров Д.А., Сизов В.А.

Аспирант 1 года

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

E-mail: [sidorova.p.g@muctr.ru](mailto:sidorova.p.g@muctr.ru)

Важнейшее требование к современным твердым ракетным топливам – низкая зависимость скорости горения от давления. Такую зависимость возможно получить, вводя в их состав модификаторы горения – соединения переходных металлов [1] в сочетании с углеродными материалами, например, с сажей или углеродными нанотрубками, которые обладают более развитой поверхностью и большей теплопроводностью, чем сажа [2]. Они способствуют образованию углеродного каркаса на поверхности горения, на котором происходит накопление частиц модификатора. Штатные модификаторы, применяемые в настоящее время (соединения Pb, Cu, Ni) являются экологически вредными и токсичными для человека [3]. Это приводит к вредным условиям труда работников производств; сложностям при утилизации; ограниченности использования в продукции мирного назначения. Поэтому вопрос поиска экологически безопасных, малотоксичных для человека и окружающей среды модификаторов горения, не уступающих по эффективности действия штатным, стоит довольно остро.

Исследования проводили на двухосновном твердом топливе ( $Q_{ж} = 2520$  кДж/кг). В качестве модификаторов применяли оксалаты железа (ОЖ) и марганца (ОМ), синтезированные на кафедре ХТВМС. В качестве углеродных материалов применялись сажа и углеродные нанотрубки. Модификаторы вводились в количестве 3%, а углеродные материалы в количестве 1.5 % за счет пропорционального уменьшения компонентов топлива. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота в интервале 0.1–12 МПа. Точность определения скорости горения  $\pm 2$  %. Закон горения описывается выражением  $U = Vr^v$ . Эффективность действия добавок оценивали величиной  $Z = U_{доб}/U_0$ , где  $U_{доб}$  и  $U_0$  – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

В индивидуальном виде ОЖ не оказывает влияния на скорость горения, ОМ в свою очередь дает прирост на 30–40 % к скорости горения, но увеличивает зависимость от давления. При добавлении углеродных материалов скорость горения возрастает. На действие ОЖ сажа и УНТ оказывают близкий эффект ( $Z_2 = 3.0$ ;  $Z_{10} = 2.0$ ), однако сажа эффективнее снижает зависимость  $u(p)$  – от 0.84 до 0.47; и до 0.54 в случае УНТ при давлении выше 2 МПа. Эффективность действия ОМ с сажей ниже – скорость горения увеличивается в 2.3 раза при 2 МПа. Комбинированное действие ОЖ и ОМ (1:1) в сочетании с сажей не привело к синергетическому эффекту. Эффективность действия добавок падает с ростом давления, что связано с трудностями образования углеродного каркаса при изменении условий.

Изученные Оксалаты переходных металлов, особенно ОЖ можно рассматривать в качестве малотоксичной альтернативой штатным модификаторам горения, но уступают по эффективности своего влияния ( $Z_2 = 6.0$ ;  $Z_{10} = 3.0$ ,  $v = 0.41$ ).

### Литература

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Ньен Ч.А. Особенности влияния катализаторов на горение баллистического пороха в различных условиях // Вестник Казанского технологического университета. 2007. – № 2. – С. 77-83.
2. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. 2018. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 483(6): 632-634.
3. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Система стандартов безопасности труда: ИПК Изд-во стандартов, 2002. - 71 с.





**Взаимодействие реакционноспособных олигомеров  
для получения герметизирующих композиций  
Скурихина Д.Н.**

*Студент, 3 курс бакалавриата*

*МИРЭА – Российский технологический университет,*

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

*E-mail: [dashkaskurikhina@gmail.com](mailto:dashkaskurikhina@gmail.com)*

В настоящее время наиболее перспективной является химическая модификация, которая позволяет создать поколение герметизирующих композиций (ГМ), обладающих свойствами, превосходящими серийные тиоколовые герметики. Наиболее изученными модификаторами являются реакционноспособные олигомеры. При этом тиольная группа ПСО, взаимодействие с другими функциональными группами олигомеров, чаще всего выступает как нуклеофильный агент.

Особое место среди модифицированных композиций на основе ПСО занимают полиуретановые материалы, так называемые тиоуретановые композиции. В нашей стране такие эластомеры были синтезированы на основе полифункционального полидиэтиленадипината, 2,4-толуиленизоцианата и ПСО [1]. Это взаимодействие можно рассматривать как первичное удлинение цепи олигомера и последующее его структурирование.

В качестве олиготиола использовали тиокол марки 1 (ГОСТ 12 812-80). В качестве отверждающей системы – амины. В качестве олигоизоцианата использован опытно-промышленный форполимер.

В качестве наполнителя применяли технический углерод марки П-803 (ГОСТ 7885-77) и мел (ГОСТ 842-52). Для определения деформационно-прочностных свойств готовили образцы в виде пластин толщиной 2 мм и шириной 25 мм. Испытания проводились на разрывной машине РМИ-250 в соответствии с ГОСТ 21751-76.

В таблице 1 приведены физико-механические свойства тиоуретановой герметизирующей композиции с использованием в качестве наполнителя технического углерода и мела.

Таблица 1. Физико-механические показатели композита\*

Форполимер	Технический углерод, мас.ч.		Мел, мас.ч.	
	$\sigma$ , МПа	$\alpha$ , %	$\sigma$ , МПа	$\alpha$ , %
	30		80	
	1.5	300	1.0	250

\*  $\sigma$  – условная прочность при разрыве,  $\alpha$  – относительное удлинение в момент разрыва.

Таким образом, в составе тиоуретанового герметика олиготиол и уретановый форполимер содержатся в эквимолярных количествах, тем самым выпуск герметизирующих композиций на основе тиокола может быть увеличен в 2 раза и более, причем, такие герметики могут использоваться взамен тиоколовых практически во всех областях применения. Технология получения герметиков упрощается вследствие использования олигоизоцианата как самостоятельного компонента. Для промышленного выпуска может быть использовано традиционное оборудование, применяемое для тиоколовых герметиков.

### Литература

1. Апухтина Н.П., Новоселок Ф.Б., Куровская Л.С., Терновская Г.К. //Синтез и физикохимия полимеров. 1970. №6. С. 141-143.





## Процессы самоорганизации и получение пленок с наночастицами серебра из водного глицин-серебряного раствора с поливиниловым спиртом

Смирнова К.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.

Аспирант, 2 год обучения

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: [shuhina.kseniya@yandex.ru](mailto:shuhina.kseniya@yandex.ru)

Самосборка как явление, часто встречающееся в природе и технологии, вызывает интерес исследователей по всему миру [1]. Прежде всего, самосборка – одна из стратегий создания ансамблей наноструктур – важная часть нанотехнологий. Самосборка лежит в основе получения большого количества динамичных, многокомпонентных систем. Ожидается, что использование существующих простых молекул может быть экономичным подходом, получения усовершенствованных материалов, не прибегая к синтезу [1].

Особое внимание уделяется процессам самосборки  $\alpha$ -аминокислот. Аминокислоты, как составляющие белков, являются наименьшими строительными блоками, которые могут участвовать в процессах самоорганизации благодаря способности образовывать нековалентные связи с другими компонентами для формирования функциональных архитектур, таких как системы доставки лекарств. Глицин (Gly) – простейшая аминокислота, единственная, не имеющая оптических изомеров, необходимая для синтеза нуклеиновых, холевых и других заменимых аминокислот в организме. Серебро в ионной форме ( $\text{Ag}^+$ ) и в виде наночастиц серебра (НЧС) широко используется в качестве сильнодействующих антибактериальных агентов. В медицинской практике бактерицидные материалы часто используются в виде прочных бинтов, пленок, пластырей. Для увеличения прочности данной системы нами предпринята попытка добавлять в глицин-серебряный раствор (ГСР) водорастворимые полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС), которые обладают хорошей биосовместимостью и уже используются в медицине.

В данной работе была поставлена задача изучить процесс самоорганизации в ГСР и в ГСР с ПВС, поскольку введение в водный раствор глицина дополнительно нитрата серебра и ПВС должно повысить бактерицидные и механические свойства образца. Полученные растворы и пленки могут найти применение в медицине, например, как средство для заживления ран.

Цель данной работы – изучение процессов самоорганизации в водных растворах Gly, ГСР и ГСР с ПВС при различном соотношении компонентов с помощью комплекса физико-химических методов и возможности получения пленок из водных растворов ГСР с ПВС.

Процессы самоорганизации в низкоконтентрированных ГСР и ПВС были исследованы с помощью методов вискозиметрии, динамического светорассеяния (ДСР), Фурье-ИК и УФ спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом отлива из раствора получены пленки ГСР-ПВС. Для приготовления образцов с различным объемным соотношением компонентов использовали водные растворы глицина и нитрата серебра с концентрацией 0.01 М, а также водные растворы ПВС с концентрацией 0.1, 5.0, 10.0 %. В процессе формирования плёнок обнаружено проявление желтой окраски и ее усиление в процессе хранения пленок, что обусловлено процессами восстановления серебра в виде наночастиц.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования ТвГУ.

### Литература

1. Wu Z., Yan Y., Huang J. Advanced molecular self-assemblies facilitated by simple molecules // *Langmuir*. 2014. Т. 30. №. 48. P. 14375-14384.



## Изготовление полимерных композиционных материалов на основе малеимид-фталонитрильной матрицы методом горячего прессования

Соболев К.А., Алексанова А.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

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

На сегодняшний день существуют высокотемпературные полимерно-композиционные материалы (далее - ПКМ), применяющиеся в аэрокосмической промышленности. Они обладают хорошими удельными характеристиками, превосходящими металлы. Наиболее применимыми из высокотемпературных и коммерчески доступных смол являются бисмалеимиды благодаря высоким механическим характеристикам. Поскольку требования к стойкости к высоким температурам неуклонно растут, существует необходимость в получении более термостойких материалов. Фталонитрильные смолы как раз обладают наиболее высокими термическими свойствами, чем все другие смолы, описанные в литературе.

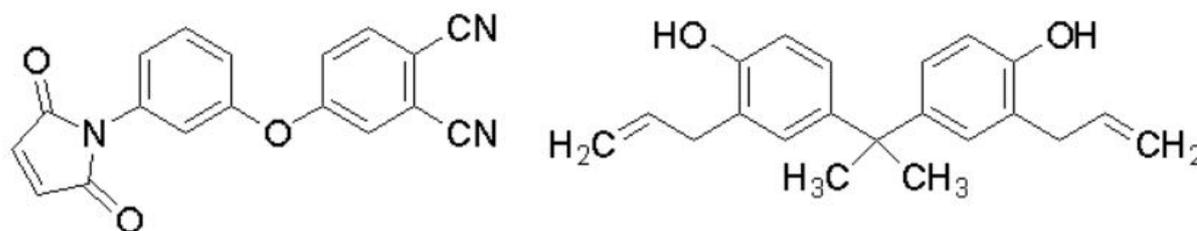


Рис. 1. Структурные формулы PNB-2 (слева) и диаллилбисфенол А (справа)

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован и описан мономер PNB-2, объединивший данные высокотемпературные классы соединений – малеимиды и фталонитрилы. На основании проведённых исследований данного соединения было выдвинуто предположение о его потенциальном применении в качестве связующего [1].

Методом прессования был получен ПКМ с использованием смеси PNB-2 с диаллилбисфенолом А в качестве сомономера. По результатам динамо-механического анализа температура стеклования составляет 345 °С при предшествующем постотверждении в 280 °С. Предел прочности при сжатии составляет 598 МПа. Согласно литературным данным, композит с малеимидным связующим при постотверждении в 250 °С имеет температуру стеклования равную 189 °С, а его предел прочности при сжатии составляет 171 МПа [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011590086-0 Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

### Литература

1. S.S. Nechausov, A.A. Aleksanova, O.S. Morozov, B.A. Bulgakov, A.V. Babkin, A.V. Kerpman. Low-melting phthalonitrile monomers containing maleimide group: Synthesis, dual-curing behavior, thermal and mechanical properties // *Reactive and Functional Polymers* 2021. Vol. 164.
2. Bindu, R.L. Reghunadhan Nair, C.P.; Ninan, K.N. Addition-Cure Phenolic Resins Based on Propargyl Ether Functional Novolacs: Synthesis, Curing and Properties // *Polym. Int.* 2001. Vol. 50.

## Самовосстанавливающиеся полиуретановые блок-сополимеры на основе простых насыщенных полиэфиров для защиты угле- и стеклокомпозитов

Соболева Ю.А.<sup>1</sup>, Захарова Д.В.<sup>1,2</sup>, Эсакусто П.О.<sup>1</sup>,  
Локьяева З.А.<sup>1</sup>, Малышева Г.В.<sup>1</sup>, Сторожук И.П.<sup>1,2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [julsoboleva00@gmail.com](mailto:julsoboleva00@gmail.com)

Активное внедрение углекомпозитов и стеклокомпозитов в современные производства наукоемкой продукции требует разработки защитных покрытий, продлевающих сроки эксплуатации изделий на их основе [1]. Полиуретановые покрытия являются одним из лидеров на рынке защитных покрытий, они широко применяются в автомобильной и авиационной промышленности, для защиты труб магистральных газо- и нефтепроводов, в качестве защитных и химстойких лакокрасочных материалов [2]. Однако, для защиты углекомпозитных и стеклокомпозитных изделий и конструкций необходимо создание специализированных полиуретанов, которые имели бы высокие механические свойства, барьерные свойства к парам воды и агрессивным водным растворам, а также обладали бы способностью к самовосстановлению дефектов, возникающих в процессе их эксплуатации.

Мы разработали новые самовосстанавливающиеся полиуретановые (ПУ) блок-сополимеры с соотношением блоков 60 : 40 и 50 : 50 масс.% на основе простых насыщенных полиэфиров отечественного производства и аддукта, содержащего динамические ковалентные связи, для применения в дальнейшем в качестве защитных покрытий для угле- и стеклокомпозитов.

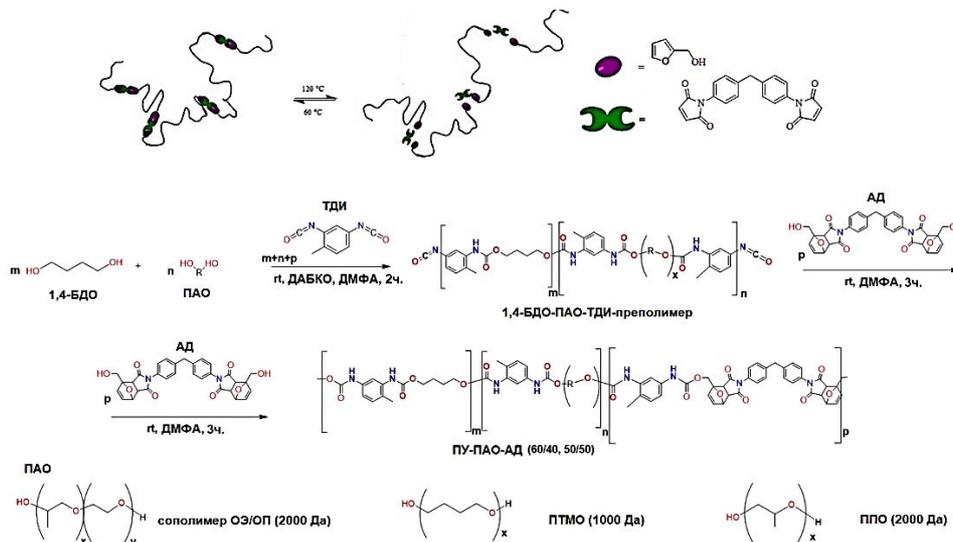


Рис. 1. Схема синтеза полиуретановых самовосстанавливающихся блок-сополимеров

Авторы благодарят Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана и проект РНФ 21-73-20117 за предоставленную инфраструктуру и финансовую поддержку работы.

### Литература

1. Kemono A., Piotrowska M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 10047-10067.
2. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S. Polyurethane types, synthesis and applications – a review // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 114453-114482.



**Эффективность электролитно-плазменных диффузионного насыщения углеродом и анодного полирования изделий из технического титана для повышения эксплуатационных характеристик**

**Сокова Е.В., Белов Р.Д., Мухина А.К., Бесчетникова К.И., Носова М.А., Маркина Л.М.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Костромской государственной университет, институт физико-математических и естественных наук, Кострома, Россия*

*E-mail: [ekaterina.sokova44@gmail.com](mailto:ekaterina.sokova44@gmail.com)*

Целью данного исследования является изучение влияния комбинированной электролитно-плазменной обработки, включающей анодную цементацию и анодное полирование, на характеристики поверхности и эксплуатационные свойства технического титана.

Анодную электролитно-плазменную цементацию (АЭПЦ) цилиндрических образцов из технического титана ВТ1-0 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводили в водном растворе электролита, содержащем 15 % хлорида аммония и 10 % глицерина, при температуре 800–900 °С в течение 5 минут. Температура электролита поддерживалась равной  $23 \pm 2$  °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2.5 л/мин. В конце анодного диффузионного насыщения образцы закалялись в электролите простым отключением напряжения. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (АЭПП) проводили в 4 %-ном растворе фторида аммония температурой 90 °С в течении 1 и 3 минут при напряжении 250 В. Скорость циркуляции электролита при АЭПП составляла 1.0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

Анодная электролитно-плазменная цементация при температурах 800–900 °С позволяет сформировать твердый диффузионный слой в структуре титана толщиной до 30 мкм, микротвердость которого составляет 550–900 HV, и упрочненный подслоя толщиной 70–100 мкм в результате структурно-фазовых изменений. Максимальная микротвердость выявлена в приповерхностном слое на глубине не более 5–10 мкм у образцов после цементации при 900 °С и в 3 раза превышает микротвердость необработанного материала ( $250 \pm 50$  HV). Диффузионное насыщение углеродом существенно изменяет трибологическое поведение титана ВТ1-0. Износостойкость деталей после модифицирования поверхности при 800 °С повышается в 3.4 раза, а максимальное снижение средней шероховатости до 0.6 мкм наблюдается у образцов после цементации при 900 °С.

Анодное электролитно-плазменное полирование благоприятно влияет на характеристики и эксплуатационные свойства цементованного титана. Обнаружено, что АЭПП в 4%-ном растворе фторида аммония в течение 1 и 3 минут не снижает максимальную микротвердость диффузионного слоя, а в результате анодного растворения при обработке преимущественно растворяется наружный оксидный слой  $TiO_2$ , образовавшийся при высокотемпературном окислении в процессе цементации. Минимальная средняя шероховатость поверхности достигается после ЭПП в течение 1 минуты у образцов, цементованных при 900 °С. В этом случае после комбинированной обработки наблюдается и минимальная интенсивность изнашивания поверхности образцов, которая снижается в 37 раз по сравнению с необработанным материалом.

Таким образом, комбинированная обработка, в частности электролитно-плазменные анодная цементация и анодное полирование, позволяет снизить среднюю шероховатость поверхности, сформировать твердый модифицированный слой и контролируемо изменять антифрикционные характеристики технического титана ВТ1-0.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.*



**Модификация протекторных резин радиационным методом****Солодова А.А., Линцова Е.В., Карманова О.В.***Студент, 2 курс магистратуры**Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия**E-mail: [l.iarzzz@yandex.ru](mailto:l.iarzzz@yandex.ru)*

В настоящее время наиболее перспективными считаются исследования, направленные на модернизацию существующих технологических процессов и улучшение потребительских свойств готовых изделий путем их модификации. Одним из наиболее актуальных направлений в области переработки полимеров входит радиационная вулканизация (или дополнительная вулканизация) композиций, имеющая ряд преимуществ по сравнению с тепловой вулканизацией: меньшие затраты энергии, более высокая скорость, снижение брака [1-2].

Целью работы явилось изучение влияния радиационной обработки на резиновые смеси, предназначенные для изготовления различных частей протектора шины.

В качестве объектов исследования были использованы протекторные резины двух типов: беговая часть протектора и боковина. Из каждого типа резины было изготовлено две группы образцов: 1) вулканизаты, полученные по неполному режиму вулканизации (до степени 70 %); 2) вулканизаты, полученные по неполному режиму вулканизации (до степени 80 %). Дальнейшая обработка образцов осуществлялась ионизирующим излучением пучком ускоренных электронов в интервале поглощенных доз 12–88 кГр. Влияние условий обработки ионизирующим излучением на экспериментальные образцы оценивали по изменению их физико-механических свойств. Испытания проводили с использованием разрывной машины РМИ-60 в соответствии с ГОСТ Р 4553 -2019.

При воздействии низких доз облучения (до 40 кГр) было отмечено улучшение физико-механических свойств исследуемых образцов. Максимальные значения условного напряжения при удлинении 300 % и условной прочности при растяжении достигаются в интервале поглощенных доз 30–40 кГр. При дальнейшем воздействии ионизирующего излучения наблюдается незначительное изменение показателей до достижения величины поглощенной дозы 63 кГр, а затем их снижение. Относительное удлинение при разрыве для резин беговой части протектора незначительно возрастает в области малых доз, а затем уменьшается, для образцов боковины наблюдалось монотонное снижение данного показателя.

Тенденции изменения физико-механических свойств аналогичны для двух групп исследуемых образцов. Однако было отмечено, что образцы, вулканизованные до степени 80 % превосходят вторую группу образцов по величине условного напряжения при удлинении 300 % и условной прочности при растяжении, но не по величине относительного удлинения при разрыве.

Установленные зависимости изменения физико-механических свойств, исследуемых образцов в зависимости от условий обработки ионизирующим излучением, показывают целесообразность радиационной обработки протекторных резин при поглощенных дозах в интервале 30–40 кГр для улучшения их основных свойств. Данный метод обработки позволит повысить упруго-прочностные свойства уже готовой шины без использования дополнительных технологических приемов по переработке резиновых смесей.

**Литература**

1. Ершов Б. Г. Радиационные технологии: возможности, состояние и перспективы применения // Вестник российской академии наук. 2013. Том 83. № 10. С. 885–895.
2. Радиационная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ш. М. Мамедов, А. А. Гарибов, С. А. Рзаева [и др.] // – 2014. – № 5. – С. 14-17.





## Синтез и исследование свойств модифицированного лантаном оксида алюминия для применения в составе автомобильных катализаторов

*Солодовникова П.А., Акулов А.В.*

*Аспирант, 2 курс*

*Уральский Федеральный Университет имени Первого президента Б.Н. Ельцина,  
Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: [sol\\_polina@el.ru](mailto:sol_polina@el.ru)*

На сегодняшний день в России отсутствует производство гамма-оксида алюминия для применения в составе автомобильных катализаторов. Разработанная авторами технология позволит организовать отечественное производство, направленное на импортозамещение, и получать порошки модифицированного лантаном оксида алюминия с требуемыми высокой удельной поверхностью, термостабильностью и развитой пористой структурой.

Оксид алюминия находит широкое применение в промышленности благодаря своему уникальному свойству – колоссально высокой удельной поверхности. В частности, оксид алюминия применяется как носитель катализаторов из драгоценных металлов в системе двигателей внутреннего сгорания [1]. Однако в реальных эксплуатационных условиях, где рабочие температуры достигают 1000–1100 °С, удельная площадь поверхности такого материала катастрофически уменьшается. С целью предотвращения данного нежелательного с точки зрения качества автомобильного катализатора эффекта применяются стабилизирующие поверхность добавки, или модификаторы. Действие модификатора во многом зависит от свойств исходных алюмооксидных систем и методов введения добавок, их количества и условий термообработки. Все эти факторы определяют механизм взаимодействия вводимых элементов с оксидом алюминия и, следовательно, направленность и эффективность их влияния на свойства стабилизированного оксида алюминия [2].

В ходе работ были синтезированы методом контролируемого двухструйного осаждения гидроксиды алюминия с их последующим разложением до оксидов. При этом варьируемыми параметрами были: pH осаждения, процентное содержание и способ ввода модификатора (оксид лантана), температура обжига, состав исходного сырья.

Исследуемыми параметрами были удельная поверхность и пористость образцов, а также вязкость оксида алюминия в составе рабочей суспензии.

Проведенные исследования позволили получать образцы оксида алюминия с оптимальным соотношением удельная поверхность/вязкость.

*Авторы выражают благодарность предприятию ООО "Экоальянс" и лично инженеру Бакшееву Е.О. за содействие в проведении испытаний образцов в составе автомобильных катализаторов. Грантовую поддержку исследованиям оказала государственная некоммерческая организация «Фонд содействия инновациям».*

### Литература

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов; отв. ред. В.А. Садыков. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011.
2. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified by rare earths // J.Less-CommonMetals. - 1990. - Vol.162, N 2. - P. 297 – 308.





**Формирование стимулчувствительных полимерных пленок  
на основе привитых сополимеров НИПАм и акриламида  
Сонова Н.С.**

*Студент, 3 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

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

Стимулчувствительные полимеры – это класс полимеров, реагирующих на изменение окружающей среды изменением своих физических или химических свойств. К примеру, поли(н-изопропилакриламид) (ПНИПАм) при изменении температуры обратимо изменяет свою конформацию от клубка к компактной глобуле, что изменяет гидрофильность данного полимера (температурно-индуцированное расслоение). Температура этого перехода составляет около 32 °С, что близко к температуре тела человека. Температуру перехода можно варьировать, изменяя состав полимера. Подобные стимулчувствительные полимеры перспективны для использования в различных областях, в частности, для контролируемой доставки лекарств, в биосенсорах, как химико-механические приводы, и других. [1]

В настоящей работе предложен новый подход к получению тонких термочувствительных полимерных пленок на основе сополимера ПНИПАм на различных поверхностях. Метод основан на предварительной полимеризации НИПАм и акриламида в водном растворе под действием персульфата аммония в присутствии тетраметилэтилендиамина. Сшивку полученных линейных полимерных цепей проводили под действием гипохлорита натрия одновременно с осаждением на подложку при помощи центрифугирования (spin-coating). После окончания реакции и испарения растворителя на подложке образуется ровная прозрачная полимерная пленка, нерастворимая в воде. Изменяя соотношение НИПАм и акриламида, можно варьировать термочувствительные свойства получаемой пленки, а скорость вращения подложки определяет её толщину.

Результаты предварительного изучения показывают, что полученные пленки изменяют толщину при изменении влажности и температуры, что делает их перспективными для использования в качестве чувствительных материалов сенсоров.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-00454*

**Литература**

1. Menglian Wei, Yongfeng Gao, Xue Lia, Serpe M.J. Stimuli-responsive polymers and their applications // Polym. chem. 2017. Vol. 8. P. 127-143.





**Фотоактивные органо-неорганические полимерные материалы  
на основе мезопористых матриц и солей европия (+3):**

**синтез, свойства и прикладные аспекты**

**Сорочинская С.А., Аржакова О.В., Целых Л.О.**

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [sofa3452@mail.ru](mailto:sofa3452@mail.ru)*

Создание эффективных фотооптических наноконпозиционных материалов (ФНМ) и разработка на их основе современных высокочувствительных датчиков, способных к регистрации температуры, представляет собой актуальное направление современного материаловедения.

Целью данной работы является создание ФНМ на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) политетрафторэтилена (ПТФЭ), при введении в их объеме фоточувствительной добавки, способной эффективно люминесцировать, а также исследование спектрально-флуоресцентных характеристик полученных материалов. В качестве сенсорной добавки выбрана соль европия  $\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{Phen}$ , которая является высокоэффективным люминофором, в работе проведен ее синтез. Данный люминофор известен своими преимуществами: большие времена жизни возбуждённого состояния, узкие полосы люминесценции с постоянным положением в видимой области спектра. Но наивысшую эффективность он показывает в наносостоянии, для получения материала с такого размера частицами подходят МПМ. Выбор ПТФЭ в качестве исходного полимера для создания МПМ в первую очередь обусловлен высокой химической и температурной инертностью, что является основополагающим фактором в термометрии.

МПМ на основе ПТФЭ получены по механизму межкристаллического крейзинга в присутствии физически активных жидких сред, пористость составила 50%, размеры лимитирующих пор до 10 нм. Проведена работа по выбору оптимальных условий введения добавки, подобран растворитель, способный проникать в полимер, использован новый метод силового циклического импрегнирования. В результате получены фотоактивные материалы, содержание люминофора в которых согласно гравиметрическим измерениям составляет 1.2 %, прокрашивание по всей толщине.

Исследованы фотоактивные свойства материала: люминофор находится в наноразмерном состоянии, отклик на спектрах совпадает с откликами вводимой соли европия и хорошо разрешен, дан сигнал несмотря на меньшую концентрацию люминофора. Проведена термическая пост-обработка, благодаря которой распределение добавки стало более равномерным. Таким образом, в работе синтезирован люминофор  $\text{Eu}(\text{Bz})_3\text{Phen}$ , выбраны матрицы и условия введения добавки, охарактеризованы свойства. Данные материалы способны использоваться в высокотемпературной термометрии, которая обладает большим количеством областей применения.

*Особая благодарность Чаплыгину Д.К. за помощь в проведении работы.*





## Исследование влияния добавок антипиренов на горение и термическое разложение армированной стекловолокном эпоксидной смолы

**Соснин Е.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры  
Новосибирский государственный университет,  
Физический факультет, Новосибирск, Россия  
E-mail: [e.sosnin@g.nsu.ru](mailto:e.sosnin@g.nsu.ru)*

Горючесть различных материалов, используемых в промышленности, является важной проблемой в современном мире. Данная работа посвящена исследованию влияния антипиренов (графен и DOPO-THPO) на горючесть эпоксидной смолы, армированной стекловолокном. Для проведения исследования использовались образцы с добавлением графена (0–4 %), DOPO-THPO (0–4 %) и их комбинациями. Для этого были проведены тесты кислородного индекса (КИ), термогравиметрический анализ для получения кинетических параметров и эксперименты с вертикальным горением пластин образцов под действием горелки бунзена, в ходе которого фиксировалась убыль массы образцов. Температура поверхности образца измерялась с помощью инфракрасной камеры, а температура в пламени — с помощью Pt-PtRh10% термопары толщиной 100 мкм. Было проведено связанное моделирование распространения пламени по образцу стеклопластика под действием горелки бунзена в программе FDS 6.7.7 с использованием математической модели для турбулентного пламени LES (Large eddy simulation). Данные термогравиметрического анализа не выявляли явного влияния антипиренов на горючесть армированной стекловолокном эпоксидной смолы в конденсированной фазе. В тестах горения под пламенем горелки бунзена все исследованные составы антипиренов показали тенденцию к снижению горючести стеклопластика. При этом лучше всего себя проявил образец, в составе которого 1 % графена + 3 % DOPO-THPO, так как он имел наименьшую скорость потери массы и относительно низкую температуру в пламени. Таким образом, наблюдается синергизм действия графена и DOPO-THPO. Графен улучшает термическую стабильность поверхности полимера, а DOPO-THPO ингибирует химические реакции в газовой фазе. Также был отмечен ингибирующий эффект для образца с 2 % DOPO-THPO в составе, который также имеет низкую температуру в пламени и сравнимую с предыдущим образцом скорость распространения пламени, однако значительно быстрее теряет массу в процессе горения. Изначально предполагалось, что ингибирование пламени при 4 % DOPO-THPO будет выше, чем у образца с 2 % DOPO-THPO в составе, однако эксперимент показал обратную ситуацию. На основе полученных данных был сделан вывод, что DOPO-THPO является подходящим антипиреном для стеклопластика, а добавка графена приводит к синергетическому эффекту на горючесть стеклопластика.





**Гель с повышенной чувствительностью  
в качестве сенсора для метода оптической микрометрии  
Староверова А.В.**

*Студентка, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [staroverovan01@yandex.ru](mailto:staroverovan01@yandex.ru)*

Гель полимера представляет собой объемный каркас, образованный сшитыми между собой полимерными молекулами, ячейки которого заполнены растворителем или раствором. При изменении состава внешнего раствора объем геля изменяется. Для количественного описания степени набухания полимерных гелей был разработан оптический метод изучения степени набухания гранул, метод оптической микрометрии - (МОМ). Метод оптической микрометрии позволяет проводить измерение размера гранулы полимера, набухшего в анализируемом растворе непосредственно в растворе в любой момент времени, что позволяет изучать не только равновесные, но и кинетические свойства полимерных гелей. Изучение кинетики набухания полимера проводили, помещая гранулу полимера в ячейку с раствором, и проводили съемку изменения объема камерой с частотой один кадр в секунду до установления равновесия. После чего, гранулу переносили в дистиллированную воду и аналогичным образом снимали кинетику ее набухания в воде. Позднее этот метод превратился в удобный аналитический метод анализа растворов, в котором в качестве чувствительного элемента – сенсора применяют гранулу полимерного геля. Очевидно, что чувствительность метода зависит, в том числе, и от величины изменения степени набухания геля при изменении состава анализируемого раствора.

В качестве чувствительного элемента в МОМ обычно используют гранулы поливинилового спирта (ПВС), сшитого эпихлоргидрином (ЭХГ). Гель этого сшитого полимера устойчив к действию кислот и щелочей и не взаимодействует с другими растворенными веществами. Это важное свойство для сенсора. Гель хорошо зарекомендовал себя в большинстве случаев, но для анализа некоторых систем его чувствительность недостаточна. В связи с этим цель предлагаемой работы состояла в создании методики получения геля с повышенной чувствительностью путем изменения условий его получения. В докладе приводится новая методика получения сшитого ПВС, и сравнение результатов чувствительности сенсоров, полученных по традиционной и новой методике.





## Композитный электродный материал для низкотемпературных аккумуляторов на основе полимерных комплексов никеля саленового типа

Суглобов С.Д.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,  
институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st087827@student.spbu.ru](mailto:st087827@student.spbu.ru)

Резкое снижение емкости и мощности литий-ионных аккумуляторов при отрицательных температурах ограничивает их коммерческое использование в северных и горных регионах, а также в космосе. Основной причиной снижения энергосберегающих характеристик аккумуляторов при отрицательных температурах является замедление процесса интеркаляции лития в неорганический катодный материал. Оптимальным подходом к созданию эффективного низкотемпературного аккумулятора может стать замена неорганических катодных материалов на органические.

Для использования в качестве органических катодов большое внимание привлекают проводящие редокс-полимеры на основе металл-органических комплексов с  $N_2O_2$ -бис-фенолятными лигандами, известными как «саленовые комплексы». Такие комплексы легко синтезируются, обладают развитой поверхностью, высокой электрохимической активностью и стабильностью. Но при использовании саленовых комплексов в виде тонких пленок емкости получаемых электродов невелики. Решением данной проблемы является создание композита полимера  $poly[Ni(CH_3Salen)]$  с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ).

В настоящей работе для синтеза композита  $poly[Ni(CH_3Salen)]/ОУНТ$  была разработана замкнутая проточная ячейка. Использование разработанной ячейки обеспечивало принудительный регулируемый массоперенос, а также контролируемый контакт нанотрубок с раствором мономера. Выбранный подход позволяет *in situ* контролировать условия полимеризации. Синтез проводился методом циклической вольтамперометрии.

Было установлено, что удельная ёмкость полученных материалов растёт при уменьшении скорости развертки потенциала и увеличении степени сжатия дисперсии при синтезе. Методом СЭМ было подтверждено наличие покрытия нанотрубок, а также оценено влияние условий синтеза на морфологию материалов.

Были проведены исследования свойств полученных композитов в условиях отрицательных температур. При снижении температуры с 20 до  $-40$  °С снижение емкости составило 17 %.

В перчаточном боксе в атмосфере аргона были собраны макеты аккумуляторов с полученными композитами в качестве катода литий-ионных аккумуляторов. Полученные аккумуляторы заряжались и разряжались в диапазоне напряжений от 2.5 до 4 В. Увеличение емкости композита по сравнению с нанотрубками без полимера составило 75 %.

*Работа выполнена при поддержке междисциплинарного ресурсного центра СПбГУ по направлению "Нанотехнологии".*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-43-04414.*



**Неграфитизируемый углерод для натрий-ионных аккумуляторов,  
полученный из первичной и вторичной биомассы****Султанова Я.В.<sup>1</sup>, Лакиенко Г.П.<sup>1</sup>, Бобылёва З.В.<sup>2</sup>,  
Дрожжин О.А.<sup>2</sup>, Абакумов А.М.<sup>3</sup>, Антипов Е.В.<sup>2,3</sup>***Студентка, 2 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,  
Москва, Россия**E-mail: [yana.sultanova2016@yandex.ru](mailto:yana.sultanova2016@yandex.ru)*

Неграфитизируемый углерод является одним из самых перспективных в использовании анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов [1]. Данный материал показывает высокую удельную ёмкость и стабильную циклируемость, а также преимуществами являются простота синтеза и большой выбор прекурсоров. Например, источником неграфитизируемого углерода может служить первичная (растения) и вторичная (побочные продукты и отходы производств) биомасса. Биомасса – доступное, возобновляемое и недорогое сырьё для получения химических продуктов, однако её химический состав может отличаться в зависимости от вида. Основными компонентами биомассы являются лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза, в меньших количествах содержатся пектин, белок, экстрактивные вещества и неорганические примеси. Последние негативно влияют на электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода, поэтому необходимо подобрать наиболее оптимальные параметры синтеза.

В данной работе рассмотрели перспективу использования биомассы как источника неграфитизируемого углерода. В качестве прекурсоров были выбраны борщевик Сосновского, а также подсолнечный жмых, являющийся отходом масложировой промышленности. Были проведены различные методы предобработки исходного сырья, изучено их влияние на состав, микроструктуру и электрохимические свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала.

Образцы неграфитизируемого углерода, синтезированные из борщевика Сосновского, демонстрируют значения разрядной ёмкости в диапазоне от 164 до 262 мАч/г. Наибольшая ёмкость наблюдается у образца, полученного из высушенного в естественной среде борщевика с предварительной обработкой на воздухе и последующим отжигом. Наибольшее значение кулоновской эффективности (87 %) наблюдается у образца, промытого соляной кислотой, что коррелирует с данными по БЭТ.

Материалы, синтезированные из подсолнечного жмыха, демонстрируют разрядную ёмкость в диапазоне от 202 до 248 мАч/г. Наибольшее значение ёмкости и кулоновской эффективности показывает образец, полученный при температуре 1200 °С (248 мАч/г и 85 %). Данный материал показывает хорошие электрохимические значения, а следовательно, данный способ получения пригоден для дальнейшего использования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006).*

**Литература**

1. Saurel, D.; Orayech, B.; Xiao, B.; Carriazo, D.; Li, X.; Rojo, T. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1703268.





**Синтез и свойства материалов на основе органических молекул с «якорными» группами для дырочно-транспортных слоев в перовскитных солнечных батареях**  
**Сухорукова П.К.<sup>1,2</sup>, Гостищев П.А.<sup>3</sup>, Балакирев Д.О.<sup>1</sup>, Саранин Д.С.<sup>3</sup>, Муратов Д.С.<sup>3</sup>**

*Студент, 4 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия*

*E-mail: [sukhorukova@ispm.ru](mailto:sukhorukova@ispm.ru)*

Перовскитные солнечные батареи (ПСБ) имеют ряд преимуществ среди всех актуальных развивающихся фотоэлектрических технологий, поскольку могут достигать КПД сравнимых с неорганическими фотоэлементами на основе кремния, но при этом изготавливаться из дешевых материалов, малочувствительных к примесям и возможным дефектам с использованием современных экономичных печатных технологий производства. В современных ПСБ используются вспомогательные интерфейсные слои на основе органических материалов – электрон-транспортные и дырочно-транспортные слои. Они необходимы для улучшения транспорта зарядов, создания барьерного (от кислорода и влаги) эффекта, выравнивания разницы в энергетических уровнях между электродом и фотоактивным слоем и т.д. В случае дырочно-транспортных слоев острой проблемой является их плохая адгезия на поверхности неорганического электрода, поэтому для решения этой проблемы часто используют органические молекулы с «якорными группами», которые способны образовывать химическую или физическую связь с поверхностью металлов и их оксидов [1].

В ходе данной работы был проведен синтез 5-[4-(дифениламино)фенил]тиофен-2-карбоновой кислоты (ТРА-Т-СООН) и (2E)-2-циано-3-{7-[4-(дифениламино)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил}акриловой кислоты (ТРА-ВТдА-СООН) на основе трифениламина – материала, обладающего подходящим уровнем ВЗМО и дырочной подвижностью в недопированном виде, с карбоксильной и цианокрбоксильной группами в качестве «якорных» функций для образования потенциально лучшей контактной поверхности с материалом электрода и/или перовскита в случае ПСБ, сопряженной с трифениламиновым фрагментом через тиофеновый и бензотиадиазольный спейсерный мостик соответственно. Изучены оптические, термические и электрохимические свойства молекул. ТРА-Т-СООН была протестирована в качестве дырочно-проводящего материала в недопированных перовскитных солнечных батареях, которые показали хорошие значения КПД - 20.3%, сравнимые с рекордными на текущий момент [2].

*Авторы выражают благодарность научному руководителю работы д.х.н., зав. лабораторией полимерных солнечных батарей ИСПМ РАН Лупоносову Юрию Николаевичу. Авторы благодарят финансовую поддержку Российского научного фонда в рамках выполнения гранта №22-19-00812.*

### Литература

- [1] Devadiga D. et al. Recent developments in metal-free organic sensitizers derived from carbazole, triphenylamine, and phenothiazine for dye-sensitized solar cells // International Journal of Energy Research. 2021. Vol. 45, № 5. P. 6584–6643.
- [2]. Pham H.D. et al. Development of Dopant-Free Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells // Advanced Energy Materials. 2020. Vol. 10, № 13. P. 1903326.





### Создание высокодисперсного карбоната кальция под низкочастотным виброакустическим воздействием

Тихонравов А.А.<sup>1,2</sup>, Савина А.С.<sup>1,2</sup>, Халаджан Е.А.<sup>2</sup>, Зоткин А.П.<sup>1,2</sup>, Пентюхин Е.И.<sup>1,2</sup>

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Инжиниринговый центр «Автоматика и робототехника» МГТУ имени Н.Э. Баумана,  
Москва, Россия

E-mail: [a.tikhonravov@bk.ru](mailto:a.tikhonravov@bk.ru)

Карбонат кальция является неотъемлемым компонентом сырья на многих производствах: пластмасс, бумаги, красок, а также применяется для раскисления почв [1-3]. Различают 2 типа используемого в промышленности карбоната кальция: добываемый на месторождениях как полезное ископаемое и конверсионный, полученный путем химической реакции.

В настоящее время наиболее распространёнными в технологической практике являются два метода. Первый метод основан на получении кристаллов определённой формы в зависимости от заданных значений начальной температуры исходных компонентов, при условии соблюдения соответствующего диапазона электрической проводимости реакционной смеси [3]. Вторым методом предназначен для получения частиц меньшего размера, при этом синтезируется высокодисперсный карбонат кальция (ВКК). Его образование зависит от концентрации веществ: ПАВ и сахарозы [2].

Обе методики имеют общую особенность: углекислый газ в систему добавляют путем барботажа. Заменой может стать инновационный метод, основанный на применении низкочастотных виброакустических воздействий. Известна работа [4], описывающая возможность насыщения газообразными соединениями растворов с использованием предложенной технологии, на примере насыщения воды CO<sub>2</sub>. Полученные нами результаты подтверждают описанные в работе [4] результаты и показывают равную эффективность методов по массообмену в системе «газ-жидкость»: барботаж и виброакустическое воздействие. Конечная величина pH растворов была равна: 3.89 ± 0.03 и 3.96 ± 0.13 соответственно, при общем начальном значении кислотности 6.03. Представленные данные уточняют результат предшествующей работы [4].

Экономическая выгода новой методики вытекает из особенности технологии – энергоресурсосбережении. В большей степени, это связано с разной энергопотребительской возможностью: мотор барботажной установки потребляет больше энергии, чем низкочастотный метод воздействия за один и тот же период времени.

Перспективой исследования является изучение влияния низкочастотных виброакустических воздействий на форму кристаллов, сорбционные свойства конверсионного вещества, а также на белизну карбоната кальция.

Авторы выражают благодарность научному руководителю – старшему преподавателю кафедры физики РХТУ имени Д.И. Менделеева, Богатову Никите Алексеевичу.

#### Литература

1. Карбонат кальция. Лакпром [Электронный ресурс] <http://lkmпром.ru/clauses/entsiklopediya/kaltsiya-karbonat->
2. Способ синтеза высокодисперсного карбоната кальция: пат. 2489355 Рос. Федерация № 2011127602/05; заявл. 05.07.2011; опубл. 10.08.2013.
3. Способ получения осажденного карбоната кальция, осажденный карбонат кальция и его применения: пат. 2563010 Рос. Федерация № 2014101631/05; заявл. 19.06.2012; опубл. 10.09.2015.
4. Зоткин А. П., Богатов Н.А. Интенсификация массообменного процесса в системе "газ-жидкость" при помощи инфразвукового воздействия // Физическое образование в ВУЗах. 2021. Т. 27, № S4. С. 51-54.



**Исследование влияния гидроксиапатита кальция на свойства полилактида****Тобонова Т.И., Тимофеева Н.Ф., Охлопкова А.А.***Студент, 4 курс специалитета**Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,  
институт естественных наук, химическое отделение, Якутск, Россия**E-mail: [tatiana.tobonova24@mail.ru](mailto:tatiana.tobonova24@mail.ru)*

На сегодняшний день полилактид является наиболее широко исследованным биodeградируемым материалом. Благодаря своим уникальным свойствам, полилактид является ведущим материалом используемых в медицине. Полилактид – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. В травматологии и ортопедии на основе биodeградируемого полимерного композиционного материала изготавливают различные крепежные системы и штифты для остеосинтеза трубчатых костей [1].

Объектами исследования являются полилактид марки 4043D «Nature Works» (США), агрегатное состояние — гранулы белого цвета, плотность —  $1.238 \text{ г/см}^3$  и гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Aromarti, Россия) — бело-серый порошок, без запаха.

Технология переработки полимерного композиционного материала была получена с помощью экструдера (Brabender, Германия). Предварительная подготовка состояла в сушке ПЛА и ГАК в течение 3-х часов при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  в печи «ЭКРОС», с последующим перемешиванием в растворе хлороформа в соотношении ПЛА 80 масс. %: ГАК 20 масс. %. Далее из полученной массы экструдировали филаменты с диаметром 1.75 мм. Образцы для испытаний были получены с помощью 3D-принтера «AnyCubic Mega X» методом FDM согласно по ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ Р 57558 – 2017 [2,3].

Исследование физико-механических характеристик проводилось на универсальной испытательной машине «Shimadzu AGS-J» (Япония) при скорости 5 мм/с.

Термодинамические свойства испытывали методом дифференциальной сканирующей калориметрии DSC 204 F1 Phoenix «NETZSCH» (погрешность не более  $+0.1 \%$ ). Нагревание образцов на калориметрической ячейке ДСК производилась со скоростью  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  в мин. Из экспериментальных кривых ДСК по эндотермическим пикам плавления определяли температуру плавления, энтальпию плавления и кристаллизации в процессе спекания и в процессе перекристаллизации ПКМ.

Структурные свойства исследовали методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (США). Спектры получали с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в диапазоне  $550\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ .

Выяснено, что при введении наполнителя ГАК, параметры предела прочности и модуля упругости повышаются на 16 и 33 % соответственно.

Исследование методом ДСК показало, что исходный ПЛА имеет два эндотермических пика в диапазоне от  $60\text{--}63 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствующий температуре стеклования и от  $144\text{--}153 \text{ }^\circ\text{C}$ , который соответствует температуре плавления, к тому же, в диапазоне от  $100\text{--}140 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается экзотермический пик стеклования. ПКМ имеет один эндотермический пик плавления в интервале  $148.3 \text{ }^\circ\text{C}$ , также следует отметить, что степень кристалличности ПКМ повысилась до 24.72 %.

ИК-спектры исходного ПЛА фиксируют фрагменты, соответствующие модам полилактида. Также видно, что при введении ГАК в ПЛА не образует новых пиков.

**Литература**

1. Guo BL, Glavas L, Albertsson AC. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications. Prog Polym Sci, 2013, 38: 1263–1286.
2. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Общие требования. Введ – 2018 г. - М.: Издательство стандартов, 2018.
3. ГОСТ Р 57558-2017. Аддитивные технологии. Базовые принципы. Введ. – 2017 г. М.: Издательство стандартов, 2017.





**Синтез и исследование влияния покрытий  
на свойства многослойных квантовых точек**

**Трошкина Н.Н., Новикова С.А., Сидоров Е.А., Насиров П.Д., Грибова Е.Д.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*ФГБОУ ВО «Университет «Дубна», Факультет естественных и инженерных наук,  
Дубна, Россия*

*E-mail: [tnn.18@uni-dubna.ru](mailto:tnn.18@uni-dubna.ru)*

Квантовые точки (КТ) являются универсальными нанообъектами и их практическое применение имеет широкие перспективы почти во всех областях современных высоких технологий.

В биомедицинских исследованиях КТ используются для визуализации биологических объектов, в том числе локализации раковых или инфицированных вирусом клеток, в качестве флуорофоров в молекулярных сенсорах, биочипах и иммунохимических методах анализа. Главными критериями использования КТ в качестве флуоресцентных меток являются гидрофильность поверхности наночастицы и способность дальнейшей конъюгации с биомолекулами без изменения их функциональности.

Существует два наиболее распространенных подхода к синтезу КТ: металлоорганический коллоидный синтез и водный коллоидный синтез (ВКС). Стоит заметить, КТ, синтезируемые методом ВКС, обладают гидрофильными свойствами, вследствие чего пригодны для использования в биоанализе. Помимо этого, к достоинствам данного метода можно отнести сравнительно низкие температуры синтеза, экологичность и экономичность синтеза. Однако недостатком ВКС является низкие значения квантового выхода КТ ввиду низкой стабильности ядер КТ, что требует подбора правильного типа материала и толщины стабилизирующей оболочки, за счет чего можно добиться максимального эффекта усиления флуоресценции [1]. Огромное несоответствие кристаллических решеток ядра и оболочки приводит к ее деформации, при этом внутри или на границе раздела ядро/оболочка возникают дефектные состояния. При этом более толстая полупроводниковая оболочка создает дислокации несоответствия, что дополнительно снижает квантовый выход флуоресценции из-за безызлучательного процесса [2].

В рамках работы были получены многослойные CdTe/CdS/ZnS-ТГК-(L-cys) КТ в водной среде и проведено исследование влияния толщины слоя CdS на оптические свойства КТ. Показано, что оптимальное соотношение CdTe: CdS как 1:3.75, при котором наблюдается узкий симметричный пик флуоресценции и наивысший квантовый выход (59 %).

Для дальнейшей биоконъюгации поверхность КТ покрывают полимером [3], что уменьшает влияние токсичности ядер на биологический объект и позволяет получить необходимые функциональные группы.

Для улучшения стабильности и оптических свойств полученные CdTe/CdS/ZnS-ТГК-(L-cys) КТ были покрыты сополимером на основе винилпирролидона и малеинового ангидрида, который был исследован методом ИК-спектроскопии, подтверждающий образование сополимеров с необходимыми карбоксильными функциональными группами для связывания с поверхностью КТ.

### **Литература**

1. Шамилов Р. Р. и др. Особенности люминесценции многослойных квантовых точек, полученных водно-органическим методом синтеза // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. №. 4.
2. Xia M. et al. Surface passivation of CdSe quantum dots in all inorganic amorphous solid by forming Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se shell // Scientific reports. 2017. Vol. 7. №. 1. P.1-9.
3. Чащихин О. В. Гибридные органо-неорганические наносистемы с фотоактивными лигандами – синтез, спектральные фотохимические свойства. 2016. С. 88.



**Вытяжка волокна в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-(\text{Ga},\text{Al})_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$** **при масштабировании получения исходного стекла****Филиппова Е.А.<sup>1</sup>, Игнатьева Е.С.<sup>1</sup>, Голубев Н.В.<sup>1</sup>,****Вельмискин В.В.<sup>2</sup>, Машинский В.М.<sup>2</sup>***Студент, 2 курс магистратуры**<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, Москва, Россия**E-mail: [j.filippova1999@mail.ru](mailto:j.filippova1999@mail.ru)*

Стеклокристаллические материалы (СКМ), легированные ионами переходных металлов, в частности  $\text{Ni}^{2+}$ , люминесцируют в ближней ИК-области (1100–1600 нм), что делает их перспективными в качестве активной среды оптических широкополосных усилителей и перестраиваемых лазеров [1, 2]. Подобные СКМ могут быть получены в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  путем объемной кристаллизации стекол с выделением нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{2+}$  [3]. Ранее нами продемонстрировано усиление оптического сигнала на длине волны  $\sim 1.3$  мкм с использованием монолитного образца СКМ базового состава [4]. Вместе с этим введение добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит, как показано в [5], к увеличению интегральной интенсивности и среднего времени жизни люминесценции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в прозрачных СКМ. Разработанный базовый состав дает возможность вырабатывать в блок без кристаллизации  $\sim 430$  г расплава [3] с получением однородного стекла, пригодного для вытяжки волокна.

Таким образом, цель настоящей работы — масштабирование процесса получения стекла с добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ , изучение кристаллизационных свойств этого стекла и вытяжка из него волокна для последующей разработки стеклокристаллического волновода.

В качестве исходных компонентов для варки стекла использовали:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  марки ос.ч.,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NiO}$  квалификации х.ч. Добавку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводили через  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (ч.д.а.). Стекло варили в Pt тигле объемом  $\sim 250$  см<sup>3</sup> в электрической печи с SiC нагревателями при 1480 °С. Для увеличения однородности синтез стекла дополнительно включал бурление стекломассы кислородом. Вытяжку волокна осуществляли методом «melt-in-tube» с использованием трубки из кварцевого стекла в качестве оболочки при температуре 1850 °С со скоростью вытяжки  $\sim 10$  м/мин. В итоге разработан режим варки и получено стекло, не содержащее свилей и пузырей. Изучена неизотермическая и изотермическая кристаллизация данного стекла, проведено сравнение его свойств со стеклом без добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вытянуто волокно с диаметром сердцевины и наружной части 4 и 125 мкм, соответственно, которое件годно для создания люминесцирующего стеклокристаллического волокна.

**Литература**

1. Selective doping of  $\text{Ni}^{2+}$  in highly transparent glass-ceramics containing nano-spinels  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  for broadband near-infrared fiber amplifiers / Gao Z.G. et al. // Sci Rep. 2017. V. 7. P. 1783.
2. Transition metal ion activated near-infrared luminescent materials / Feng X. et al. // Progress in Materials Science. 2022. Vol. 129. 100973
3. Pre-crystallization heat treatment and infrared luminescence enhancement in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped transparent glass-ceramics / Golubev N.V. et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. Vol. 515. P. 42-49.
4. Optical amplification in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped gallium germanosilicate glass-ceramics / Grabtchikov A.S. et al. // Optics Communications. 2021. Vol. 491. 126955
5. Crystallization and luminescence of  $\text{Ni}^{2+}$ -doped gallium-germanium silicate glasses with partial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substitution of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  / Ignat'eva E.S. et al. // Glass and Ceramics. 2022. Vol. 78, no. 9-10. P.392-396.





## Получение полимерных покрытий на основе глицидилметакрилата, сшитого аминами различной природы

Франк Я.А., Завьялов А.П.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: [yana.f.2000@mail.ru](mailto:yana.f.2000@mail.ru)

Проблемы борьбы с коррозией, износом деталей машин и механизмов, получения биоинертных материалов для медицинской техники приобретают все большее значение. Эти проблемы традиционно решаются путем модификации поверхностных слоев изделий защитными полимерными покрытиями. В последние годы все большую популярность приобретают покрытия на основе глицидил-метакрилата (ГМА) и его сополимеров [1]. Кроме того, на характеристики, свойства, применимость конечного полимерного покрытия существенно влияет тип и количество использованного сшивающего агента (отвердителя).

Целью данной работы было определения влияния типа отвердителя на кинетику отверждения и свойства покрытия на основе ГМА для дальнейшего использования полученного состава для защиты металлических изделий.

На первом этапе работы нами был получен гомополимер ГМА. Полимеризация ГМА проводилась в растворе диоксана. В качестве инициатора выступал динитрил азоизомасляной кислоты. Структура полученного полимера подтверждена методами ИК-спектроскопии и ЯМР.

На втором этапе проводилась сшивка полученного полимера диаминами. В качестве сшивающих агентов использовались пара-фенилендиамин, орто-фенилендиамин, диаминдифенилоксид, диаминдифенилсульфон, диаминдифенилметан. Изменение числа эпоксидных групп в ходе реакции сшивки изучалось методом обратного титрования раствором щелочи. Данные титрования были подтверждены методом УФ-спектроскопии.

На третьем этапе производилось нанесение полученного покрытия на подложки из стали и алюминия и изучение свойств полученных покрытий.

Было установлено, что полученные покрытия, обладают хорошей адгезией к поверхности металла, почти не содержат пор. Поверхность покрытия гидрофильна, при этом в случае использования в качестве сшивателей диаминдифенилов краевой угол смачивания выше, чем в случае фенилендиаминов.

### Литература

1. Klimov V., Bryuzgin E. Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // Journal of Applied Polymer Science. 2022. Vol. 139. 51636.





**Разработка нанесенных металлических катализаторов  
для реакций гидрирования – дегидрирования полициклических углеводородов  
для хранения химически связанного водорода**

**Френкель Е.Д., Мартыненко Е.А.**

*Студент, 1 курс аспирантуры*

*Самарский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Самара, Россия*

*E-mail: [frenkelliza@yandex.ru](mailto:frenkelliza@yandex.ru)*

Проблема дефицита ископаемых в совокупности с экологическими проблемами ведет к увеличению интереса к использованию возобновляемых источников энергии. Из-за непредсказуемого характера поставок электроэнергии, производимая из возобновляемых источников энергии, требуется стабильный носитель, который позволит высвободить ее при необходимости. Водород считается устойчивым носителем возобновляемой энергии с высокой эффективностью при использовании в сочетании с топливными элементами [1, 2]. При сжигании водорода в двигателях внутреннего сгорания образуется исключительно вода, поэтому водород является одним из самых перспективных энергоносителей для автомобильной промышленности.

Однако для практического применения водорода необходимо решить проблему его безопасного хранения. Это является одним из многих препятствий, встречающихся на пути к водородному энергетическому обществу. Поэтому сейчас ведутся активные исследования по применению для хранения водорода жидких органических носителей водорода (ЛОНС) – органических соединений, которые накапливают водород посредством повторяющихся циклов каталитического гидрирования и дегидрирования.

В настоящей работе исследован процесс гидрирования-дегидрирования ЛОНС-системы бифенил-бициклогексил на нанесенных Pt- и Pd-содержащих катализаторах. Наряду с традиционными  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве носителей использовались мезопористые силикаты SBA-15 и MCM-48, так как они обладают развитой поверхностью, гидротермальной и механической стабильностью. Образцы катализаторов исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированного восстановления, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Каталитические испытания проводились на микропроточной установке, в качестве жидких органических носителей водорода были выбраны бифенил и бициклогексил.

Показано, что все испытанные катализаторы являются активными в реакции гидрирования – дегидрирования системы бифенил-бициклогексил в изученном диапазоне температур. Использование в качестве носителей мезоструктурированных силикатов (SBA-15 и MCM-48) позволяет увеличить дисперсность активной фазы по сравнению с оксидом кремния и оксидом алюминия. Было изучено влияние температуры, давления и объемной скорости подачи сырья на константы скорости прямой и обратной реакций.

Представленная работа иллюстрирует, что бифенил в сочетании эффективным катализатором может применяться для систем хранения и транспортировки водорода. Полученные кинетические характеристики процесса могут быть использованы для проектирования и оптимизации процессов гидрирования/дегидрирования ЛОНС.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А12-1111100072-9.*

#### **Литература**

1. Guo J. Formic Acid as a Potential On-Board Hydrogen Storage Method: Development of Homogeneous Noble Metal Catalysts for Dehydrogenation Reactions //ChemSusChem. 2021. №. 13. p. 2655-2681.
2. Edwards P. P. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future //Energy policy. 2008. №. 12. p. 4356-4362.





## Электроосаждение сплавов олово-цинк из полилигандных электролитов

**Фрякин А.А.**

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
химический факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия*

*E-mail: [fralex47@gmail.com](mailto:fralex47@gmail.com)*

В настоящее время происходит достаточно активный поиск наиболее как экономически, так и технологически выгодных составов электролитов, а также наиболее подходящих режимов для осуществления качественного осаждения оловосодержащих сплавов, которые должны повысить эксплуатационные свойства существующих на данный момент сплавов. Объектом исследования являются сплавы на основе олово-цинк. Целью исследования является поиск наиболее подходящих по химическому составу электролитов для получаемых сплавов, а также оптимальных условий для получения качественных покрытий.

Одним из аналогов является цитратно-аммонийный электролит для получения осадков сплава олово-цинк (25 %), содержащий, моль/л: сульфат олова 0.17–0.20, сульфат цинка 0.12–0.15, лимонную кислоту 0.57–0.6, сульфат аммония 0.53–0.55, аммиак (30 % водный раствор) 1.4–1.6, (НО-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-О)·nHS [1]. Условия осаждения: pH 4–8, температура 10–40 °С, катодная плотность тока 0.1–1 А/дм<sup>2</sup>. К недостаткам электролита относятся: высокие концентрации компонентов, достаточно низкая катодная плотность тока, высокая токсичность.

Известен цитратный электролит для нанесения сплава олово-цинк следующего состава, моль/л: сульфат олова 0.03–2.5, сульфат цинка 0.01–2.0, лимонная кислота или цитрат щелочного металла 0.25–2.0, сульфат аммония или сульфат натрия 0.25–2.0 [2]. Условия осаждения качественного покрытия из данного электролита: pH 3.5–9, температура — 15–25 °С, катодная плотность тока 0.2–6.0 А/дм<sup>2</sup>. Недостатком данного электролита является высокая концентрация основных компонентов, токсичность.

Применение разработанных оксалатно-аммонийных полилигандных составов позволяет избежать использования высокотоксичных цианидных электролитов, а также снизить стоимость продукции, улучшить качество получаемых покрытий.

### Литература

1. Electroplating bath+ contain-ing citric acid or citrate for fin or tin alloy plating: пат. 5118394 США, заявл. 05.12.90; опубл. 12.06.92, Бюл. № 31. 2 с.
2. Electroplating bate for depositing tin or tin alloy with brightness: пат. 4168223 США, заявл. 15.11.78; опубл. 18.02.79. Бюл. № 15.2 с.



**Борсодержащий брүшитовый цемент с антибактериальными свойствами****Фузайлова Ш.Х.<sup>1</sup>, Трубицына Т.А.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

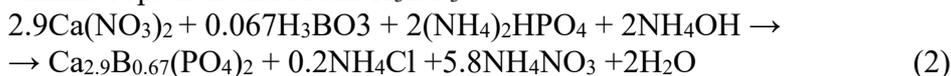
<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Московская область, РоссияE-mail: [fuzaylova99@bk.ru](mailto:fuzaylova99@bk.ru)

Разработка материалов для лечения повреждённых костных тканей является актуальной задачей медицинского материаловедения. Показатель травматизма составил 86,6 на 1000 взрослого населения. Для лечения травм костной ткани используют кальций-фосфатные цементы в связи с тем, что их химический состав близок к минеральному компоненту костной ткани. В большинстве случаев инфекция является серьёзной проблемой в лечении, в связи с чем создание цемента с антибактериальными свойствами особенно важно. Бор проявляет антибактериальные свойства [1] поэтому включение бора в состав цемента должно способствовать более быстрому заживлению.

Особенностью брүшитовых цементов является их способность к деградации в организме. Взаимодействие компонентов цемента происходит по реакции (1)



Бор вводили в состав цемента двумя способами: В порошок, в три кальций фосфат (ТКФ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_2$ ) или в затворяющую жидкость. Бор замещённый ТКФ (В-ТКФ) синтезировали методом осаждения из водных растворов по реакции (2), в качестве источника бора использовали  $\text{H}_3\text{BO}_3$



К раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  концентрации 0.5 моль/л добавляли при перемешивании рассчитанное по реакции 2 количество раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . По каплям добавляли рассчитанное количество двух-замещённого фосфата аммония концентрации 0.5 моль/л. Кислотность реакционной смеси поддерживали добавлением 25 %-ного водного раствора аммиака. Через 15 минут после окончания добавления фосфата аммония осадок отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при 110 °С в течение 15 часов. Фазовый состав определяли методом РФА после прокаливания при 900 °С в течение 1 часа. ИК спектры регистрировали с помощью спектрометра ИК-Фурье спектрометра Avatar-330 в смеси с KBr.

Установлено, что время схватывания цемента составило 6-7 минут. Кислотность цемента находилась в пределах 6.5–7.3. Прочность цемента при сжатии через 5 суток после замешивания составляла от 8–10 МПа. Полученные характеристики цемента удовлетворяют требованиям, предъявляемым к медицинским цементам. Выявлено что основной кристаллической фазой цемента является дикальцийфосфат дигидрат, или брүшит. *In vitro* исследования показали что цемент не проявляет цитотоксичности и является биосовместимым. Исследования антибактериальной активности по отношению к болезнетворному штамму E.Coli показали, что бор содержащий брүшитовый цемент проявляет антибактериальную активность к этому штамму.

Благодаря сочетанию физико-химических, биологических свойств цемента и антибактериальной активности разработанный цемент является перспективным материалом для использования в медицине.

**Литература**

1. Sopcak, T., Medvecky, L., Jevinova, P., Giretova, M., Mahun, A., Kobera, L., & Balaz, M. (2023). Physico-chemical, mechanical and antibacterial properties of the boron modified biphasic larnite/bredigite cements for potential use in dentistry. *Ceramics International*, 49(4), 6531-6544.





## Изучение адсорбции диклофенака на углях, полученных из золы рисовой шелухи

Харитоновна Л.Д., Новоторцев Р.Ю.

Студент, 4 курс специалитета

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

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

В настоящее время актуальной является проблема очистки сточных вод от различных техногенных загрязнений, включая лекарственные препараты. Одним из широко используемых лекарств является, в частности, диклофенак, малые количества которого негативно воздействуют на организм [1]. Поиск эффективных и доступных адсорбентов для его удаления из растворов с низкой концентрацией представляет собой важную задачу. Еще одной актуальной проблемой является утилизация отходов сельского хозяйства. Так при культивации риса образуется рисовая шелуха (РШ), требующая утилизации, при этом ее достигает 140 миллионов тонн в год [2].

В данной работе исследованы сорбционные свойства угля, полученного в результате пиролиза рисовой шелухи в отношении диклофенака. Помимо исследования угля, полученного напрямую из РШ, проведено сравнение его эффективности по сравнению с аминированным углём, который получали из исходного угля методом гидротермального постдопирования.

Показано, что полученные адсорбенты демонстрируют высокую ёмкость при адсорбции диклофенака из водных растворов. Проведено сравнение моделей адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха с точки зрения применимости для описания экспериментальных данных. Анализ форм изотерм адсорбции для разных углей позволяет сделать вывод о различии механизмов процессов с участием немодифицированного и аминированного углей (рис 1.). На основании сравнения параметров адсорбции на разных образцах сделан вывод о возможности направленного улучшения адсорбционных характеристик угля при аминировании.

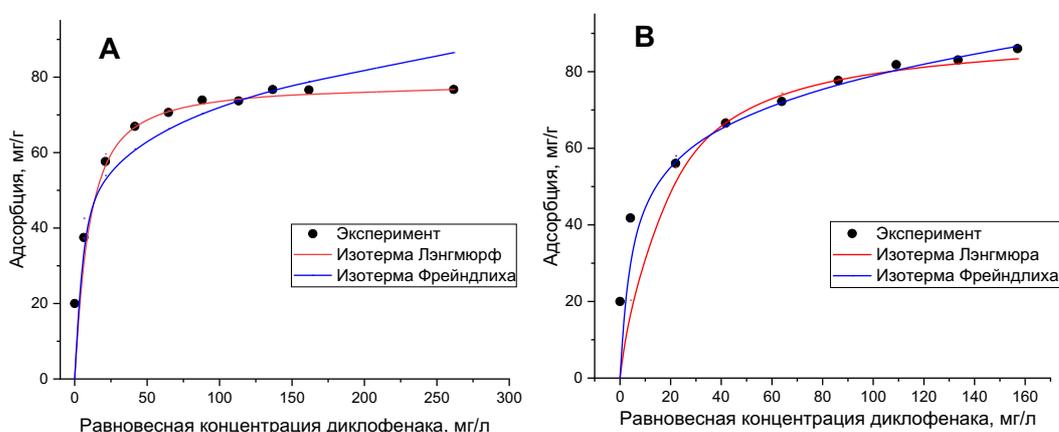


Рис. 1. Изотермы адсорбции диклофенака на немодифицированном (А) и аминированном аммиаком (В) углях

Работа выполнена в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» № АААА-А21-121011990019-4.

### Литература

1. Espindola, J., Selim, O.M., Amano, R.S.. Co-Pyrolysis of Rice Husk and Chicken Manure // J. Energy Resour. Technol. 2021. Vol. 143(2). 022101.
2. Salvestrini, S., Fenti, A., Chianese, S., Iovino, P., Musmarra, D. Diclofenac sorption from synthetic water: Kinetic and thermodynamic analysis // J. Environ. Chem.. 2020. Vol. 8(5). 104105.



**Получение аэрогелей  $\text{GeO}_2:\text{Pr}^{3+}$** **Хвощевская Д.А.<sup>1,2</sup>, Веселова В. О.<sup>2</sup>, Гайтко О. М.<sup>2</sup>***Студент, 2 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального  
сырья ИОНХ РАН, Москва, Россия**E-mail: [KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru](mailto:KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru)*

В настоящее время активно исследуются методы получения новых материалов с люминесцентными свойствами и высокой пористостью для применения в фотокатализе и биомедицине. Аэрогели по определению обладают высокой удельной поверхностью и пористостью (примерно 95–99 %). Диоксид германия может выступать в качестве самоактивированного люминофора, причем его спектральные характеристики зависят от степени кристалличности оксида и его полиморфной модификации [1]. Кроме того,  $\text{GeO}_2$  может выступать матрицей для легирования. Возможность введения различных ионов-допантов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и др.) позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего инфракрасного диапазона [2].

Как правило, для введения допанта в аэрогель требуется модификация его поверхности органическими лигандами, что приводит к блокировке пор и частичному разрушению пористой структуры. В представленной работе была изучена возможность получения аэрогелей на основе оксида германия, допированных ионами РЗЭ. Для введения ионов РЗЭ проводилась пропитка исходного геля раствором соли иона-допанта на этапе замены растворителя.

Исходные гели формировались из золь, образующихся в системе  $\text{GeO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Полученные образцы помещали в 0.01–0.24 М раствор нитрата празеодима в ДМСО на 3–7 суток, промывали чистым ДМСО 3–4 раза для полной замены растворителя и затем проводили сверхкритическую сушку в  $\text{CO}_2$ . Степень введения ионов редкоземельных элементов оценивалась методом EDX и по снижению концентрации  $\text{Pr}^{3+}$  в исходном промывочном растворе. Сравнение данных, полученных этими методами, показало, что основная часть празеодима вымывается на этапе сверхкритической сушки. Тем не менее предложенный метод позволил получить образцы с содержанием РЗЭ вплоть до 8 ат.%, в зависимости от концентрации пропиточного раствора и времени выдержки.

Полученный после СК-сушки аэрогель кристаллизовался со структурой  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$ . Для получения аэрогеля состава  $\text{GeO}_2:\text{Pr}^{3+}$  был подобран режим отжига для разложения комплекса германата аммония. После проведения отжига при 300 °С удельная поверхность аэрогелей достигала 300 м<sup>2</sup>/г. Объемная пористость образцов составила 96 %. При этом определенная методом пикнометрии скелетная пористость хорошо согласуется с составом получаемых образцов: для германата аммония скелетная плотность составила 2.9 г/см<sup>3</sup>, а для оксида германия — 4.3 г/см<sup>3</sup>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10182.*

**Литература**

1. Trukhin A. et al. Luminescence of  $\text{GeO}_2$  glass, rutile-like and  $\alpha$ -quartz-like crystals // J. Non-Cryst. Solids. 2006. Vol. 352, № 2. P. 160–166.
2. Endo I. et al. - Cathode-luminescence property of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped amorphous  $\text{GeO}_2$  // Opt. Mater. (Amst). 2006. Vol. 28, № 6–7. P. 879–882.



## Метод создания пружинного актуатора на основе ПДМС

Хмельницкая А.Г., Казарян Г.С., Безсуднов И.В., Калинина А.А., Пономаренко С.А.

Аспирант, 3 курс аспирантуры

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
лаборатория синтеза элементоорганических полимеров, Москва, Россия

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

Диэлектрические эластомерные актуаторы (ДЭА) представляют собой мягкую эластомерную пленку, покрытую с обеих сторон совместимыми электродами, которая деформируется в ответ на приложенное электрическое поле. [1, 2] Обычно однослойные диэлектрические эластомеры (ДЭ) имеют малую толщину, чтобы свести к минимуму рабочие напряжения. Это приводит к небольшим развиваемым усилиям ( $< 10$  мН) и тем самым ограничивает их применение. Чтобы достичь больших развиваемых усилий ( $> 10$  Н) и деформации ( $> 1$  см), необходимо получать многослойные актуаторы. Однако техническая реализация таких устройств достаточно сложна.

Целью данного исследования было создание простого способа получения многослойного пружинного актуатора. В этой работе мы разработали пружинный актуатор с использованием силиконовой пленки ДЭ, поскольку силиконы обладают более широким диапазоном рабочих температур и быстротой реагирования. Electrodes were deposited on a pre-stretched DE film, covered with a functional silane-based polymer composite, and wound around a metal spring (Figure 1). The polymer coating improved the interfacial adhesion between the DE film and the compliant electrodes, preserving the integrity and electromechanical properties of the fabricated spring actuator, which by its properties can compete with modern actuators. [3, 4]

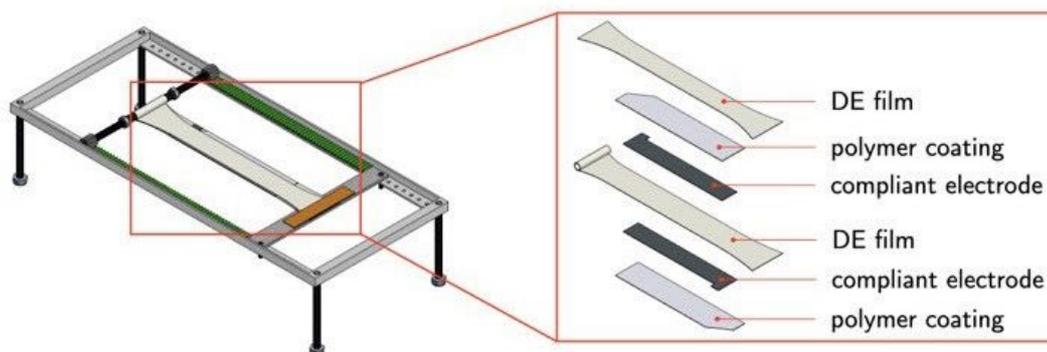


Рис. 1. Схема послойного состава ДЭА

Полученный нами актуатор может выдерживать вес в 200 раз превышающий его собственный вес и смещать груз на 6 %.

### Литература

1. Bar-Cohen, Y. and Anderson, I. A. Electroactive polymer (EAP) actuators—background review // *Mech. Soft Mater.* 2019, 1, p. 1–14.
2. Bar-Cohen, Y., Zhang, M., Zhang, Z., Xu, Y., Xiao, Y., and Li, T. Review of Soft Linear Actuator and the Design of a Dielectric Elastomer Linear Actuator // *Acta Mech. Solida Sin.* 2019, 32, p. 566–579.
3. Duduta, M., Hajiesmaili, E., Zhao, H., Wood, R. J., and Clarke, D. R. Realizing the potential of dielectric elastomer artificial muscles // *PNAS.* 2019, 116, p. 2476–2481.
4. Shi, Y., Askounis, E., Plamthottam, R., Libby, T., Peng, Z., Youssef, K., Pu, J., Pelrine, R., and Pei, Q. A processable, high-performance dielectric elastomer and multilayering process // *Science.* 2022, 377, p. 228–232.



**Органо-неорганические производные слоистого перовскитоподобного оксида  
 $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  с бифункциональными органическими соединениями**

**Храмова А.Д., Силуков О.И., Зверева И.А.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [alinahramova01@gmail.com](mailto:alinahramova01@gmail.com)*

Перовскитоподобные слоистые оксиды содержащие в межслоевом пространстве щелочные катионы являются привлекательными объектами исследования благодаря особенностям своей структуры и ряда уникальных свойств, в частности, возможности ионного обмена и интеркаляция. Продукты интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство слоистых перовскитоподобных оксидов представляют интерес как сами по себе, так и из-за возможности их использования в синтезе гибридных материалов, модифицированных ковалентно связанными с ней органическими группами (графтинг), потенциально имеющих множество практических приложений [1], [2].

Данная работа посвящена разработке методики синтеза и характеристики органо-неорганических производных на основе протонированного и гидратированного ниобата  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  с моноэтаноламином ( $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot\text{MEA}$ ), диметилэтанололамином ( $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot\text{DMAE}$ ) и глицином ( $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot\text{Gly}$ ) с различным типом связывания внедренных молекул в межслоевом пространстве. Разработка методики синтеза проводилась в условиях стандартного лабораторного эксперимента с варьированием температуры, времени и концентрации реагентов, а также с использованием методов микроволнового и гидротермального синтеза. Полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового, термогравиметрического и элементного анализа, а также  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Основное внимание в докладе уделено качественному и количественному анализу.

Были проведены серии опытов с целью определения возможности и отработки оптимальных условий получения производных. Полученные соединения могут быть проиндексированы в тетрагональной сингонии. Согласно результатам расчета, наблюдается увеличение параметра решетки с соответствующее увеличению межслоевого расстояния. Состав полученных образцов, рассчитанный из результатов термогравиметрического анализа и CHN анализа соответствует формулам:

$\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot 0.30\text{H}_2\text{O}\cdot 0.75\text{Gly}$ ,  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot 0.35\text{H}_2\text{O}\cdot 0.90\text{MEA}$  и  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot 0.30\text{H}_2\text{O}\cdot 0.64\text{DMAE}$

Таким образом, в ходе проведенных исследований удалось впервые получить и охарактеризовать производные слоистого перовскитоподобного ниобата  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  с бифункциональными молекулами.

*Исследования выполнены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ. Авторы благодарят РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Методы анализа состава вещества”, РЦ “Магнитно-резонансные методы исследования”.*

*Исследование выполнено при поддержке РНФ (проект №19-13-00184-П и №22-73-10110).*

### **Литература**

1. K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. Zhang, J. B. Wiley, “Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 442–60, Jan. 2011.
2. A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J. T. Lewandowski, “Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of  $\text{K}[\text{Ca}_2\text{NaN}_3\text{NbnO}_{3n+1}]$  (3 .ltoreq. n .ltoreq. 7),” *Inorg. Chem.*, vol. 24, no. 23, pp. 3727–3729, Nov. 1985.





## Исследование свойств полимерных композиционных материалов с диоксидом кремния в зависимости от обобщенного параметра $\Theta$

*Цветкова К.С., Ковалева А.Н.*

*Студент, 1 курс магистратуры*

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

*E-mail: [kstsvetkova25@gmail.com](mailto:kstsvetkova25@gmail.com)*

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) занимают лидирующие области в большинстве отраслей промышленного производства (авиастроении, судостроении, машиностроении, производстве потребительских товаров, медицинских изделий и т.д.).

Как известно, ПКМ состоят из двух или более компонентов, один из которых матрица, а другой – наполнитель. В качестве матрицы могут выступать как термо- и реактопласты, так и эластомеры. Добавление наполнителей в состав полимерных смесей приводит к изменению физико-механических свойств материала в соответствии с требованиями и условиями практического применения изделий.

При создании любого дисперсно-наполненного ПКМ (ДНПКМ) вначале важно определить параметры исходных компонентов (дисперсной фазы наполнителя и полимерной матрицы).

В работах [1-2] показано, что для проектирования составов ДНПКМ необходимо установить ряд обобщенных параметров: значение максимально возможного содержания дисперсного наполнителя (параметр  $\varphi_m$ , об. д.) в полимерной матрице, параметр  $\Theta$  (доля полимерной фазы-матрицы, формирующей прослойки между частицами наполнителя) для определения типа дисперсной структуры и ее описания, а также  $B$  (доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами) и  $M$  (доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной  $(\delta)$ ).

Благодаря обобщенному параметру  $\Theta$  была проведена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу: разбавленные системы (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные системы (ВНС).

В исследовании показали возможность применения параметра  $\Theta$  для описания свойств невулканизованных полимерных композиционных материалов на основе бутадиен-стирольного (СКС-30 АРК) и бутадиен-нитрильного (БНКС-40 АН) каучуков с добавлением дисперсного наполнителя диоксид кремния марки БС-50 с диаметром частиц 50 нм.

Таблица 1. Параметр  $\Theta$  в зависимости от доли полимера и наполнителя

Каучук/наполнитель	Состав смеси, об.д.			
	БНКС-40 АН/ БС-50	0.92/0.08	0.85/0.15	0.79/0.21
$\Theta$ , об.д.	0.90	0.75	0.60	0.45
СКС-30 АРК/ БС-50	0.93/0.07	0.86/0.14	0.81/0.19	0.76/0.24
$\Theta$ , об.д.	0.90	0.75	0.60	0.45

Таким образом, полученные результаты возможно интерпретировать не только от содержания наполнителя, а также от обобщенного параметра  $\Theta$ , который учитывает одновременно содержание дисперсной фазы, упаковку, форму и размер частиц.

### Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 1 -7.
2. Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсных наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 1. С. 62-66.





## Сорбционные свойства текстильных материалов, модифицированных сополимерами на основе глицидилметакрилата и лаурилметакрилата

Цибанёва Е.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Волгоградский государственный технический университет, химико-технологический факультет, Волгоград, Россия

E-mail: [cibanevaekaterina@gmail.com](mailto:cibanevaekaterina@gmail.com)

В настоящее время огромное количество промышленных предприятий, использующих различные нефтепродукты, сливают тонны неочищенных или недостаточно очищенных промышленных сточных вод в озера, реки и моря. Подобные сбросы наносят непоправимый ущерб экологии. Поэтому данная проблема с каждым днем приобретает все большую актуальность.

Нами ранее было показано [1], что использование покрытий на основе глицидилметакрилата (ГМА) и лаурилметакрилата (ЛМА) на поверхности хлопчатобумажных тканей дают хорошие результаты по разделению водомасляных эмульсий. Данные сополимеры имеют в своем строении эпоксидные группы, которые способны взаимодействовать с гидроксильными группами на поверхности ХБТ и образовывать ковалентные связи, что позволяет закрепить сополимер на поверхности. Длинные алкильные группы в составе сополимеров придают поверхности гидрофобные свойства и, одновременно, олеофильные, то есть сродство к маслу.

В данной работе было предложено оценить сорбционную емкость полученных фильтровальных материалов на основе ХБТ полотняного и вафельного переплетений. Целью данной работы является определение сорбционной емкости покрытий на основе ГМА и ЛМА на поверхности текстильных материалов.

Таблица 1. Сорбционная емкость исходных и модифицированных сополимерами ГМА и ЛМА текстильных материалов

Плетение ХБТ	Сорбционная емкость, г/г			
	Синтетическое моторное масло		Дистиллированная вода	
	15 мин	24 ч	15 мин	24 ч
Без модификатора				
Гладкое	3.32	3.32	3.36	3.00
Вафельное	5.47	5.92	4.31	5.47
Поли(ГМА-со-ЛМА)				
Гладкое	3.25	3.88	0.51	0.56
Вафельное	6.21	6.29	0.70	0.74

В результате эксперимента было выявлено, что благодаря олеофильным свойствам модифицированные образцы сохраняют высокую сорбционную емкость масла. При этом, модификация поверхности волокон ткани сополимером поли(ГМА-со-ЛМА) позволяет достигнуть супергидрофобных свойств и уменьшение показателя водопоглощения более чем в 6 раз. Таким образом, данные материалы могут быть использованы в качестве сорбентов при очистке вод от нефтепродуктов.

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS- 2021-0013).

### Литература

1. Покрытие на основе сополимера глицидилметакрилата и лаурилметакрилата на поверхности хлопчатобумажной ткани для разделения водомасляных эмульсий / Е.А. Цибанева, С.А. Носков и [и др.] // Известия ВолГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2022. - № 12 (271). - С. 112-118.



**Нанокomпозиционные полимерные материалы типа «соль в пористой матрице»:  
синтез, физико-химические свойства, применение****Чаплыгин Д.К.<sup>1</sup>, Соловей А.Р.<sup>1</sup>, Серов В.Н.<sup>1</sup>, Хурлапова М.А.<sup>2</sup>, Югай Э.В.<sup>2</sup>***Студент 5 курса специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Специализированный Учебно-Научный Центр Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: [denis.chaplygin@chemistry.msu.ru](mailto:denis.chaplygin@chemistry.msu.ru)*

В настоящее время композитные материалы «соль в пористой матрице» (СПМ) находят широкое применение в системах для накопления и хранения энергии (energy storage), разделения и очистки газов, в системах с фазовым превращением, для получения воды, кондиционерах пассивного типа, тепловых машинах адсорбционного типа и пр [1,2]. Традиционные подходы к созданию такого рода СПМ систем включают в себя заполнение пористых материалов (силикагелей, вермикулита и пр.) кристаллогидратами неорганических солей. Основным направлением повышения эффективности получаемых СПМ материалов является перевод вводимой добавки в высокодисперсное состояние, что находит отражение в увеличении констант скоростей и уменьшения температурного гистерезиса реакций сорбции/десорбции. Однако, на сегодняшний день применение данного метода ограничено узким кругом исходных матриц, в которых при введении солей могут протекать побочные процессы агломерации частиц.

В представляемой работе авторами был предложен подход к созданию класса нанокomпозиционных СПМ материалов на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) полиэтилена высокой плотности и политетрафторэтилена, полученных при деформировании полимеров в присутствии двухфазных эмульсий типа «масло-в-воде» с высоким содержанием воды (более 97 %). Полученные полимерные матрицы были исследованы комплексом методов, включавших оптическую, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопии, а также метод низкотемпературной сорбции азота. Были определены объемная пористость ( $W$ ) и средний размер пор ( $r$ ):  $W = 45 \%$ ,  $R_{\text{пор}} = 5.5 \text{ нм}$  для ПЭВП и  $W = 36 \%$ ,  $R_{\text{пор}} = 4 \text{ нм}$  и установлена зависимость структурно-морфологических свойств получаемых матриц от степени деформации.

Введение неорганических добавок (хлоридов кальция, цинка, сульфата магния и нитрата натрия) проводили методами пропитки водно-спиртовыми растворами солей МПМ и силового влажного импрегнирования. Использование разработанного нами методики силового импрегнирования позволило добиться сокращения процесса получения данных СПМ материалов до 1 стадии. Фазовый состав и характер распределения добавки в матрицах исследован методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Показано, что добавки равномерно распределены по всему объему МПМ в виде сферических наночастиц со средним размером 10 нм. Исследованы сорбционные свойства данных материалов в отношении воды. Дополнительно с использованием уравнения диффузии в плоском слое были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии воды в полученных системах. Было установлено, что использование данного подхода позволяет получать материалы с контролируемыми характеристиками воздухо- и паропроницаемости до  $40 \text{ л/м}^2/\text{ч}$  ( $p = 1 \text{ атм}$ ) и  $6 \text{ г/м}^2/\text{ч}$  ( $p = 1 \text{ атм}$ ) соответственно.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-13-00178.*

**Литература**

1. Gordeeva L.G., Aristov Y.I., *Int. J. Low-Carbon Technol.* 2012, V.7, P. 288–302.
2. Aristov Y.I., *Int. J. Refrig.* 2009, V. 32, P. 675–686.



**Изготовление мембран для ионных актуаторов методом 3D-печати****Часовских А.А., Иванченко А.В., Морозов О.С.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [artem.chasovskikh@chemistry.msu.ru](mailto:artem.chasovskikh@chemistry.msu.ru)*

Ионные актуаторы представляют собой трехслойные электромеханические преобразователи, состоящие из полимерной мембраны, покрытой с двух сторон электродами. При подаче напряжения между электродами устройства происходит миграция ионов электролита, что приводит к образованию двойного электрического слоя на их поверхности, набуханию электрода и, как следствие, к деформации всего устройства. Одной из проблем существующих методов изготовления актуаторов является их низкая воспроизводимость. Возможным решением данной проблемы является использование 3D-печати для изготовления ионопроводящих мембран.

Целью данной работы является изготовление мембран для ионных актуаторов с помощью 3D-печати. Первым этапом работы являлся синтез иономеров (3-бутил-1-метил-1H-имидазол-3-ий 2-акриламидо-2-метилпропан-1-сульфонат (БМИММПС) и 3-этил-1-метил-1H-имидазол-3-ий 2-акриламидо-2-метилпропан-1-сульфонат (ЕМИММПС)) и ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат (БМИмBF<sub>4</sub>)). Строения полученных веществ были подтверждены методом ЯМР.

Вторым этапом был подбор составов фотоотверждаемых смесей. Изначально были изготовлены мембраны состава иономер/сшивающий агент; такие образцы оказались хрупкими. Для решения этой проблемы в состав смесей вводили сомономер. Для увеличения проводимости мембран было решено добавлять ионную жидкость. Сшивающий агент и сомономер были выбраны исходя из их смешиваемости с синтезированными иономерами и ионной жидкостью. Полученные смеси фотоотверждали в принтере и получали мембраны. Из литературы известно, что в процессе фотоотверждения не достигается максимальная степень конверсии; для увеличения сшивки мембраны постотверждали в печи при 80 °С, в течение часа. Для всех полученных мембран была измерена проводимость методом спектроскопии импеданса как до, так и после постотверждения. На основании полученных результатов были отобраны составы для изготовления актуаторов.

На третьем этапе работы были изготовлены актуаторы. Для этого пористые электроды на основе углеродных нанотрубок были пропитаны составом, соответствующим выбранным мембранам. Пропитанный электрод нарезали на прямоугольники определенного размера и зажимали между ними ранее изготовленную мембрану. После полученные образцы помещали в вакуумный пакет и ставили в печь при 80 °С на 1 час. Такой метод получения позволяет химически сшить поверхности мембраны с электродами и избежать расслоения устройств при испытаниях. Для полученных устройств были измерены удельная емкость и максимальная деформация. Деформация измерялась при напряжении 3В в течение 120с. Емкость была измерена методом гальваностатического заряда/разряда. Образцы на основе ЕМИММПС не показали какой-либо деформации при подаче напряжения. Результаты измерений для актуаторов на основе БМИММПС представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства актуаторов

Состав	Удельная емкость Ф/Г <sub>унт</sub>	Деформация, %
БМИММПС / БМИмBF <sub>4</sub> (1)	10.91	0.18
БМИММПС / БМИмBF <sub>4</sub> (2)	10.39	0.39

*Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).*



## Синтез упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных и резорцинформальдегидных полимеров разной структуры

Шакиров И.И., Ролдугина Е.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: [sammy-power96@yandex.ru](mailto:sammy-power96@yandex.ru)

Интерес к упорядоченным мезопористым полимерам растет с каждым днем благодаря их уникальным физико-химическим и текстурным характеристикам. Такие материалы обладают преимуществами как органических полимеров (гидрофобность, легкость химической модификации), так и неорганических упорядоченных материалов (термостойкость, упорядоченная система пор и каналов). Разнообразие свойств упорядоченных мезопористых полимеров обуславливает их широкое применение в адсорбции, катализе, доставке лекарств и хранении/преобразовании энергии. Разработка методов функционального конструирования таких материалов для конкретных приложений является актуальной задачей [1].

В нашей работе были получены упорядоченные мезопористые полимеры разной геометрии. Методом низких концентрации реагентом и мягкого темплата [2] были синтезированы резорцинформальдегидные наносферы со средними размерами 160, 290 и 450 нм. Варьирование концентрации резорцина, формальдегида и темплата плюроники F127 позволяло изменять размер полимерных наносфер от 100 нм до 1 мкм. Упорядоченные фенолформальдегидные полимеры гексагональной и наносферической формы со средним размером частиц 500 нм и 340 нм, соответственно, были получены гидротермальным синтезом. Изменяя параметры синтеза (концентрация прекурсоров, температура, время реакции), удалось задать форму частиц фенолформальдегидного полимера.

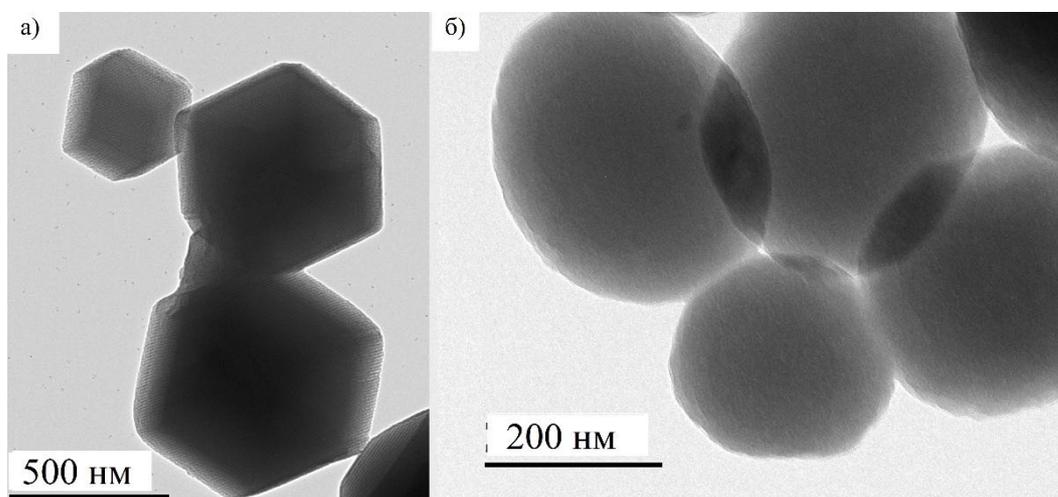


Рис. 1. Упорядоченный фенолформальдегидный полимер гексагональной (а) и наносферической формы (б)

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077).

### Литература

1. Zhang F., Liang C., Wu X., Li H. A nanospherical ordered mesoporous lewis acid polymer for the direct glycosylation of unprotected and unactivated sugars in water // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 8498–8502.
2. Wei J., Liang Y., Zhang X., Simon G. P., Zhao D., Zhang J., Jiang S., Wang H. Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres and Fe–N/carbon nanospheres as efficient oxygen reduction electrocatalysts // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 6247-6254.

**Исследование структурных свойств нетканых материалов на основе биополимеров****Шариков Р.В.***Младший научный сотрудник**Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,**Курчатовский Комплекс НБИКС-природоподобных, Москва, Россия**E-mail: [Sharikov\\_RV@nrcki.ru](mailto:Sharikov_RV@nrcki.ru)*

Нетканые материалы широкое применение находят в различных областях, в том числе в биомедицине в качестве материалов для лечения ран и ожогов. Последнее время распространение получают биосовместимые материалы на основе синтетических полимеров, но особый интерес представляют природные полимеры на основе полисахаридов и белков: производные целлюлозы, хитозана, коллагена, фиброина шелка, эластина и спидроина. Однако регулирование структуры и свойств является открытой задачей.

Разработка методов получения материалов на основе природных полимеров является по-прежнему актуальной. Одними из наиболее интересных и перспективных полимеров являются рекомбинантные белки спидроины. Их прядение во многом должно моделировать прядение паутины. Известно, что паутина обладает уникальными свойствами. В зависимости от аминокислотного состава может быть достигнута огромная адгезия, ударная прочность, механические характеристики и в тоже время биосовместимость [1]. Использование биохимических методов позволяет регулировать состав, таким образом регулировать не только физико-механические свойства, но и сродство и пролиферативную активность этих белков к различным клеткам при использовании этих материалов в качестве матриц в биомедицине, в том числе в регенеративной медицине.

В данной работе были исследованы нетканые материалы, полученные методом электроформования из растворов рекомбинантного спидроина rS1/9 (аналога белка шелка паука MaSp1) и нативного фиброина шелка [3]. Определение механических характеристик отдельных нановолокон на основе спидроина методом атомно-силовой микроскопии показало, что с увеличением диаметра волокна происходит резкое падение модуля упругости с последующим выходом на плато (с 80 до 10 ГПа). В то время как модуль упругости волокон на основе фиброина не превышал 35 ГПа. Причем регулирование параметров формования способно также приводить к изменению механических характеристик. Уменьшение механической прочности волокон с ростом диаметра связано с преобразованием надмолекулярной организации белков в толще волокон, а отличие в прочности между фиброином шелка и спидроином вызвано разным аминокислотным составом. Таким образом, регулируя параметры, можно добиться получения материала с заданными свойствами под конкретные задачи биомедицины.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».*

**Литература**

1. Eisoldt L., Smith A., Scheibel T. Decoding the secrets of spider silk //Materials Today. 2011. Vol. 14. №. 3. P. 80-86.
2. Mikhailova M. M. et al. Nonwoven spidroin materials as scaffolds for ex vivo cultivation of aortic fragments and dorsal root ganglia //Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2022. Vol. 33. №. 13. P. 1685-1703.
3. Bogush V. G. et al. // J. Neuroimmune Pharmacol. 2009. Vol. 4. №. 1. P. 17-27.





**Германиевые наноархитектуры в качестве анодных материалов:  
проблематика, методика, характеристика**

**Шарова Е.А., Фальчевская А.С.**

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Университет ИТМО, Химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [sharova@scamt-itmo.ru](mailto:sharova@scamt-itmo.ru)*

Богатая ресурсная база прекурсоров, доступная стоимость и низкий потенциал восстановления натрия обеспечивают прибыльную, безопасную и экологически чистую альтернативу литий-ионным аккумуляторами. Существует значительный ряд трудностей с подбором оптимального противоиэлектрода для данного типа систем. Натрий в силу большого ионного радиуса в сравнении с литием не имеет склонности к эффективной интеркаляции со слоистыми анодными материалами, более того в результате взаимодействия с ионами лития образуются аморфные структуры, характеристика и моделирование которых затруднены [1]. Экспериментальные исследования показали реальные возможности внедрения материалов на основе металлов, а в особенности германия, для натрий-ионных (НИА) и литий-ионных (ЛИА) аккумуляторов [2].

На данный момент актуальной задачей является получение германиевых наноструктур с контролируемой морфологией и площадью поверхности. Переход к наноразмерным структурам позволяет сократить диффузионный путь ионов лития или натрия и повысить площадь поверхности контакта электрода и электролита. Поры в структуре анодного материала могут служить дополнительным местом для нивелирования объемных деформаций в процессе циклирования, могут обеспечивать больше путей диффузии для ионов и электронов, а также способствовать лучшей смачиваемости электродных материалов электролитом. Создание бинарных композитов и систем с добавлением легирующих элементов приводит к усовершенствованным электрохимическим показателям и, что более важно, данные соединения могут выступать в роли буферных фрагментов, снижая воздействие объемного расширения [3].

В нашем исследовании объединены несколько аспектов важных для эффективных анодных материалов. В рамках проекта были получены полые высококристаллические частицы германия допированные галием. Методика синтеза заключается в проведении диспергирования сплава жидкого металла в органических растворителях и дальнейшем проведении реакции гальванического замещения с солью требуемого металла. Степень замещения, морфология и пористость полученного материала варьируется при помощи подбора растворителя, поверхностно-активных веществ и времени, затрачиваемого на синтез. Однако для понимания фундаментальных аспектов корреляции емкости и напряжения, микроструктурных изменений германия, а также кинетики диффузии необходимо систематическое исследование материала в аккумуляторных системах с варьируемыми показателями циклирования.

#### **Литература**

1. Darwiche, A. Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems: An Unexpected Electrochemical Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 51, 20805–20811
2. Baggetto, L. Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communication.* 2013, 34, p. 41-44
3. Dan, Li Unique Structural Design and Strategies for Germanium-Based Anode Materials Toward Enhanced Lithium Storage. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700488





## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Yb}_2\text{O}_3$

**Шибakov И.А., Загоржевский В.В.**

*Аспирант, 2 год обучения*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения*

*им. А.Г. Мерджанова, Черногоска, Россия*

*E-mail: [igorecio@gmail.com](mailto:igorecio@gmail.com)*

Одним из направлений повышения высокотемпературной прочности керамики является использование в качестве исходного сырья композиционных порошков, для получения которых перспективно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за счет высокой энергоэффективности, производительности и одностадийности процесса. Перспективной спекающей добавкой, позволяющей увеличить высокотемпературную прочность керамических материалов на основе нитрида кремния, является оксид иттербия [1, 2]. Целью данной работы являлось изучение влияния  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  на процесс получения СВС композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Yb}_2\text{O}_3$ , фазовый и морфологический состав.

Для синтеза композиционных порошков использовался СВС реактор объемом 30 литров. Рабочее давление процесса составляло 40 атм. Состав исходной шихты включал следующие компоненты: Si (23 и 21 масс.%),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  рассчитанный так, что его количество во вторичной фазе составляло 4, 8, 12, 16, и 20 масс.%.

При исследовании влияния количества оксидной добавки на температуру горения было установлено, что при увеличении содержания оксида в шихте от 4 до 20 масс.%, температура горения возрастает от 1560 до 1780 °С. Увеличение температуры горения приводит к снижению альфа фазы в продукте синтеза. Для снижения температуры горения составов с содержанием оксида иттербия 16–20 масс.%, и увеличения содержания альфа фазы, количество кремния в исходной шихте снижали до 21 масс.%. В результате чего температура горения уменьшилась до 1557 и 1616 °С, а содержание альфа фазы возросло до 92 и 87 % соответственно.

Рентгенофазовый анализ показал, что при содержании 4 и 8 масс.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в шихте, в качестве вторичной фазы образуется дисиликат иттербия. При 12 масс.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в шихте помимо дисиликата иттербия ( $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) образуется моносиликат иттербия ( $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ ) и четвертичный оксинитрид кремния-иттербия ( $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ ). При дальнейшем увеличении оксидной добавки в шихте, в основном образуется четвертичный оксинитрид кремния-иттербия  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$  в сочетании с дисиликатом иттербия.

Морфология частиц композиционных порошков представлена удлинённой и равноосной формой для порошков с количеством иттербия в шихте 4–8 масс.% с неравномерным распределением оксидных фаз. Дальнейшее увеличение оксидной добавки приводит к образованию столбчатых кристаллов бета фазы нитрида кремния и равномерному распределению. В композициях полученных из шихты с содержанием порошка кремния 21 масс.% и добавкой оксида иттербия 16 и 20 масс.% частицы бета фазы отсутствуют, наблюдается равноосная форма частиц характерная для альфа модификации нитрида кремния.

### Литература

1. Hirotsaki N., Okada A. Effect of additive-oxide amount on sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . // Journal of Materials Science. 1992. Vol. 27. P. 3743–3748.
2. Nishimura T., Mitomo M., Suematsu H. High temperature strength of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride // Journal of Materials Research. 1997. Vol. 2. P. 203–209.



**Синтез компактов SiC на основе порошков кремния и сажи****Шобакова Н.С.***Аспирант, 1 год обучения**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения**им. А.Г. Мерджанова, Черногловка, Россия**E-mail: [nshibakova@ism.ac.ru](mailto:nshibakova@ism.ac.ru)*

Карбид кремниевая керамика имеет привлекательные механические свойства при высоких температурах, низкую реакционную способность, коррозионную стойкость и высокую теплоемкость [1], за счет чего успешно применяется в качестве деталей различных элементов технологических устройств, включая стенки ядерных реакторов, сопла ракет, поршни двигателей внутреннего сгорания. Однако, для получения материалов из карбида кремния требуются высокое давление и температура процесса [2]. В связи с этим, идет поиск новых способов получения SiC керамики при более низких давлениях и температурах. Использование в качестве исходного материала наноразмерных порошков кремния и сажи с предварительной механической активацией, может позволить достичь требуемые параметры процесса. Целью данной работы являлось изучение влияния размерных характеристик исходных порошков сажи на процессы спекания.

Для изготовления образцов использовали порошки сажи марки П-803, углеродную фибру марки Monsterfiber C, кремний, измельченный на струйной мельнице до размера частиц меньше 8 мкм; полидисперсный кремний с размером частиц до 40 мкм. Смешивание порошков проводили в турбулентном смесителе с соотношением кремния и сажи 1 : 3. Для получения компактов использовали цилиндрическую пресс форму и давление 400 МПа. Спекание образцов проводилось в вакуумной печи при температурах от 1350 до 1450 °С.

Элементный анализ спеченных образцов показал наличие кремния, углерода и железа. Наличие железа связано с применением железных шаров при смешении.

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы имеют фазы SiC и FeSi. По результатам анализа выявлено, что при уменьшении размеров частиц исходных порошков и увеличении времени выдержки в печи, среднее содержание фазы SiC возрастает и достигает более 83 %.

По данным полученным на сканирующем электронном микроскопе видно, что спеченные компакты обладают пористой структурой. Экспериментально рассчитанная средняя пористость составляет 60 %.

**Литература**

1. Агеев О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец. – Харьков: «ИСМА», 2010. – 532 с.
2. Hashimoto H., Sun Z.W. Morphological evolution during reaction sintering of Ti, SiC and C powder blend // Journal Alloys and Compounds. – 2007. – № 1-2. – P. 174–180.



**Влияние замещения  $\text{SiO}_2$  на  $\text{GeO}_2$  на характеристики пористых стекол****Ширибазарова Э.Б.<sup>1</sup>, Коробатова Н.М.<sup>2</sup>**

Младший научный сотрудник

<sup>1</sup>ФГБОУВО РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс, РоссияE-mail: [n.korobatova@yandex.ru](mailto:n.korobatova@yandex.ru)

Пористые материалы на основе боросиликатных стекол приобрели наиболее широкое распространение, однако известны и другие пригодные для данных целей системы, в частности содержащие германий. Согласно рентгеноструктурным исследованиям германатов, основными структурными элементами в них являются тетраэдры  $[\text{GeO}_4]$ , подобно тетраэдрам  $[\text{SiO}_4]$  в силикатах. В связи с этим, образуемые германием и кремнием кислородсодержащие соединения обладают схожей структурой [1–3], что позволяет им замещать друг друга как в кристаллических фазах, так и в сетке стекол и расплавов. В качестве структурных элементов наряду с германиево-кислородными тетраэдрами могут выступать гипервалентные конфигурации, в которых атомы характеризуются более высокими координационными числами [4]. В связи с этим, можно предположить, что добавление германия к кремнийсодержащим стеклам может оказывать влияние на структуру нерастворимой фазы, и, соответственно, на пористые характеристики стекол [5]. Целью работы было проверить изменяются ли характеристики пористых стекол с замещением  $\text{SiO}_2$  на  $\text{GeO}_2$ . В настоящее время данных об этой взаимосвязи в литературе нет, в связи с чем исследование актуально, а результаты важны для дальнейших исследований.

В исследуемых образцах содержание оксида германия варьируется от 14 до 55 мол.%. В результате было определено, что замещение оксида кремния оксидом германия в составе исходного стекла оказывает значительное влияние на характеристики получаемого из него пористого материала. Возрастание удельной поверхности и объема пор связаны со структурными изменениями, происходящими в исходных стеклах, при постепенной замене  $\text{SiO}_2$  на  $\text{GeO}_2$ . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния было определено, что в системе при этом происходит появление шестикоординированных атомов германия. Это, вероятно, приводит к пространственным изменениям сетки, снижению количества немостиковых атомов кислорода и, как следствие, удлинению каналов в будущем пористом стекле.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что характеристики пористых материалов, которые зависят от состава и структуры исходного стекла, могут контролироваться уже на этапе синтеза. Изменение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  приводит к вариациям как площади удельной поверхности пористых стекол, так и объема пор.

*Автор благодарит РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005), часть экспериментальных работ выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ № 075-00880-22 ПР). Также автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, Королевой О.Н. за консультации по проведению анализа и помощь в обсуждении результатов.*

**Литература**

- [1] Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов /А.Г. Власов, В.А. Флоринская, Химия, М., 1972, pp. 304.
- [2] O. Koroleva, T. Ivanova, Raman spectroscopy of the structures of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  melts // Russian Metallurgy (Metally). 2014. P. 140-146.
- [3] N.M. Korobatova, O.N. Koroleva, Structural variations of germanosilicate glasses with change in modifier cation type or Ge/Si ratio // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2020. Vol. 237. P. 118361.
- [4] Стеклообразование / С.А. Дембовский, Е.А. Чечеткина, Наука, М., 1990.
- [5] Korobatova N.M., Koroleva O.N., Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  ratio in the  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  system on the characteristics of porous glasses // Materialia. 2023. Vol. 27. P. 101669.



## Определение напряженности барабана по влаге в процессе сушки по дифференциальной кинетической кривой

**Шурак А.А.**

Аспирант, 4 год обучения

Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Волгоград, Россия

E-mail: [a-shurak2@mail.ru](mailto:a-shurak2@mail.ru)

Зависимость скорости сушки от влажности материала определяется экспериментальным путем. График этой зависимости имеет вид (рис.1) [3]: где зона I – соответствует начальному участку прогрева материала; зона II – постоянной скорости сушки с температурой мокрого термометра; зона III – падающей скорости сушки, когда лимитирующей стадией является внутренняя диффузия выхода влаги к поверхности высушиваемого материала.

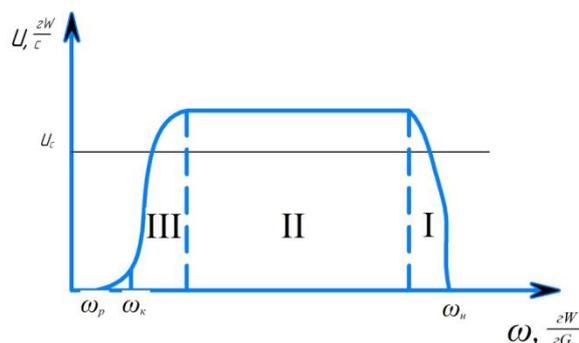


Рис 1. Дифференциальная кинетическая кривая сушки

В работах [1,2] показано, что зона II с постоянной скоростью сушки является частным случаем и ее график не является горизонтальной линией.

Обычно дифференциальная кинетическая кривая в инженерных расчетах связана с напряженностью барабана по влаге  $A_v$ , обычно задаваемую в диапазоне численных значений для различных высушиваемых материалов [3].

Из физического смысла напряженности барабана по влаге как массы влаги  $W$ , удаляемой из высушиваемого материала в единицу времени  $\tau$  из единицы объема барабана  $V_0$ , или приблизительно равно отношению средней скорости сушки  $u_c$  к объему барабана

$$A_v = W / (\tau \cdot V_0) \approx u_c / V_0. \quad (1)$$

При проведении экспериментов по кинетике сушки (рис.1) задается масса навески  $G_n$ , а из справочной литературы задаются значениями коэффициента заполнения барабана  $e$  высушиваемым материалом

$$e = V_m / V_0. \quad (2)$$

Тогда подставляя значения объема барабана из уравнения (2) в формулу (1) получим

$$A_v = (u_c \cdot e) / V_m = (u_c \cdot e \cdot \rho_m) / G_n. \quad (3)$$

Таким образом уравнение (3) является универсальным для расчета напряженности барабана по влаге при уточнении теоретических значений [3], а также может использоваться при проектировании и расчете вновь вводимого сушильного оборудования.

### Литература

1. Коновалов В.И. Базовые кинетические характеристики массообменных процессов // ЖПХ. 1986. №9. С. 2096-2107.
2. Коновалов В.И. Расчет кинетики процессов сушки на базе соотношений теплопереноса: метод. указания. Тамбов: ТИМХ, 1978. 32с.
3. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. Москва: Химия, 1970. 430 с.

## Разделение и селективное выделение марганца и хрома из жидких техногенных отходов методами электрофлотации и фильтрации

Яворский А.Р., Максимов И.С.

Студент, 1 курс магистратуры

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

факультет ТНБуВМ, Москва, Россия

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

Среди металлов, попадающих в сточные воды, особое место занимают хром и марганец. Эти металлы широко применяются во многих отраслях промышленности и иногда совместно, в частности в металлургии при изготовлении легированных сталей и машиностроении. Следует отметить, что стоки таких предприятий обычно содержат и другие металлы, в частности железо [1, 2].

Целью работы являлась разработка схемы утилизации марганец- и хромсодержащих жидких техногенных отходов с получением ценных компонентов.

В результате анализа состава жидких техногенных отходов, представленных в перечне ФККО, а также анализа растворимости компонентов, была предложена новая схема утилизации отходов за счёт разделения и выделения в виде индивидуальных соединений хрома и марганца (Рис. 1).

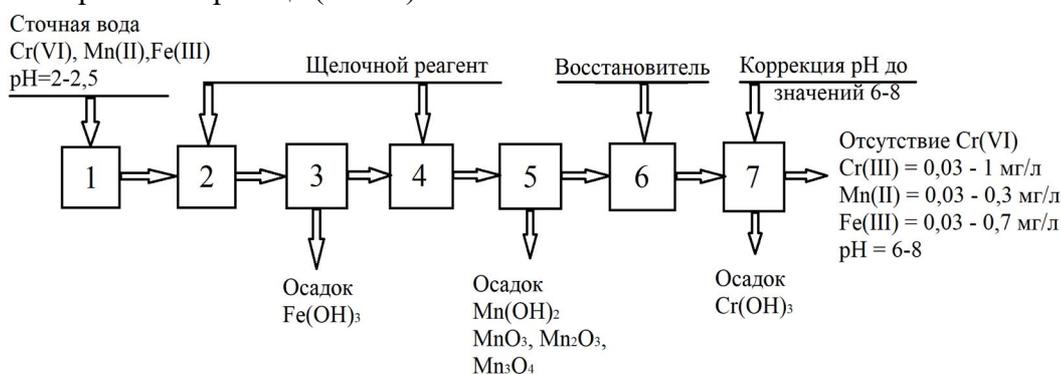


Рис. 1. Блок-схема обезвреживания сточных вод путем разделения и селективного выделения соединений хрома и марганца

Для укрупнения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды целесообразно использовать растворы флокулянтов с концентрацией 5 мг/л. Наиболее эффективно процесс электрофлотационного извлечения железа протекает в присутствии флокулянтов анионного и катионного типов; марганца в присутствии флокулянтов катионного типа; хрома в присутствии флокулянтов анионного типа.

Проведённые теоретические и экспериментальные исследования показали перспективность применения разработанной схемы очистки сточных вод, содержащих ионы хрома (VI), марганца (II).

Научный руководитель: Бродский Владимир Александрович.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках ВИГ-2022-073.

### Литература

1. Бродский В. А., Перфильева А. В., Кисиленко П. Н., Малькова Ю. О. Технологические решения по обезвреживанию и переработке хромсодержащих сточных вод // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Киров, 24 ноября 2021 года. – Киров: Вятский государственный университет, 2021. – С. 80-85.
2. Бродский В. А., Колесников В. А., Непочатов В. М. [и др.]. Роль межфазных явлений в извлечении соединений марганца из жидких техногенных отходов // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 2. – С. 34-42.

**Получение активного угля из торфа****Якупов А.М., Соловей В.Н.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [lera\\_solovei@mail.ru](mailto:lera_solovei@mail.ru)

Защита водных и воздушных объектов от загрязнений в настоящее время является весьма актуальной задачей, которая требует применения новых подходов при очистке сточных вод и выбросов в атмосферу, в том числе ресурсосберегающих технологий. В практике водоочистки и очистки газовых выбросов наиболее распространенным является использование на финишной стадии очистки активированных углей (АУ), хорошо сорбирующих органические вещества.

Для получения АУ может использоваться разнообразное органическое сырьё. С позиции экономики перспективным сырьём для получения АУ является торф. Дело в том, что на территории Российской Федерации располагаются огромные залежи этого полезного ископаемого [1].

Целью представляемой работы являлось получение брикетированного и гранулированного активного угля на основе торфа и ортофосфорной кислоты. В ходе работы из торфа фракцией менее 0.5 мм и связующих, в роли которых выступили 75 и 37.5 масс.% водные растворы ортофосфорной кислоты, были получены брикетированные и гранулированные образцы. Материалы промывались водой до нейтральной среды, подсушенные образцы подвергались процессам карбонизации в инертном токе азота при температуре 700 °С в течение 1 ч и парогазовой активации в инертном токе азота при температуре 800 °С в течение 1 ч при расходе воды 5 см<sup>3</sup> на 1 г угля.

Для полученных гранулированных и брикетированных торфяных активированных углей были определены некоторые основные характеристики пористой структуры, такие как удельная суммарная пористость ( $V_{\Sigma}$ ), предельный объем сорбционного пространства ( $W_s$ ) и эффективный объем микропор ( $V_{\text{ми}}^{\text{эф}}$ ). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики пористой структуры полученных образцов активного угля из торфа и ортофосфорной кислоты различной концентрации

Образец АУ	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$W_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{ми}}^{\text{эф}}$ , см <sup>3</sup> /г
Гранулы со связующим Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 75 масс.%	1.27	1.05	0.61
Брикеты со связующим Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 75 масс.%	–	1.13	0.68
Гранулы со связующим Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 37,5 масс.%	1.16	0.98	0.50
Брикеты со связующим Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 37,5 масс.%	–	1.02	0.57

Все полученные образцы обладают высокоразвитой пористой структурой, в том числе по наиболее важному показателю — эффективному объему микропор. Наилучшие результаты показали образцы, полученные с использованием 75 % мас. водного раствора ортофосфорной кислоты. При сравнении с промышленно-выпускаемым сернисто-калиевым АУ марки СКТ-6 ( $W_s = 1.13$  см<sup>3</sup>/г,  $V_{\text{ми}}^{\text{эф}} = 0.59$  см<sup>3</sup>/г) у разработанных брикетированных образцов со связующим в виде 75 масс.% водным раствором ортофосфорной кислотой эффективный объем микропор оказался даже больше на 13 %.

**Литература**

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер,; Пер. с нем. Т. Б. Сергеевой. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.



## Study of poly[Ni(CH<sub>3</sub>OSalen)]<sub>n</sub> polymerization processes and their influence on energy storage properties

Novoselova J.V., Levin O.V., Lukyanov D.A

2<sup>nd</sup> year Ph.D. student

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia

E-mail: [julivit.n@yandex.ru](mailto:julivit.n@yandex.ru)

Polymers based on coordination compounds of transition metals with Schiff bases ([M(Schiff)]) are promising materials for energy storage, sensor and optoelectronic devices, as well as photo- and electrocatalytic systems due to their sufficient chemical stability and electrical conductivity. Currently, obtaining polymers based on salen-type complexes is mainly carried out by electrochemical polymerization (Fig. 1). This method leads to the formation of sufficiently strong but relatively thin (1-5 μm) coatings on the electrode surface, which, in turn, creates certain obstacles to scale-up in the conditions of industrial production. As an alternative approach chemical polymerization method can be used, which allows to obtain polymer with high quantitative yield and minimize energy consumption for the production process. In spite of this, to date there is no confirmation of the identity of the electrochemical properties of salen-type polymers obtained by chemical and electrochemical polymerization methods. To solve this problem, it is necessary to develop and optimize synthetic approaches and technological processes for depositing polymers on conductive substrates, with subsequent testing of the properties of the obtained coatings.

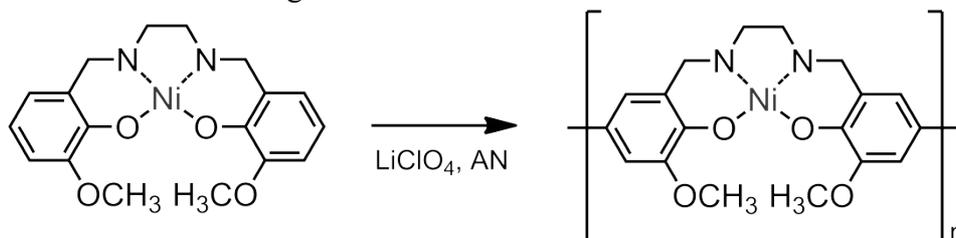


Fig. 1. Synthesis of poly[Ni(CH<sub>3</sub>OSalen)]<sub>n</sub> by electrochemical polymerization

The paper presents two methods of obtaining polymers based on the [Ni(CH<sub>3</sub>OSalen)] complex using chemical and electrochemical polymerization. The main structural factors influencing their electrochemical properties are revealed.

*Scientific research was partially performed at the centers of Physical Methods of Surface Investigation, Nano-technology, Magnetic Resonance, Optical and Laser Materials Research of SPSU Research Park. Project was funded by RSF (#19-19-00175).*

## Scalable fabrication of thermally conductive flexible diethyl glycol modified graphene oxide polymer films

Owais M.

4th year PhD student

The Center for Materials Technologies, Skolkovo Institute of Science and Technology,  
Moscow, Russia

E-mail: [mohammad.owais@skoltech.ru](mailto:mohammad.owais@skoltech.ru)

Polymer nanocomposites have been extensively used in industries, especially in electronic industry as thermal interface materials (TIMs) and thermal management materials, due to their characteristics properties related with electrical and thermal conductivity (TC)[1,2]. Modern electronics are subjected to extreme overheating, necessitating the development of novel methods for creating scalable TIMs with high thermal conductivity. The problem of electronic device failure brought on by the high heat generation demands the creation of effective TIMs that can disperse thermal energies rapidly, especially for cellular devices and computers. Therefore, it is extremely important and necessary to develop substrates that provide the advantages of high thermal conductivity as well as reduced thickness in order to ensure enhanced thermal performances, flexibility, lifetime, and reliability. Paper-like films with characteristics including simple facile processing, optimum thickness, and improved flexibility are emerging as a new class of materials for thermal management applications in electronics[1].

Graphene, hexagonally organized sp<sup>2</sup>-bonded carbon atoms, has attracted significant interest in the realm of effective heat management materials due to its extreme high in-plane TC of ~ 5000 W/mK[3]. In this study, fillers made of graphene oxide (GO) are employed to increase the polymer's TC. However, it is susceptible to aggregation due to weak interfacial bonding between pure graphene and hydrophilic Poly vinyl alcohol (PVA) polymer matrix with high van der Waals pressures between graphene sheets. It has been shown that surface modification of materials, such as graphene-based materials, is an effective technique to increase the dispersibility and affinity with organic polymers which benefits from increasing the composites' thermal conductivity. Hence, in our work, we surface grafted GO with diethyl glycol (DEG) via hydrothermal method resulting in the reduction of GO and consequently, dispersing them homogeneously in PVA matrix. The as fabricated DEG-GO/PVA film via facile casting method depicted good thermal conductivity and electrical conductivity in contrast to pristine GO/PVA films.

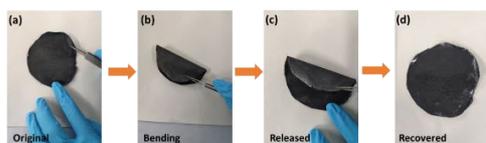


Fig. 1. Flexibility of thermally conductive DEG-GO/PVA films

### References

- Owais, M.; Javed, M.H.; Akram, M.Z.; Paxton, W.F.; Akhatov, I.S.; Abaimov, S.G. Review—Recent Advances in Thermally Conductive Paper-Like Films. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology* 2021,
- Zhao, H.Y.; Yu, M.Y.; Liu, J.; Li, X.; Min, P.; Yu, Z.Z. Efficient Preconstruction of Three-Dimensional Graphene Networks for Thermally Conductive Polymer Composites. *Nano-micro letters* 2022, 14, 129,
- Naghibi, S.; Kargar, F.; Wright, D.; Huang, C.Y.T.; Mohammadzadeh, A.; Barani, Z.; Salgado, R.; Balandin, A.A. Noncuring Graphene Thermal Interface Materials for Advanced Electronics. *Advanced Electronic Materials* 2020, 6, 1901303,



## ПОДСЕКЦИЯ

# ХИМИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ, НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ

### Рассматривает работы по следующим направлениям:

- ферменты и белки. Структура, свойства, каталитический механизм. Генетическая и белковая инженерия. Физическая химия биосистем.
- Биоматериалы, нанобиоматериалы: получение, свойства и их применение.
- Получение и практическое использование биокатализаторов на основе иммобилизованных ферментов, мультиферментных систем и клеток микроорганизмов в различных областях промышленности и экологии.
- Ферменты и эффекторы в медицине, фармакологии, иммунохимии, нейрхимии и геномике. Биосенсоры и биочипы. Биобезопасность.
- Цифровые технологии в живых системах.

Представляемые для оценки исследования должны обладать научной и практической значимостью, содержать анализ результатов и выводы.

### Жюри:

Клячко Наталья Львовна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Гачок Ирина Владимировна, *к.х.н., н.с. (секретарь)*

Кудряшова Елена Вадимовна, *д.х.н., проф.*

Тишков Владимир Иванович, *д.х.н., проф.*

Еремеев Николай Леонидович, *д.х.н., в.н.с.*

Метелёв Валерий Георгиевич, *д.х.н., в.н.с.*

Белогурова Наталья Георгиевна, *к.х.н., доц.*

Ле-Дейген Ирина Михайловна, *к.х.н., доц.*

Родина Елена Валерьевна, *к.х.н., доц.*

Скуредина Анна Алексеевна, *к.х.н., доц.*

Лопухов Антон Владимирович, *к.х.н., ст.преп.*

Чубарь Татьяна Анатольевна, *к.х.н., асс.*

Упоров Игорь Владимирович, *к.ф.-м.н., с.н.с.*

Белова Алла Борисовна, *к.х.н., с.н.с.*

Королева Ольга Николаевна, *к.х.н., с.н.с.*

Федорчук Владимир Витальевич, *к.х.н., с.н.с.*

Терещенкова Валерия Феликсовна, *к.х.н., н.с.*

Смирнов Сергей Александрович, *н.с.*



**Высокоэффективные биосенсоры на основе глюкозодегидрогеназ, включенных в прямой биоэлектрокатализ с использованием наноструктур поли(азинов)***Александрович А.С.<sup>1</sup>, Комкова М.А.<sup>2</sup>, Карякин А.А.<sup>2</sup>**Студент, 2 курс бакалавриата*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [alexandrovichas@my.msu.ru](mailto:alexandrovichas@my.msu.ru)*

Возможность включения ферментов глюкозодегидрогеназ (ГДГ) в прямой биоэлектрокатализ (ПБЭК) делает их применение для электрохимических глюкозных биосенсоров более перспективным, чем ферментов оксидаз, работающих в присутствии медиаторов-переносчиков электронов. Одним из подходов к включению ГДГ в ПБЭК является со-иммобилизация фермента с проводящими наночастицами (как правило, углеродными наноматериалами), обеспечивающими эффективный перенос электрона. Другим перспективным подходом является ориентация фермента на подложке, несущей фрагменты ко-субстрата фермента. Наиболее эффективным вариантом является ориентация на поверхности полимера метиленового зеленого (поли(МЗ)). Для достижения предельной эффективности ПБЭК в работе предложено сочетать эти подходы, со-иммобилизуя с ферментом наноструктуры поли(МЗ).

Предложен электрохимический синтез коллоида полимерных наноструктур, которые могут быть иммобилизованы на поверхности электрода по методу drop-casting. Синтез наночастиц осуществляли на поверхности графитового электрода в ходе длительного циклирования потенциала (от 30 до 500 циклов), периодически подвергая электрод ультразвуковой обработке в реакционной смеси, аккумулируя тем самым образующиеся полимерные и олигомерные структуры в растворе. Согласно данным РЭМ, в ходе предложенного синтеза в реакционной смеси действительно образуются глобулярные структуры с размером 30–50 нм. Образование полимерных структур подтверждено методом квадратно-волновой вольтамперометрии. По мере увеличения числа циклов развертки потенциала на вольтамперограммах более интенсивным становится пик в анодной области потенциалов, характерный для полимера МЗ.

Пирролхинолинхинон-зависимую ГДГ иммобилизовали на поверхности электродов, модифицированных наноструктурами поли(МЗ), путем адсорбции. Независимым подтверждением включения ГДГ в ПБЭК являются зарегистрированные полярографические волны. Потенциалы наблюдаемых полуволн каталитического окисления глюкозы (–60 и 130 мВ) соответствуют последовательным редокс-превращениям пирролхинолинхинона и совпадают с потенциалами, полученными для ГДГ, включенной в ПБЭК посредством углеродных нанотрубок. Более выраженная полуволна при катодном потенциале говорит о преобладании ПБЭК по отношению к медиаторному переносу электрона, который должен наблюдаться при более анодных потенциалах, соответствующих окисленному полимеру.

Аналитические характеристики биосенсоров исследовали в режиме хроноамперометрии. Максимальный электрокаталитический ток для биосенсора с использованием наноструктур поли(МЗ) в оптимальных условиях составил 400 мкА·см<sup>–2</sup>, что в 2 раза больше, чем для полимера. Были оценены предельные электрокаталитические токи в присутствии и отсутствии диффузионно подвижного медиатора феназина метосульфата (ФМС), соотношение которых можно рассматривать в качестве критерия эффективности прямого биоэлектрокатализа. Для сенсоров на основе пленок полимера это соотношение составляет до 5.5, в то время как для сенсоров, созданных с использованием наночастиц поли(МЗ), оно достигает рекордных значений 2–3.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №21-73-10123.*



## Диагностика опухолевого маркера с помощью аптамеров к EGFR на клетках опухолевых культур глиобластомы

Антипова О.М.<sup>1</sup>, Савченко Е.А.<sup>2</sup>, Дзариева Ф.М.<sup>3</sup>, Павлова Г.В.<sup>2,3</sup>, Копылов А.М.<sup>1</sup>

Аспирант, 4 год обучения

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный медицинский исследовательский центр нейрохирургии имени академика Н.Н.Бурденко, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт Высшей Нервной Деятельности и Нейрофизиологии РАН, Москва, Россия

E-mail: [antipovachem@gmail.com](mailto:antipovachem@gmail.com)

Глиобластома (ГБ) — практически неизлечимая, очень гетерогенная опухоль головного мозга человека. Рецептор эпидермального фактора роста (EGFR) - основной опухолевый маркер глиобластомы (ГБ). К рекомбинантному белку EGFR, и к EGFR+ клеткам отобраны аптамеры — олигонуклеотиды, высокоаффинно и специфично связывающие рецептор EGFR. Целью настоящей работы была оценка связывания аптамеров к EGFR с клетками первичных культур ГБ.

В данном исследовании изучали взаимодействие 2'F-У-РНК-аптамеров (ME07 и CL4) и ДНК-аптамеров (Gol1/2 и GR20/31) к рецептору эпидермального фактора роста (EGFR) с рекомбинантным белком и нативным рецептором на клетке. Методом интерферометрии биослоев показана аффинность исследуемых аптамеров к рекомбинантному белку - внеклеточному домену EGFR, при оптимизации аптамеров до Gol1/2 и GR20/31 наблюдается снижение константы диссоциации  $K_d$  комплекса аптамер-белок.

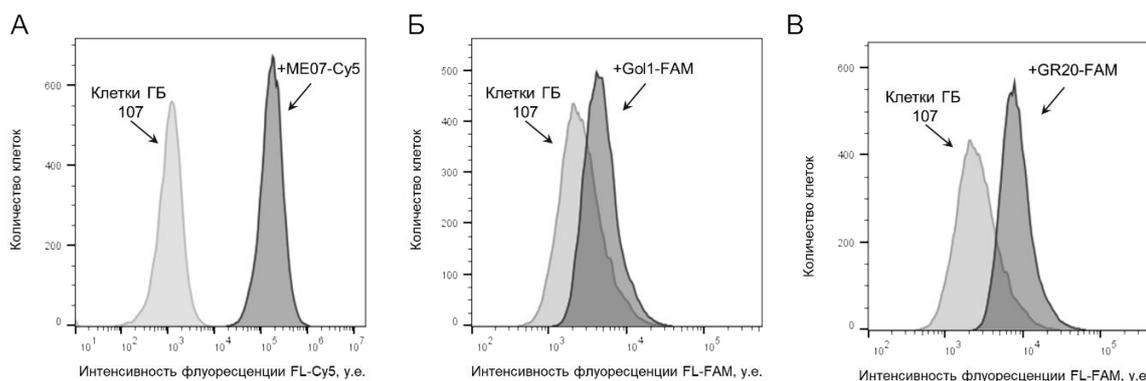


Рис. 1. Проточная цитофлуориметрия клеток культуры ГБ 107 с аптамерами:

А — ME07-Cy5; Б — Gol1-FAM; В – GR20-FAM

Методом проточной цитофлуориметрии на линиях клеток показано узнавание аптамерами нативного рецептора EGFR на поверхности клетки. Связывание аптамера ME07 с линейными клетками MCF7, U87, A431 коррелирует с представленностью рецептора EGFR на их поверхности. Показано, что эффективность узнавания рецептора на клетках U87 для РНК- и ДНК-аптамеров сопоставима. Проведено сравнение эффективности узнавания аптамерами четырех первичных культур опухоли ГБ пациентов: Sus, G01, 90, 107 с различными уровнями экспрессии EGFR. Показано, что аптамеры эффективно окрашивают клетки опухолевых культур, связывание аптамеров с рецептором на первичных культурах отличается от связывания с рецептором на линейных клетках. Статус EGFR на опухолевых клетках по-разному влияет на связывание различных аптамеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению №075-15-2020-809 (вн. номер 13.1902.21.0030).



## Инкапсулирование противоопухолевого лекарственного вещества этопозид и его пролекарства в мицеллярные формы на основе гидрофобизированной гиалуроновой кислоты

Антонова М.М., Бейгуленко Д.В., Осипова Н.С.

Студентка, 1 курс магистратуры

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

E-mail: [antonova.maria.m@mail.ru](mailto:antonova.maria.m@mail.ru)

Производные гиалуроновой кислоты (ГК) являются перспективными полимерными носителями для амфифильных и гидрофобных лекарственных веществ (ЛВ). Они биосовместимы, обладают сродством к рецептору CD44, экспрессируемому опухолевыми клетками, а также могут быть модифицированы соединениями с SH-связями для улучшенного профиля высвобождения.

Цель настоящей работы – разработка метода получения мицеллярной формы противоопухолевого ЛВ этопозид (ЕТО) и его пролекарства 4'-О-бензилоксикарбонильного производного (ЕТО-Cbz) на основе ГК, гидрофобизированной олеиновой кислоты (ГК-C18), а также ГК-C18, модифицированной цистеином (ГК-C18-Cys). ЛВ были загружены в мицеллы на основе ГК-C18 и ГК-C18-Cys методом упаривания растворителя. Для этого 10 мг ЛВ растворяли в этаноле и добавляли к 20 мл 1 % раствора ГК-C18 или ГК-C18-Cys. Полученную смесь упаривали до получения пленки, которую растворяли в дистиллированной воде. Мицеллярный раствор фильтровали для отделения невключенного ЛВ и лиофилизировали. Характеристики полученных мицеллоподобных структур представлены в табл. 1.

Таблица 1. Общие характеристики полученных мицеллярных форм на полимерном носителе (ПН)

Образец	Эффективность загрузки(%)	ZP, мВ	Средний размер мицеллярных агрегатов DLS(нм)	PDI
ГК-C18:ЕТО	74.2 %	$-46.4 \pm 0.1$	$407.5 \pm 43.9$ (100 %)	0.32
ГК-C18:ЕТО-Cbz	82.2 %	$-39.8 \pm 2.6$	$268.2 \pm 47.5$ (100 %)	0.25
ГК-C18-Cys:ЕТО-Cbz	63.1 %	$-29.3 \pm 0.6$	$299.5 \pm 3.5$ (80 %) $23.4 \pm 5.2$ (20 %)	0.41

Профиль высвобождения ЕТО и ЕТО-Cbz из мицеллярных форм был исследован методом диализа. Наблюдалось замедленное высвобождение ЛВ из мицеллярных форм: 1-ый час высвободилось ~30 % ЕТО и 6–10 % ЕТО-Cbz, по сравнению с 70 и 23 % для свободного ЕТО и ЕТО-Cbz, соответственно (рис 1). Кроме того, при исследовании цитотоксичности на клеточной линии MCF-7 значение  $IC_{50}$  мицеллярных форм ГК-C18:ЕТО и ГК-C18:ЕТО-Cbz было ниже  $IC_{50}$  свободных ЕТО и ЕТО-Cbz в 3 и 1.5 раза.

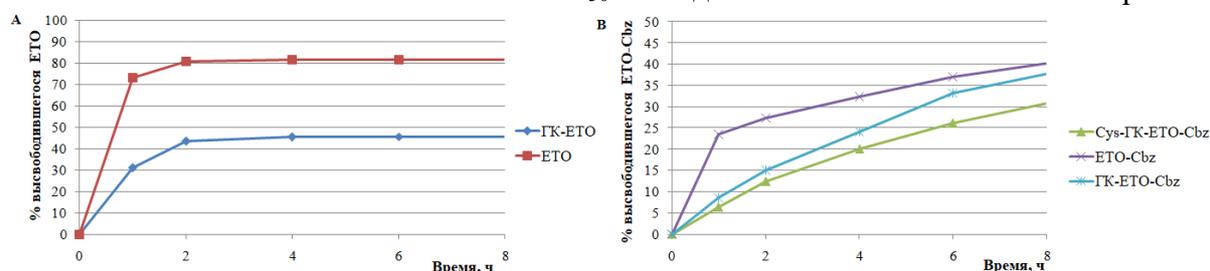


Рис. 1. Профиль высвобождения (А) ЕТО, (В) ЕТО-Cbz из мицеллярных форм на основе ГК-C18 и ГК-C18-Cys

Полученные результаты свидетельствуют о том, что мицеллярные формы на основе ГК-C18, нагруженные ЕТО и его пролекарством, являются перспективными структурами для селективной химиотерапии рака.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-25-00194.





## Наночастицы на основе биodeградируемых амфифильных сополимеров для доставки амфифильных противоопухолевых субстанций

*Багаева И.О.<sup>1</sup>, Гандаллипов Э.Р.<sup>2</sup>*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*<sup>1</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>2</sup>НИУ ИТМО, Международный научный центр растворной химии передовых материалов и технологий, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [Bagaeva\\_irina2000@rambler.ru](mailto:Bagaeva_irina2000@rambler.ru)*

В настоящее время системы доставки лекарств на основе полимерных наночастиц активно используются в терапии онкологических заболеваний. Как правило, химиотерапия цитостатическими препаратами проводится путем внутривенного введения. Основными недостатками такого подхода являются низкая биодоступность цитостатика, и, как следствие, необходимость использования высоких доз препарата. Последнее, в свою очередь, приводит к возникновению системного токсического эффекта. Использование полимерных наноконтейнеров в качестве носителей противораковых субстанций в сочетании с локальной терапией позволяет снизить количество вводимого цитостатика и при этом обеспечить необходимую терапевтическую дозировку в раковых клетках, продлить период полувыведения, а также проконтролировать высвобождение лекарственного средства.

Целью данного исследования являлась разработка систем доставки противоопухолевой субстанции, относящейся к симметричным триазиновым производным и известной под названием «Диоксадэт» (5-{{[4,6-бис(1-азиридирил)-1,3,5-тиазин-2-ил]амино}}-2,2-диметил-1,3-диоксан-5-метанол). Данный химиотерапевтический агент является цитостатиком алкилирующего типа и наиболее специфическое действие проявляет в отношении рака яичников. Указанную субстанцию инкапсулировали в наночастицы на основе сложного алифатического полиэфира. Условия получения инкапсулированных форм оптимизировали таким образом, чтобы обеспечить дозированное, контролируемое и пролонгированное высвобождение цитостатического препарата.

Частицы на основе амфифильного блок-сополимера поли(этиленгликоля) с поли(молочной кислотой) с (ПЭГ-б-ПМК), содержащие диоксадэт, получали методом наносаждения. В процессе работы было изучено влияние концентрации диоксадэта и полимера в системе на характеристики формируемых наночастиц, а также параметры инкапсулирования химиотерапевтического агента. Характеристики и морфологию наночастиц исследовали методами динамического рассеяния света (ДРС), анализа траектории наночастиц (АТЧ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), соответственно. Максимальная загрузка лекарственного вещества на миллиграмм полимерных частиц составила – 167 мкг/мг. Стабильность систем и скорость высвобождения цитостатика из полимерных частиц изучали в течение 30 дней. Дополнительно, полученные инкапсулированные формы диоксадэта были протестированы на 2 клеточных линиях рака яичников человека (A2780 и SK-OV-3) и контрольной клеточной линии яичников китайского хомяка (СНО-K1) с использованием колориметрического метода (МТТ-тест) и проточной цитометрии.

*Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20104) и с использованием Научного парка СПбГУ.*



**Алкилтрифенилфосфониевые производные антимикробного пептида апидецина****Бажутов Ф.Р.<sup>1</sup>, Терещенков А.Г.<sup>2</sup>***Студент, 1 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт физико-химической биологии  
имени А.Н. Белозерского, Москва, Россия**E-mail: [filipp.2018@mail.ru](mailto:filipp.2018@mail.ru)*

В наше время вследствие чрезмерного использования антибиотиков всё большей проблемой становится резистентность бактерий к антимикробным препаратам. В связи с этим актуальной задачей является поиск и синтез новых соединений с антибактериальными свойствами.

Апидецин (Ari) представляет собой пролин-богатый антимикробный 18-членный пептид с уникальным механизмом действия. Связываясь с бактериальной рибосомой на стадии терминации, Ari удерживает фактор терминации трансляции (RF1 или RF2) от диссоциации, что приводит к нарушению процесса синтеза белка в клетке. Высокая активность Ari против грамотрицательных патогенов делает его привлекательным кандидатом для разработки на его основе новых антибиотиков.

В то же время известно, что алкилтрифенилфосфониевые катионы (алкил-TRP) ингибируют рост грамположительных бактерий за счёт деполяризации бактериальной мембраны. Кроме того, показано, что модификация с помощью алкил-TRP лигандов, которые связываются в рибосомном туннеле, приводит к увеличению аффинности к рибосоме полученных аналогов и появлению у них способности действовать в отношении резистентных штаммов. Предполагается, что введение остатка TRP в структуру Ari и его укороченных вариантов может привести к увеличению сродства к рибосоме, повышению протеолитической устойчивости, улучшению способности проникновения в бактериальные клетки и расширению антибактериального спектра действия полученных соединений, в том числе в отношении резистентных штаммов. Целью данной работы было молекулярное моделирование, синтез и изучение связывания с бактериальной рибосомой производных C-концевых фрагментов апидецина, модифицированных по N-концевой аминокислотной группе алкилтрифенилфосфониевой группировкой.

Предложена серия TRP производных гомологов Ari, различающихся длиной как пептидного фрагмента, так и алкильной цепи, соединяющей пептид и TRP. Компьютерное моделирование взаимодействия предполагаемых соединений с бактериальной рибосомой проводили методом молекулярного докинга в программе AutoDock Vina. Для этого использовали опубликованную структуру комплекса 70S рибосомы *E. coli* с Ari, полученную методом криоэлектронной микроскопии. Лиганды генерировали на основе структурных данных Ari путём замены N-концевых аминокислотных остатков на алкил-TRP группировку, содержащую 1, 4 или 10 метиленовых групп. Выбранные на основе результатов молекулярного моделирования соединения были получены методом твёрдофазного пептидного синтеза с использованием Fmoc-стратегии, очищены с помощью ВЭЖХ и охарактеризованы масс-спектрометрическими методами анализа. С целью уточнения механизма действия TRP производных Ari было исследовано их связывание с 70S рибосомами *E. coli* методом конкурентного вытеснения флуоресцентно меченного лиганда. Для синтезированных соединений была оценена их антибактериальная активность в предварительных тестах.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-24-00247.*



**Новые перспективные аналоги нуклеиновых кислот для ПЦР диагностики****Барановская Е.Е., Чубаров А.С., Ломзов А.А., Васильева С.В.***Аспирант, 3 год обучения**Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
Новосибирск, Россия**E-mail: [evgenevnalizaveta@gmail.com](mailto:evgenevnalizaveta@gmail.com)*

Современное лечение заболеваний невозможно представить без предварительной диагностики. Одним из широко используемых методов диагностики является метод полимеразной цепной реакции (ПЦР). С помощью ПЦР в кратчайшие сроки можно детектировать наличие инфекционного или генетического заболевания. Однако, в некоторых случаях, выявление мишени может быть затруднено, например, в случае выявления однонуклеотидных полиморфизмов из-за низкой специфичности и селективности анализа. Известно, что структура праймеров в значительной степени определяет эффективность и специфичность ПЦР. С помощью рационального дизайна структуры праймера можно влиять на термодинамику и кинетику отдельных стадий ПЦР, повышая его точность. С этой целью в состав олигонуклеотидных праймеров вводят химические модификации. Они могут касаться как азотистых оснований, так и сахаро-фосфатного остова. В последние десятилетия особое внимание уделяется модификации олигонуклеотидов по межнуклеотидному фосфатному остатку с целью улучшения свойств олигонуклеотидов. Одним из таких примеров являются разработанные в ИХБФМ СО РАН фосфорилгуанидиновые олигонуклеотиды и их использование в качестве праймеров в ПЦР [1].

В настоящей работе предложены новые производные олигонуклеотидов, модифицированных по фосфатному остатку гетероциклическими группами: *N*-бензимидазольными или -бензокса/(тиоа)зольными. Нами отработана синтетическая схема введения таких остатков на стадии окисления фосфиттриэфира азидом в ходе автоматического твердофазного фосфитамидного метода синтеза. Разработанный подход позволяет с высоким выходом получать последовательности ДНК гетеронуклеотидного состава с заданным положением модификаций.

Полученные производные были испытаны в качестве праймеров для выявления однонуклеотидных мутаций методом аллель-специфической ПЦР на мутации гена KRAS с использованием модельной мутантной плазмидной ДНК на фоне ДНК дикого типа. Были определены закономерности влияния числа модификаций и их положения в составе праймера на эффективность и специфичность протекания ПЦР. На основании полученных данных был сделан вывод о перспективности использования новых аналогов нуклеиновых кислот для решения научных и практических задач с использованием метода ПЦР.

*Исследование поддержано в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН № 121112900217-3.*

**Литература**

1. Chubarov, A. S., Oscorbin, I. P., Novikova, L. M., Filipenko, M. L., Lomzov, A. A., Pyshnyi, D. V. Allele-Specific PCR for PIK3CA Mutation Detection Using Phosphoryl Guanidine Modified Primers // *Diagnostics*. 2023. Vol. 13. N. 2. P. 250.





## Иммунохроматографическая тест-система для совместного определения прокальцитонина и С-реактивного белка в цельной крови

Баянкина П.Э.<sup>1,2</sup>, Елькина А.А.<sup>1</sup>

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий, биотехнология, Москва, Россия

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

Сепсис — серьезное заболевание, характеризующееся синдромом системного воспалительного ответа на инфекцию. Смертность от сепсиса составляет 20 %, от тяжелого — 40 %. Септический шок ведет к летальности более 60% больных.

Важно выявить наличие воспалительных процессов в организме на ранних стадиях, для того чтобы назначить стратегию лечения, адаптированную к потребностям пациента. Иммунохроматографический анализ (ИХА) позволяет быстро, на первичном приеме, определить значимые маркеры, такие как прокальцитонин (ПКТ) и С-реактивный белок (СРБ), для своевременной диагностики септических состояний и оценки эффективности назначенной терапии.

Работа направлена на создание иммунохроматографической тест-системы для совместного выявления маркеров (ПКТ и СРБ) в цельной крови, сыворотке и плазме крови.

В качестве метки использованы латексные частицы (ЛЧ) диаметром  $300 \pm 10$  нм, имеющие на своей поверхности карбоксильные группы. Активация функциональных групп карбодиимидно-сукцинимидным методом позволяет прочно связывать ЛЧ с антителами (АТ) посредством образования ковалентных связей, что придает стабильность конъюгату.

В ходе работы оптимизированы условия синтеза конъюгатов (ЛЧ-АТ), а именно выбрана концентрация реагентов (EDC, NHS) и антител. Для ресуспендирования использован TRIS-буфер с внесенными добавками (азид натрия, бычий сывороточный альбумин и сахараза).

Проведен скрининг нитроцеллюлозных рабочих мембран, выбрана Sartorius CN140, и определена концентрация иммобилизованных АТ на ней. Она характеризуется высокой скоростью потока жидкости и совместимостью с различными биологическими материалами.

Подобрана геометрия расположения контрольной и аналитических зон для одновременного определения маркеров на одной тест-полоске.

Использование сепарирующей мембраны Ahlstrom1667 дает возможность проводить анализ без разбавления цельной крови, сыворотки и плазмы.

Методом ускоренного хранения подтверждена стабильность готового теста более двух лет при температурном режиме 2–30 °С.

Показан предел детекции ПКТ — 0.5 нг/мл и СРБ — 10 мкг/мл. Время проведения анализа составляет 10 минут. Таким образом, применение ЛЧ способствует усилению чувствительности и интенсивности сигнала теста, а также упрощению интерпретации результатов анализа за счет широкого спектра цветов.

Данная работа имеет большую потенциальную значимость для диагностики пациентов с септическими осложнениями.





## Характеристика митохондриальной неорганической пирофосфатазы

*Безпала Е.Ю., Родина Е.В.*

*Студентка, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [bezpalaya.katya@gmail.com](mailto:bezpalaya.katya@gmail.com)*

Мутации в гене *ppa2*, кодирующем митохондриальную неорганическую пирофосфатазу (мит.РРаз), у человека приводят к летальным кардиопатологиям [1]. Однако этот фермент остается практически не охарактеризованным. Выяснение структурно-функциональных особенностей фермента для понимания причин нарушения клеточной функции при его мутациях является актуальной биохимической задачей.

В задачи настоящей работы входило исследование фермента, имеющего высокую сиквенсную гомологию с человеческим белком, - митохондриальной пирофосфатазы из дрожжей *Hansenula polymorpha* (Нр-митРРаз), а именно, поиск его клеточных эффекторов и структурная характеристика белка.

В то время как для цитоплазматических РРаз и бактериальных ферментов описано несколько природных ингибиторов и активаторов [2, 3], про митохондриальные РРазы такая информация отсутствует. Нами было обнаружено, что каталитическая активность Нр-митРРазы значительно снижается при добавлении таких клеточных метаболитов, как аргинин, орнитин или малонат, и повышается в присутствии NADH или АТФ. Поскольку соотношения АТФ/АДР и NADH/NAD<sup>+</sup> являются мерой метаболического состояния клетки, то обнаруженное влияние этих природных эффекторов может служить способом регуляции активности митРРазы в клетке.

Ранее было показано, что Нр-митРРаз образует в растворе гомодимер. Мы показали, что основная каталитическая активность представлена димерной формой, в то время как мономер существенно менее активен. Таким образом, влияние разнообразных факторов на олигомерное равновесие белка также может служить путем регуляции работы митРРазы.

В рамках работы получена модель пространственной структуры Нр-митРРазы. Молекулярный докинг обнаруженных эффекторов в модель димерного фермента позволил обнаружить потенциальные сайты связывания молекул в нескольких ключевых позициях: на поверхности белка, в его межсубъединичном интерфейсе и активном центре. Для выяснения возможных причин наблюдаемых различий в каталитической активности мономерного и димерного ферментов проведена симуляция молекулярной динамики для этих форм. В результате анализа полученных данных мы обнаружили возможный путь передачи информации от остатков межсубъединичного интерфейса R58 и W59 к ключевому остатку активного центра Y100 Нр-митРРазы. Эти данные будут использованы для изучения особенностей работы фермента и механизма влияния найденных эффекторов.

*Работа частично финансируется из средств гранта РФФИ № 23-24-00177.*

### Литература

1. Kennedy H., Naack T.B., Hartill V., et al. Sudden Cardiac Death Due to Deficiency of the Mitochondrial Inorganic Pyrophosphatase PPA2 // *Am J Hum Genet.* 2016. Vol. 99(3). P. 674-682.
2. Baykov A. A., Cooperman B. S., Goldman A., Lahti R. Cytoplasmic Inorganic Pyrophosphatase // *Progress in Molecular and Subcellular Biology.* 1999. Vol. 23. P. 127-150.
3. Н.Н. Воробьева, С.А. Курилова, В.А. Анашкин, Е.В. Родина. Фруктозо-1-фосфат — ингибитор неорганической пирофосфатазы *Escherichia coli* // *Биохимия.* 2017. Том 82, вып. 8. с. 1232-1236.





## Поиск новых партнеров интегразы ВИЧ-1 с применением XL-MS

**Белова У.Д.**

*Студентка, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ulianaabelova@gmail.com](mailto:ulianaabelova@gmail.com)*

Распространение вируса иммунодефицита человека 1 типа (ВИЧ-1) представляет реальную проблему, которая требует рационального решения. Интеграция ДНК-копии вирусного генома в геном инфицированной клетки является важным шагом в жизненном цикле ВИЧ-1, поэтому вирусный фермент интегразы, ответственный за эту стадию, стал важной мишенью для противовирусной терапии. Известно, что для осуществления своей функции вирусной интегразе необходимо содействие клеточных белков. К настоящему моменту обнаружено более 20 белков, которые взаимодействуют с интегразой и, так или иначе, влияют на ее работу и на эффективность репликации ВИЧ-1, среди которых LEDGF/p75, KAP1, Importin  $\alpha$ , Ku70 и другие [1].

Настоящая работа посвящена поиску новых партнеров интегразы ВИЧ-1 с применением XL-MS (cross-linked mass spectrometry). Поскольку большинство белок-белковых взаимодействий являются временными (и часто лабильными), то метод кросс-линкинга является важным инструментом для стабилизации таких взаимодействий и их последующего обнаружения. Для решения поставленной задачи вирусную интегразу экспрессировали в культуре клеток НЕК293Т с эукариотического экспрессионного вектора рсDNA3.1-IN-НА. Затем сформированные комплексы интегразы с клеточными белками фиксировали в условиях интактной клетки обработкой реагентом для кросс-линкинга DSSO (disuccinimidyl sulfoxide). Далее клетки лизировали, комплексы выделяли и анализировали методом масс-спектрометрии.

В процессе работы были подобраны оптимальные условия для трансфекции НЕК293Т эукариотическими экспрессионными векторами, а также условия кросс-линкинга реагентом DSSO в живых клетках. После масс-спектрометрического анализа выделенных комплексов был проведен биоинформатический анализ полученных данных. Среди списка идентифицированных белков были обнаружены как уже ранее известные партнеры интегразы ВИЧ-1: LEDGF/p75, TRIM28, KPNB1, так и новые потенциальные партнеры интегразы, такие как Hsp40A1, CACYBP, ANCY и другие.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-04-00437 и РНФ 22-14-00073.*

### Литература

1. Rozina A., Anisenko A., Kikhai T., Silkina M., Gottikh M. Complex Relationship between HIV-1 Integrase and Its Cellular Partners // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. P. 12341.





**Влияние молекулярной массы полимеров на формирование  
полиэлектролитных комплексов состава (ПАрг/ДС)<sub>3</sub> для инкапсулирования**  
**Бирюкова Д.Д.<sup>1</sup>, Михеев А.В.<sup>2</sup>, Букреева Т.В.<sup>2</sup>, Трушина Д.Б.<sup>2,3</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И.Менделеева, факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. Сеченова, Москва, Россия

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

В настоящее время остро стоит проблема повышения эффективности лекарственных средств. В связи с этим со стороны медицины и фарминдустрии повышается запрос на микро- и нанодисперсные лекарственные формы [1]. Их преимуществами является возможность обеспечить адресную доставку с минимальными потерями функционального вещества [2]. Особый интерес представляют полиэлектролитные микрокапсулы, формируемые методом послойной адсорбции.

В рамках данной работы методом соосаждения синтезированы микронные и субмикронные частицы карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>. На их основе сформированы микрокапсулы из поликатиона поли-L-аргинина (ПАрг) и полианиона декстран сульфата (ДС) различных молекулярных масс со структурой оболочки (ПАрг/ДС)<sub>3</sub>. Также использован полимер декстран (Д) для формирования комплексов вида (ПАрг/Д)<sub>3</sub>. Массы приведенных веществ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Молекулярные массы используемых полиэлектролитов

М(ПАрг), кДа	5–15	15–75	>75
М(ДС), кДа	9–20	40	500
М(Д), кДа	70		

Методом электрофоретического рассеяния света измерены значения дзета-потенциала в процессе послойного нанесения полиэлектролитов и показано успешное формирование оболочек вида (ПАрг/ДС)<sub>3</sub>. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученных образцов. Показано, что при выбранных массах полиэлектролитов во всех случаях происходит образование комплекса.

Продемонстрировано, что комплексы вида (ПАрг/Д)<sub>3</sub> не формируются. Данный эффект связан с отсутствием у декстрана групп, способных взаимодействовать с поли-L-аргинином. Таким образом, формирование капсул с декстран сульфатом связано с электростатическим взаимодействием его сульфогрупп и аминогруппами поли-L-аргинина.

### Литература

1. Clements D. J. Encapsulation, protection, and delivery of bioactive proteins and peptides using nanoparticle and microparticle systems: A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 253. P. 1-22.
2. Manish G., Vimukta S. Targeted drug delivery system: a review // *Res J Chem Sci.* 2011. Vol. 1. №. 2. P. 135-138.





## Влияние терпеноидов на структурно-функциональные свойства липосомальных систем

**Боброва Н.А., Кудряшова Е.В.**

*Студентка, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва*

*E-mail: [nat.bobrowa@yandex.ru](mailto:nat.bobrowa@yandex.ru)*

В клинической практике одной из центральных проблем, является проблема высокой системной токсичности химиотерапевтических средств. Понизить токсичность можно путем понижения концентрации, а чтобы эффективность не понизилась вместе с концентрацией используют различные адьюванты. И растительные терпеноиды: эвгенол, апиол, азарон, являются такими адьювантами. Они сами проявляют антибактериальные свойства, а кроме того, показывают синергизм с антибактериальными препаратами такими как моксифлоксацин и левофлоксацин. Целью данной работы является изучение влияния терпеноидов на структуру и свойства липидного бислоя липосомальных систем. Предполагаемый механизм взаимодействия – образование дефектов в мембране и увеличение проницаемости для антибиотиков синергетического действия.

В работе были использованы анионные липосомы на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) с 20 % содержанием кардиолипина (КЛ). В качестве адьювантов был исследованы эвгенол и апиол. Для выяснения механизма комплексообразования липосом с терпеноидами и определения физико-химических параметров комплексов в работе использовался метод ИК-спектроскопии Фурье, который позволяет получать детальную информацию о тонкой структуре надмолекулярных систем, сайтах взаимодействия макромолекул с лигандами, микроокружении функциональных групп, включение в бислой, определять параметры фазовых переходов.

Полученные в работе данные показали, что взаимодействие адьювантов с анионными липосомами приводит к высокочастотному сдвигу (табл. 1) полос поглощения  $\text{CH}_{2\text{as}}$  и  $\text{CH}_{2\text{s}}$ , что указывает включение лекарственных молекул в бислой. В то же время для карбонильной группы наблюдается высокочастотный сдвиг (табл. 1), демонстрирующий снижение степени гидратации данных групп. Загрузка липосом эвгенолом и апиолом влияет на фазовый переход, что отражается принципиальным изменением хода кривой термограммы положения  $\text{CH}_{2\text{as}}$  и  $\text{CH}_{2\text{s}}$ : наблюдается образование двух микрофаз (богатой КЛ и обедненной КЛ), что приводит к появлению двух отдельных участков фазового перехода на термограмме — при 30 и 38 °С.

Таким образом терпеноиды встраиваются в липидный бислой, образуя дефекты, вследствие чего проницаемость мембран повышается для антибиотиков.

Таблица 1. Частота характеристических полос поглощения в ИК-спектрах комплексов анионных липосом до фазового перехода

Образец	Частота колебаний групп, $\text{см}^{-1}$				Интерпретация	Размеры, d нм
	$\text{CH}_{2(\text{as})}$	$\text{CH}_{2(\text{s})}$	C=O	$\text{PO}_2$		
ДПФХ/КЛ 80/20 %	2918	2850	1733	1223	Гелеобразное состояние	$60 \pm 2$
ДПФХ/КЛ 80/20 % +эвгенол	2921	2851	1738 1733	1222	Увеличение подвижности гидрофобных цепей, эффективное взаимодействие с анионными группами, снижение степени гидратации (уменьшение числа Н-связей)	$79 \pm 1$
ДПФХ/КЛ 80/20 % + апиол	2919	2851	1738	1222		$75 \pm 2$





## Цитотоксическая активность наноразмерных форм паклитаксела на клетках мышинной аденокарциномы 4Т1

Бойко С.А., Малиновская Ю.А., Осипова Н.С., Ковшова Т.С.

Аспирант, 1 год обучения

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия

E-mail: [718bsvetlana@gmail.com](mailto:718bsvetlana@gmail.com)

Метастатический рак молочной железы (РМЖ) – наиболее часто диагностируемое онкологическое заболевание среди женщин во всём мире. Паклитаксел (РТХ) является препаратом 1-й линии для лечения метастатического РМЖ. Инъекционные лекформы РТХ, полученные с использованием нанотехнологических подходов (Abraxane®, Genexol-PM®, Paclikal®), отличаются улучшенным профилем токсичности по сравнению с традиционной лекформой Taxol® (содержит токсичный растворитель Cremophor® EL) и в настоящее время используются в ряде стран [1]. Цель настоящего исследования – получение наноформ РТХ на основе человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) и сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) и сравнение их цитотоксической активности на линии клеток мышинной метастатической карциномы молочной железы 4Т1, схожей с трижды негативным РМЖ человека [2].

Методом гомогенизации под давлением с последующим удалением органического растворителя (метод «простых эмульсий») были получены наночастицы на основе PLGA, содержащие РТХ (РТХ-PLGA), размером 90–100 нм, с высоким включением (> 80 %) и нагрузкой (> 7 %) РТХ, продемонстрировано замедленное высвобождение РТХ в модельной среде методом диализа. С использованием принципов pab™ технологии получены стабильные наносuspензии РТХ на основе ЧСА (РТХ-ЧСА) с размером частиц 130–150 нм, при этом параметры РТХ-ЧСА и стабильность в модельных средах были близкими к свойствам препарата Abraxane®. Цитотоксичность полученных форм (IC<sub>50</sub>) оценивали на клетках 4Т1 с помощью колориметрического MTS-теста (Protocol TB245, Promega). Интересно, что, несмотря на отсутствие растворителя-солубилизатора, форма РТХ-ЧСА по цитотоксичности аналогична Целикселу® (рис. 1). Более высокая цитотоксичность РТХ-ЧСА по сравнению с РТХ-PLGA предполагает, что в виде комплекса с альбумином паклитаксел проникает в клетки 4Т1 более эффективно, чем в составе наночастиц PLGA.

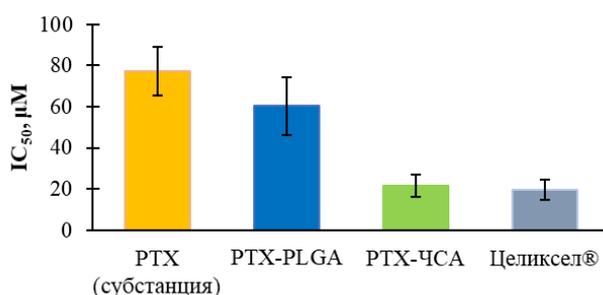


Рис.1. Цитотоксическая активность наноразмерных форм РТХ в сравнении с контролем (РТХ, Целиксел®) на культуре клеток 4Т1 после 48 ч инкубации (IC<sub>50</sub>, n=3, среднее ± sd)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

### Литература

1. Sharifi-Rad J. et al. Paclitaxel: Application in Modern Oncology and Nanomedicine-Based Cancer Therapy // Oxid Med Cell Longev. 2021. Vol. 2021. ID 3687700.
2. Schrörs B. et al. Multi-omics characterization of the 4T1 murine mammary gland tumor model // Frontiers in Oncology. 2020. Vol. 10. P. 1195-1208.



**Изучение комплекса биологически активных веществ в плодах жимолости****Болдырев Д.В.***Студент, 4 курс бакалавриата**Вятский государственный университет  
Институт химии и экологии, Киров, Россия**E-mail: [boldyrev.daniil.2018@mail.ru](mailto:boldyrev.daniil.2018@mail.ru)*

По данным аналитических отчетов наблюдается резкий спад продаж импортных биологически активных добавок (БАД) на отечественном рынке [1]. Это дает толчок для развития отечественных коммерческих продуктов. В условиях импортозамещения и санкций актуальной проблемой является использование плодов местной селекции в качестве источника биологически активных веществ (БАВ) [2].

Среди растений Кировской области наиболее интересными в качестве источника БАВ являются плоды жимолости. Интерес к жимолости вызван ее ранней спелостью, высокой урожайностью и устойчивостью к неблагоприятным факторам среды [3].

Таким образом, определение содержания биологически активных веществ в плодах жимолости, с целью оценки плодов как потенциального сырья для производства БАД является актуальной задачей.

Исследовали содержание БАВ в плодах жимолости пяти сортов: Голубое веретено, Мальвина, Малия, Омега, Бакчарский великан.

Пробоподготовка заключалась в измельчении плодов бытовым блендером в течение 5 минут при максимальной скорости вращения, тем самым добиваясь однородной, усредненной пробы. В плодах жимолости были изучены следующие группы БАВ: полифенолы, каротиноиды и вещества, обладающие антиоксидантной активностью (далее АОА). Спектрофотометрически определяли суммарное содержание полифенолов [4] и каротиноидов [5]. Вещества, обладающие АОА, определяли методом перманганатометрии в кислой среде [6].

Установлено, что в плодах жимолости содержание суммы полифенолов варьирует в пределах от 23.7 до 33.7 г/кг, антиоксидантов 35.0–42.7 г/кг, каротиноидов от 0.116 до 0.157 г/кг в зависимости от сорта. Содержание изученных БАВ в плодах жимолости, в целом, выше средних значений [3].

Таким образом, ягоды жимолости являются ценным источником биологически активных веществ, проявляющих антиоксидантную активность, и могут быть использованы для производства БАД.

*Автор выражает благодарность Федеральному аграрному научному центру Северо-Востока имени Н.В. Рудницкого, за предоставление биологического материала.*

**Литература**

1. DSM Group «Фармацевтический рынок России»//dsm.ru. URL: <https://dsm.ru/news-reports/> (Дата обращения: 16.02.2023).
2. Доржиева В.В. Государственная политика импортозамещения как фактор развития фармацевтической промышленности России: влияние санкций и шаги к успеху // Вестник Института экономики РАН. 2022. № 6. С. 68–78.
3. Česonienė L., Labokas J. Bioactive Compounds, Antioxidant, and Antibacterial Properties of Lonicera caerulea Berries: Evaluation of 11 Cultivars // Plants (Basel). 2021. Vol. 10(4). P. 624.
4. ГОСТ Р 55488-2013. Стандартиформ. Введ. 01.01.2015. Прополис. Метод определения полифенолов. М., 2015. 9 с.
5. Шлык А.А. Определение хлорофилла и каротиноидов в экстрактах зеленых листьев // Биохимические методы в физиологии растений. М.: Наука, 1971. С. 159-169.
6. Способ определения антиокислительной активности: пат. 2170930 Рос. Федерация, № 2000111126/14; заявл. 05.05.20; опубл. 20.07.01. С. 4.





## Разработка эффективных ДНК-зондов для детекции транс-нуклеазной активности эндонуклеазы Cas12a в гетерогенном формате

*Буркин К.М.<sup>1,2</sup>, Сафенкова И.В.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>1</sup>, Жердев А.В.<sup>1</sup>, Дзантиев Б.Б.<sup>1</sup>*

*Студент, 6 курс специалитета*

*<sup>1</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха,*

*ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [burkin-kost@yandex.ru](mailto:burkin-kost@yandex.ru)*

Биосенсорные системы для высокочувствительной детекции ДНК/РНК-содержащих аналитов востребованы во многих сферах, включая медицину, сельское хозяйство, пищевое производство. Одним из перспективных инструментов, позволяющих реализовать высокочувствительную диагностику в изотермических условиях, является эндонуклеаза Cas12a. В комплексе с гидовой РНК (гРНК) Cas12a приобретает способность к распознаванию ДНК-мишени, строго соответствующей последовательности гРНК. Образование комплекса Cas12a-гРНК-ДНК-мишень приводит к активации нуклеазной активности Cas12a по отношению к любым одноцепочечным фрагментам ДНК (ДНК-зондам). Цель данной работы – определить эффективные ДНК-зонды для детекции транс-нуклеазной активности Cas12a и создать на их основе гетерогенную аналитическую систему.

В работе рассмотрены ДНК-зонды, содержащие на одном конце флуоресцеиновую метку для детекции после гидролиза в реакции с активированным Cas12a, а на противоположном – биотиновую для иммобилизации на поверхности микропланшета: 1) одноцепочечные (оц) поли-dT ДНК (10-145 нуклеотидов (нт)), 2) комбинированные зонды, включающие двуцепочечную (дц) ДНК (20–1000 п.о.), ПЭГ-спейсер и поли-dT 15 нт, полученные с помощью ПЦР. Эффективность расщепления дцДНК-зондов имела колоколообразную зависимость от их длины; максимум (50 %) достигался для зонда длиной 160 нт. Сигнал, генерируемый в результате расщепления оцДНК-зондов, возрастал пропорционально их длине; наибольшая эффективность расщепления (70 %) наблюдалась для зонда длиной 145 нт. На основании полученных данных оцДНК-зонды были выбраны как более эффективные. Для оцДНК-зондов было рассмотрено использование различных сигнальных реагентов: антител против флуоресцеина (иммунохроматографическая детекция), конъюгата антимышиных антител с пероксидазой и конъюгата полипероксидазы со стрептавидином (хемилюминесцентная детекция). Длинные оцДНК-зонды (50–145 нт) подходили для выявления активности нуклеазы Cas12a во всех изученных вариантах.

Эффективность использования оцДНК-зонда с длиной 145 нт показана в гетерогенной аналитической системе с Cas12a на примере детекции фрагмента гена нуклеокапсида (N-ген) SARS-CoV-2. Предел обнаружения N-гена при флуоресцентной детекции высвобождаемого зонда составил 0.86 нМ. Для увеличения чувствительности системы, основанной на транс-нуклеазной активности Cas12a, проводили рекомбиназную полимеразную амплификацию (РПА) ДНК-мишени в течение 20 мин при 39 °С с использованием одной пары праймеров. РПА увеличивает количество копий ДНК-мишени благодаря гибридизации праймеров при участии рекомбиназы и удлинения цепи при участии полимеразы. Комбинированная система, включающая последовательно амплификацию ДНК-мишени с помощью РПА, селективное распознавание мишени комплексом с Cas12a-гРНК и детекцию флуоресценции в результате гидролиза ДНК-зонда, закрепленного на поверхности микропланшета, позволила снизить предел обнаружения до ~10 копий на реакцию. Таким образом, сочетание РПА, Cas12a и предложенного оцДНК-зонда обеспечивает высокочувствительную детекцию N-гена SARS-CoV-2. Данный подход может быть использован в тест-системах для детекции различных РНК/ДНК-содержащих патогенов.



**Разработка мягкой лекарственной композиции на основе нанополимера****Власичева В.В., Спатлова Л.В.***Студент, 4 курс специалитета**Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
факультет энергонасыщенных материалов и изделий, Казань, Россия**E-mail: [v.vlasicheva2001@mail.ru](mailto:v.vlasicheva2001@mail.ru)*

Во многих странах мира разработаны лекарственные формы дозированного, непрерывного введения ЛВ в кровотоки через кожный покров, минуя ЖКТ и избегая недостатков инъекционного введения. В трансдермальных терапевтических системах проницаемость, а также высвобождение лекарственного средства происходит за счет полимерных слоев мембраны. Среди полимерных соединений для создания пленок одним из перспективным соединением является наноцеллюлоза, так как имеет хорошую стабильность, большую площадь поверхности, интересные механические и оптические свойства [1]. Кроме того, нет никаких доказательств воспалительных эффектов или цитотоксичности наноцеллюлозы в отношении макрофагов мыши или человека и может быть использована в разработках лекарственных форм [2].

Цель работы: разработать состав трансдермальной композиции на основе наноцеллюлозы и лекарственного вещества.

В качестве лекарственного вещества нами были выбраны антибиотики ацикловир, рокситромицин, тетрациклин, левомецетин. Количество лекарственного вещества вводили в состав пленки согласно терапевтической дозе. Нами были подобраны следующие условия, а именно количество декспантенола, для равномерного распределения лекарственного вещества было подобрано количество диметилсульфоксида (ДМСО), для быстрого высыхания пленки – количество этилового спирта. Нами было найдено оптимальное количество ДМСО в составе пленок, которое составило 0.05 мл на 1 г пленки.

Для того чтобы пленки быстро имели хорошую сухую ровную поверхность нами было принято решение ввести в состав пленки этиловый спирт. Пленки получились устойчивыми, плотными, с растворенным и равномерно распределенным лекарственным веществом. И были изучены на высвобождение действующего вещества в раствор.

Согласно фармацевтической статье ОФС.1.4.1.0016.1 были сделаны образцы пленок с оптимальным составом всех компонентов размером 5 см<sup>2</sup>. Анализ образцов проводили с помощью УФ-спектрофотометрии, для прозрачных бесцветных растворов измерения производили в пределах 190–400 нм, для цветных растворов — в пределах 190–600 нм при концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, раствор сравнения — вода.

Спектр высвобождения лекарственного вещества ацикловир из пленки состава наноцеллюлоза (хлопковая) – ацикловир и лекарственного вещества тетрациклина и левомецетина из пленки соответствует литературным данным. Лекарственное вещество рокситромицин ведет себя по-другому. В спектре высвобождения пленки состава наноцеллюлоза (хлопковая) – декспантенол – рокситромицин отсутствует максимум поглощения, который бы соответствовал рокситромицину (238 нм). Исходя из полученных данных, наноцеллюлоза может быть рекомендована для дальнейших исследований в качестве компонента для создания мягких лекарственных форм.

**Литература**

1. Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Аверьянова Н.В. Получение наноразмерной целлюлозы области ее применения // Вестник Казанского технологического университета, 2014. Т. 17. Вып. 20. С. 58-60.
2. Википедия – свободная энциклопедия [Электронный ресурс]: Наноцеллюлоза. URL: <http://ru.wikichi.ru/wiki/Nanocellulose> (дата обращения: 01.03.2023).





## Микробный синтез наночастиц серебра. Способы увеличения производства и создание препаративных форм на основе биогенного наноматериала

Власова А.Ю.<sup>1,2</sup>, Кочетова Т.А.<sup>1</sup>, Журавлева О.А.<sup>2</sup>

Студент, 1 курс магистратуры

<sup>1</sup>«РТУ МИРЭА», Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс генетических исследований (ГосНИИгенетика), Москва, Россия

E-mail: [a.y.vlasova@yandex.ru](mailto:a.y.vlasova@yandex.ru)

В настоящее время наночастицы металлов используются в промышленности, в различных биологических, фармацевтических и медицинских областях благодаря своим уникальным свойствам [1]. Перспективным является биогенный синтез наночастиц, который осуществляется с использованием биологических субстанций, в частности, микроорганизмов в присутствии ионов металлов. Преимуществом биогенных наночастиц является их биосовместимость и стабильность в водных суспензиях благодаря наличию на их поверхности слоя биополимерных молекул [2].

В настоящей работе биогенные наночастицы серебра (NPsAg) получены с использованием металл-восстанавливающей бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1.

Целью работы является создание технологического подхода для увеличения выхода NPsAg с применением ультразвуковой (УЗ)-обработки бактериальных клеток, содержащих на поверхности NPsAg. Получение препаративных порошкообразных форм NPsAg методом лиофилизации и оценка антимикробной активности наноматериала.

Бактериальный синтез NPsAg проводили методом введения водного раствора  $\text{AgNO}_3$  в культуральную жидкость (КЖ), содержащую клетки *Shewanella*, с последующей инкубацией. Изменение цвета КЖ от желтого до темно-коричневого указывало на образование NPsAg. Клетки осаждали центрифугированием, полученный осадок клеток, содержащий на поверхности NPsAg, обрабатывали в УЗ-гомогенизаторе при частоте 12 Гц. Оптимальным режимом, обеспечивающим наиболее полную экстракцию NPsAg, была трехкратная УЗ-обработка в течение 1 мин с двумя перерывами по 1 мин. Выделение NPsAg из гомогенизата клеток проводили методами центрифугирования, фильтрации и ультрацентрифугирования, получая водные суспензии NPsAg. Эффективность данного метода подтверждает более высокая концентрация полученных из биомассы клеток NPsAg (19 мг/мл) в сравнении с NPsAg, полученными «стандартным» методом (3 мг/мл).

Лиофилизацию водных суспензий NPsAg проводили с использованием лиофильной сушки при минус 54 °С и 0.010 Torr. Для оценки сохранения функциональной антибактериальной активности лиофилизированных NPsAg их суспендировали в воде и проводили оценку бицидности на тест-штаммах микроорганизмов. Показано, что NPsAg после лиофилизации сохраняют антимикробную активность и могут использоваться в качестве действующего вещества в порошкообразных препаратах.

Таким образом, предложенные технологические подходы могут позволить увеличить выход наноматериала и расширить область его применения.

Исследование проведено при поддержке утвержденного Тематического плана НИЦ КИ №35.3.1-вн от 07.10.22.

### Литература

1. Thakkar K.N., Mhatre S.S., Parikh R.Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles // *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 2010. Vol. 6. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>
2. Gahlawat G., Choudhury A.R. A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 12944-12967. doi: 10.1039/C8RA10483B





## Особенности метилирования CpG-сайтов в участках промотора *c-MYC* и в модельных ДНК, содержащих G-квадруплексные структуры

Генатуллина А.И., Лойко А.Г., Громова Е.С.

Студентка, 3 курс специалитета

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

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

Метилирование ДНК играет важную роль в регуляции экспрессии генов эукариот. У млекопитающих метилированию, осуществляемому ДНК-метилтрансферазами (MTазами), подвергаются остатки цитозина в составе CpG-сайтов ДНК. За *de novo* метилирование отвечает MTаза Dnmt3a. Гиперметилирование промоторов генов-супрессоров раковых опухолей и гипометилирование онкогенов приводит к потере контроля над клеточным циклом и развитию онкологических заболеваний. Вблизи CpG-сайтов в промоторных областях генов располагаются гуанин-богатые последовательности, формирующие G-квадруплексы (G4). Данные структуры могут быть причиной нарушения метилирования в промоторных областях генома, но эта гипотеза до сих пор не доказана.

Целью работы стало исследование функционирования каталитического домена MTазы мыши Dnmt3a (Dnmt3a-CD) в присутствии G4. Был использован флуоресцентно-меченный канонический ДНК-дуплекс 58/58, имитирующий фрагмент промотора гена *c-MYC* и полученный на его основе оригинальный ДНК-дуплекс 35/62\_G4, способный формировать в центре параллельную структуру G4 (рис. 1). Конструкция позволила наблюдать за метилированием CpG-сайта, расположенного в участке узнавания эндонуклеазы R.Hin6I, методом защиты от расщепления этим ферментом с последующим анализом продуктов реакции в полиакриламидном геле. Были также рассмотрены модельные ДНК-дуплексы 76/95\_G4 и 32/51\_G4, в которых искусственно варьировали расстояние между метилируемым CpG-сайтом и структурой G4:

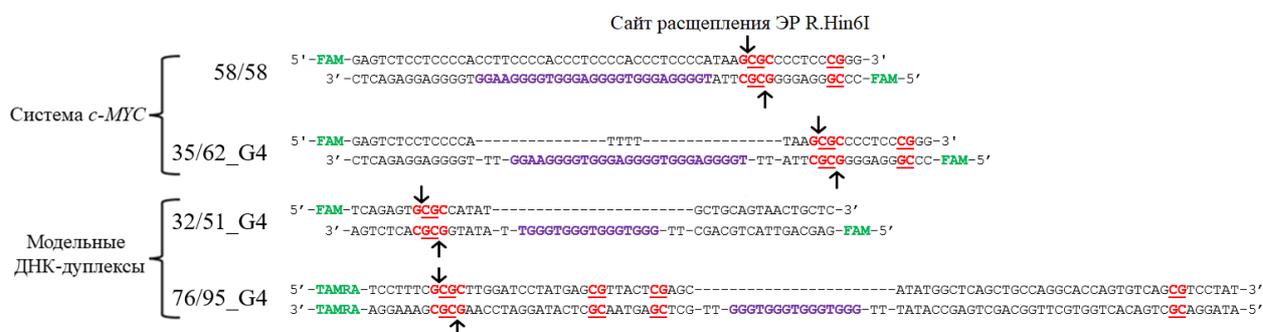


Рис. 1. Участок промотора *c-MYC* и модельные ДНК-дуплексы. Сайты CpG выделены красным и подчеркнуты; флуорофоры TAMRA и FAM обозначены зеленым

При работе с участком промотора *c-MYC* установлено, что образование G4 снижает степень метилирования 35/62\_G4 в 5 раз по сравнению с 58/58. При сравнении функционирования Dnmt3a-CD в 76/95\_G4 и 32/51\_G4 выяснилось, что сближение G4 и метилируемого CpG-сайта приводит к снижению эффективности реакции. Таким образом, формирование G4 влияет на функционирование MTаз, степень этого влияния зависит от расстояния между CpG-сайтом и G4. Снижение метилирующей активности может быть связано со стерическими затруднениями при посадке белка на ДНК-субстрат или с образованием комплекса между Dnmt3a-CD и G4. Формирование G4 в промоторе онкогена *c-MYC* можно рассматривать как одну из причин гипометилирования и, как следствие, гиперэкспрессии белка MYC, что приводит к развитию онкологических заболеваний.

Поддержано грантом РФ №22-24-00368.





## Синтез и характеристика ковалентных конъюгатов наночастиц золота разного диаметра с флуоресцеином

*Горбунова Е.А., Епанчинцева А.В.*

*Аспирант, 1 год обучения*

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
Новосибирск Россия*

*E-mail: [gorbunova-ekaterina@inbox.ru](mailto:gorbunova-ekaterina@inbox.ru)*

Наночастицы золота (НЧЗ) известны в биомедицине как многообещающая основа для создания эффективных систем внутриклеточной доставки лекарственных средств и терапевтических нуклеиновых кислот благодаря своей нетоксичности, химической инертности, а также возможности модификации их поверхности.

Часто для того, чтобы оценить эффективность проникновения флуоресцентно меченных терапевтических молекул в клетки, используется метод проточной цитометрии. Однако известно, что НЧЗ являются тушителем флуоресценции. Нами был предложен способ ковалентного присоединения флуоресцеина в форме флуоресцеин-5-изотиоционата (FITC) к НЧЗ через линкер. Таким образом, поверхность НЧЗ и молекула флуорофора становятся разделенными расстоянием, на котором эффект тушения флуоресценции уже не наблюдается, что позволяет фиксировать сигнал флуоресценции FITC.

В ходе данной работы было получено два типа сферических НЧЗ, конъюгированных с флуорофором FITC, диаметрами  $12.7 \pm 2.0$  нм (НЧЗ-13) и  $8.2 \pm 0.3$  нм (НЧЗ-8). Синтез частиц состоял из четырех стадий: (1) синтез стабилизированных НЧЗ, (2) присоединение к поверхности НЧЗ HS-PEG-COOH (3,2 кДа), (3) активация карбоксильной группы и её взаимодействие с амино-группой  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ , (4) взаимодействие с FITC. Исходные НЧЗ-13 были синтезированы методом цитратного восстановления  $\text{HAuCl}_4$ , а НЧЗ-8 методом роста семян.

Все промежуточные продукты и целевые НЧЗ-13 и НЧЗ-8 были охарактеризованы методами динамического светорассеяния, оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, а также с помощью электрофореза в агарозном геле. Все полученные наночастицы являются монодисперсными и характеризуются отрицательным  $\zeta$ -потенциалом, что говорит о их стабильности.

Эффективность проникновения конъюгатов НЧЗ с флуорофором FITC в клетки анализировали сотрудники лаборатории структурной биологии ИХБФМ СО РАН, добавляя частицы в клеточные культуры рака легкого A549 и NCI-H23 после их облучения холодной плазменной струей (ХПС). Методом проточной цитометрии было показано, что обработка ХПС стимулирует проникновение конъюгатов НЧЗ в клетки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-49-08003.*





## Сравнительная характеристика сериновых пептидаз rSerP38 и SerP69 и их гомолога rSerPH122 у *Tenebrio molitor*. Путь от структуры к функции

Губаева А.С.<sup>1</sup>, Жиганов Н.И.<sup>2</sup>, Терещенкова В.Ф.<sup>1</sup>,  
Акентьев Ф.И.<sup>4</sup>, Филиппова И.Ю.<sup>1</sup>, Эллидина Е.Н.<sup>3</sup>

Студентка, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
биологический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н.  
Белозерского, Москва, Россия

<sup>4</sup>Курчатовский геномный центр, НИЦ "Курчатовский институт" – ГосНИИгенетика,  
Москва, Россия

Email: [anna.gubaeva@chemistry.msu.ru](mailto:anna.gubaeva@chemistry.msu.ru)

Насекомое-вредитель зерновых запасов *Tenebrio molitor* является важным модельным объектом для биохимических исследований. Основную роль в пищеварении у *T. molitor* играют сериновые и цистеиновые пептидазы, что дает возможность для их подробного изучения.

Биоинформатический анализ транскриптома кишечника *T. molitor*, проведенный ранее в нашей лаборатории, позволил выявить высокоэкспрессируемую пептидазу SerP38 (GenBankNCBIID: QRE01764), которая характеризуется неканоническим составом субсайта S1 связывания субстрата Gly-Gly-Asp. Ранее ферменты с таким составом субсайта S1 были выявлены только у беспозвоночных животных. Такой состав субсайта S1 является редким для пептидаз данного семейства и представляет интерес для дальнейшего изучения.

Помимо пептидаз с классической триадой аминокислотных остатков в активном центре у насекомых широко распространены гомологи сериновых пептидаз, которые могут иметь одну или несколько замен в составе активного центра. Они плохо изучены и данных об их функциях и физико-химических свойствах крайне мало, поэтому дальнейшее их изучение заслуживает особого внимания.

Целью работы являлась характеристика свойств рекомбинантной пептидазы rSerP38 *T. molitor*. Для сравнения были выбраны пептидаза SerP69, выделенная ранее и охарактеризованная в литературе как главный пищеварительный химотрипсин, и рекомбинантный гомолог сериновых пептидаз семейства S1 rSerPH122.

Была проведена сравнительная характеристика: (1) активности и стабильности пептидаз в широком диапазоне pH (3.0–11.0); (2) действия на них низкомолекулярных и белковых ингибиторов; (3) субстратной специфичности с использованием набора *p*-нитроанилидных пептидных субстратов. Для rSerP38 определены кинетические параметры гидролиза наиболее эффективных субстратов Suc-AAPF-pNA и Glp-AAF-pNA. Протестировано действие пептидазы на коллаген, что позволит оценить возможные перспективы ее применения.

Анализ совокупности полученных биоинформатических и биохимических данных о SerP38, SerP69 и SerPH122 *T. molitor* свидетельствует о том, что рассматриваемые пептидазы имеют высокий уровень экспрессии мРНК в транскриптом кишечника, обладают химотрипсин-подобной специфичностью и входят в состав пищеварительного комплекса *T. molitor*, играя важную роль на разных этапах его функционирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-24-00553, <https://rscf.ru/project/22-24-00553/>



**Наночастицы ПЛГА для комбинированной терапии рака молочной железы****Гуляев И.А.<sup>1,2</sup>, Сокол М.Б.<sup>1</sup>, Моллаева М.Р.<sup>1</sup>, Клименко М.А.<sup>1,2</sup>,  
Яббаров Н.Г.<sup>1</sup>, Чиркина М.В.<sup>1</sup>, Никольская Е.Д.<sup>1</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
лаборатория количественной онкологии, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет  
химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия**E-mail: [Gulyaev.I.A@yandex.ru](mailto:Gulyaev.I.A@yandex.ru)*

Рак молочной железы — заболевание, лечение которого осложняется высоким риском возникновением множественной лекарственной устойчивости после проведения стандартной неoadъювантной терапии. Для преодоления резистентности, возможно использовать комбинированную терапию и наноразмерные системы доставки лекарственных средств.

В ходе I фазы клинических испытаний Munster и соавт. выяснили, что комбинированное применение доксорубина (DOX) и вориностата (SAHA) является перспективным и безопасным при лечении солидных опухолей [1]. Вориностат — ингибитор гистондеацетилаз (HDACi), эффективный противоопухолевый препарат, одобренный FDA для терапии Т-клеточной лимфомы, который может усиливать цитотоксичность ингибиторов топоизомеразы II антрациклинового ряда, таких как доксорубин [2].

Наночастицы обладают преимуществом селективного накопления и локального высвобождения лекарств в опухолях, что позволяет преодолеть множественную лекарственную устойчивость, а также снизить эффективные дозы, улучшить биодоступность лекарственных средств и минимизировать побочные эффекты [3].

В данном исследовании была проведена разработка технологии получения наночастиц (НЧ) на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПЛГА), содержащих SAHA. Для оптимизации методики получения нанопрепарата применялись схемы поверхностного отклика — планы Бокса-Бенкена. Наночастицы, полученные с использованием оптимизированного метода, обладали диаметром не более 250 нм и дзета-потенциалом не менее –15 мВ. По разработанной технологии были получены НЧ с совместным инкапсулированием DOX и SAHA.

Также был разработан метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для одновременного количественного определения SAHA и DOX, как в виде смеси свободных препаратов, так и инкапсулированных в полимерные НЧ ПЛГА.

Таким образом, были синтезированы НЧ на основе ПЛГА, разработан метод ВЭЖХ для совместного количественного определения DOX и SAHA. Полученные данные являются значимыми и актуальными для разработки НЧ на основе ПЛГА для безопасной и перспективной комбинированной терапии онкологических заболеваний.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-25-00293, <https://rscf.ru/project/22-25-00293/>.*

**Литература**

1. Munster P.N. et al. Phase I trial of vorinostat and doxorubicin in solid tumours: histone deacetylase 2 expression as a predictive marker // Br J Cancer. 2009. Vol. 101, № 7. P. 1044-1050.
2. Tsai S.-C. et al. Histone deacetylase interacts directly with DNA topoisomerase II // Nat Genet. 2000. Vol. 26, № 3. P. 349-353.
3. Tang Y. et al. Targeted multidrug delivery system to overcome chemoresistance in breast cancer // IJN. 2017. Vol. 12. P. 671-681.





## Оценка избирательности цитотоксичности эволюционно новых по дескриптору МСЕ-18 соединений против клеток опухолей легкого и молочной железы

Дагаев Н.Д.<sup>1</sup>, Колчанова А.Ю.<sup>2</sup>

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия

E-mail: [nikolas.dagaev@yandex.ru](mailto:nikolas.dagaev@yandex.ru)

Поиск селективных низкомолекулярных веществ с противоопухолевой активностью в настоящее время является приоритетным направлением поиска препаратов с противоопухолевым потенциалом [1].

В данной работе для сравнения токсичности веществ к раковым и здоровым клеткам были использованы сокультуры клеток опухолевой и неопухолевой этиологии, меченных экспрессией флуоресцентных белков. Были использованы опухолевые клетки (A549 и MCF7), модифицированные добавлением гена белка eGFP, клетки неопухолевого происхождения (VA13, MCF10A) были модифицированы Katushka2S [2]. К клеткам добавлялись соединения с возможной противоопухолевой активностью. После 72-часовой инкубации планшеты анализировались на сканере высокого разрешения. По соотношению сигналов eGFP к Katushka определялась токсичность и селективность соединений.

Была исследована цитотоксичность свыше трех тысяч эволюционно новых по дескриптору МСЕ-18 соединений. Среди ряда обнаруженных избирательно цитотоксичных веществ как наиболее перспективные по селективности можно выделить группу производных 1,1-диоксолиолана (рис. 1).

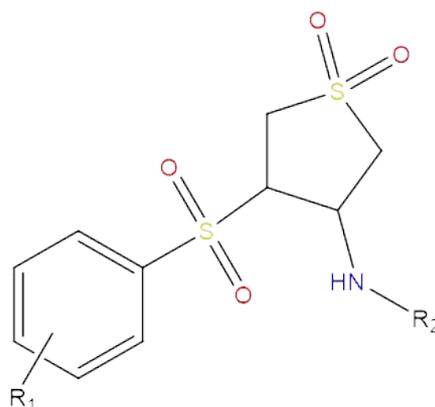


Рис. 1. Структурное ядро наиболее перспективных производных с точки зрения цитотоксичности и селективности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-14-00099

### Литература

1. Jaffee, E. M., Dang, C. V., Agus, D. B., Alexander, B. M., Anderson, K. C., Ashworth, A. et al. Future Cancer Research Priorities in the USA: a Lancet Oncology Commission // Lancet Oncology. 2017. Vol.11. P. 653-706. DOI: 10.1016/S1470-2045(17)30698-8
2. Skvortsov D.A., Kalinina M.A., Zhirkina I.V., Vasilyeva L.A., Ivanenkov Y.A., Sergiev P.V., Dontsova O.A. From Toxicity to Selectivity: Coculture of the Fluorescent Tumor and Non-Tumor Lung Cells and High-Throughput Screening of Anticancer Compounds // Frontiers in Pharmacology. 2021. Vol. 12. 12:713103 P. 1-11. DOI: 10.3389/fphar.2021.713103.





**Цитотоксическая активность L-аспарагиназы *Rhodospirillum rubrum* и её конъюгатов с поликатионами в отношении клеток солидных опухолей**  
**Добрякова Н.В.<sup>1,2</sup>, Жданов Д.Д.<sup>2</sup>, Соколов Н.Н.<sup>2</sup>, Кудряшова Е.В.<sup>1</sup>**

Аспирант 3 г/о

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИБМХ им. В.Н. Ореховича, Москва, Россия

E-mail: [natdobryak@gmail.com](mailto:natdobryak@gmail.com)

L-аспарагиназы (ЕС 3.5.1.1) – это ферменты класса амидогидролаз, которые широко используются для лечения разных типов лейкозов. L-аспарагиназа из мезофильной бактерии *Rhodospirillum rubrum* (RrA) обладает меньшей молекулярной массой, чем у коммерческих L-аспарагиназ *Escherichia coli* и *Erwinia chrysanthemi*, сниженными глутаминазой активностью и иммуногенностью, что делает ее перспективным ферментом для разработки нового противоопухолевого препарата. Для улучшения физико-фармацевтических свойств фермента ранее были получены ковалентные конъюгаты RrA с сополимерами хитозана [1]. Конъюгаты обладали более высокой активностью и стабильностью к действию трипсина, а также повышенной противоопухолевой активностью на клетках хронического миелоидного лейкоза K562.

Целью данной работы было исследовать влияние поликатионов на олигомерный состав RrA, а также способность нативного фермента и его конъюгатов связываться с опухолевыми клетками. В работе использовали конъюгаты, модифицированные следующими поликатионами: ПЭГилованный хитозан 7 кДа (хит-ПЭГ), хитозан-гликоль (хит-глик, 72 кДа), разветвленный ПЭГилованный полиэтиленмин (ПЭИ-ПЭГ, 30 кДа) и спермин (Спм). Методом ВЭЖХ гель-хроматографии было обнаружено, что конъюгаты сдвигают равновесие RrA в сторону тетрамерной формы. Наилучший эффект достигался для конъюгата, сшитого спермином: на хроматограмме присутствовал только пик, соответствующий тетрамерной форме (около 72 кДа). Для нативного фермента преобладал пик характерный для димерной формы. Некоторые из полученных конъюгатов также проявляли цитотоксическую активность против солидных клеток A549 (рак легкого) и SkBr3 (рак молочной железы). Наибольшую активность проявлял конъюгат RrA-ПЭИ-ПЭГ и RrA-хит-глик. Они снижали выживаемость клеток A549 до 52 и 43 %, соответственно (нативная RrA – до 59 %); SkBr3 – до 40 и 44 %, соответственно. Для нативного фермента выживаемость была не ниже 52 %. Данные проточной цитометрии показали, что конъюгаты лучше связываются с клетками A549, по сравнению с нативным ферментом. Спустя 3 часа инкубации меченого FITC конъюгата RrA-ПЭИ-ПЭГ с клетками показало более 95 % FITC-положительных клеток. Вероятно, положительный заряд сополимера ПЭИ-ПЭГ обеспечивает лучшее связывание с отрицательно заряженной мембраной опухолевых клеток.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021-2030 годы) (№ 122022800499-5).*

*Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 и Jasco J-815 CD Spectrometer) по программе развития МГУ.*

#### Литература

1. Dobryakova N. V., Zhdanov D.D., Sokolov N.N., Aleksandrova S.S., Pokrovskaya M. V., Kudryashova E. V. Improvement of Biocatalytic Properties and Cytotoxic Activity of L-Asparaginase from *Rhodospirillum rubrum* by Conjugation with Chitosan-Based Cationic Polyelectrolytes // *Pharmaceuticals*. 2022. Vol. 15, № 4. P. 406.





**Высокоэффективные (био)сенсоры на основе электродов,  
объединенных слоем оксида графена, для неинвазивной экспресс-детекции  
метаболитов в выдыхаемом аэрозоле**

**Дубов Л.А.<sup>1</sup>, Комкова М.А.<sup>2</sup>, Карякин А.А.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: [ioniquz@gmail.com](mailto:ioniquz@gmail.com)*

Неинвазивные методы диагностики и мониторинга являются перспективным направлением современной медицины. Одним из важнейших объектов неинвазивной диагностики является конденсат выдыхаемого воздуха (КВВ), который содержит в качестве биомаркеров  $H_2O_2$ , лактат и глюкозу, по концентрации которых можно проследить наличие или тяжесть различных заболеваний. В клинической диагностике при отборе КВВ используются громоздкие установки, которые разбавляют выдыхаемый аэрозоль охлажденным до  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  водяным паром. Целью данной работы является разработка (био)сенсорной системы анализа аэрозоля в момент выдоха без дополнительного охлаждения.

В качестве основы разрабатываемой системы использованы электрохимические (био)сенсоры на основе берлинской лазури (БЛ) как наиболее селективные и чувствительные в своем классе [1]. С целью обеспечения проводимости второго рода между электродами в среде выдыхаемого аэрозоля планарную структуру, состоящую из рабочего электрода на основе БЛ и хлоридсеребряного электрода сравнения (ХЭС), покрывали слоем твердого электролита или ионной жидкости, а затем мембраной на основе оксида графена (ОГ). В условиях влажного воздуха ОГ обеспечивает улавливание и аккумуляцию аэрозоля за счет эффекта капиллярной конденсации. Разработанная сенсорная система функционирует в режиме гальванической ячейки, где в качестве аналитического сигнала выступает изменение стационарного тока короткого замыкания электрода на основе БЛ с ХЭС [2].

Изменяя состав твердого электролита или ионной жидкости, наносимых на БЛ, можно варьировать диапазон детектируемых значений и предел обнаружения  $H_2O_2$  в формирующем аэрозоле растворе (до 0.05 мкМ), а также время отклика. Так, с помощью сенсора на основе КФ и ОГ линейный диапазон детектирования составляет от 0.2 мкМ до 25 мкМ что охватывает диапазон физиологических содержаний  $H_2O_2$  в выдыхаемом аэрозоле. Показано, что использование покрытия на основе ОГ позволяет понизить предел обнаружения на 3 порядка величины, по сравнению с идентичной системой без ОГ, а время отклика занимает до 15 с.

Подход был адаптирован для биосенсоров на основе БЛ и лактатоксидазы, иммобилизованной в полимерной матрице силоксана. При этом ферменты были иммобилизованы в матрице на поверхности БЛ. Показано, что значения токовых откликов сенсорной системы на лактат в аэрозоле коррелируют с его содержанием в сконденсированном аэрозоле, определяемым независимым референтным методом. Установлено, что концентрация лактата в аэрозоле более чем на порядок величины превосходят концентрации  $H_2O_2$ , поэтому биосенсорная система может с достаточной точностью определять этот биомаркер гипоксии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 19-13-00131.*

#### **Литература**

1. Karyakin A.A. Advances of Prussian Blue and its analogues in (bio)sensors // Curr. Opin. Electrochem. 2017. P. 5.
2. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation // Anal. Chem. 2017. Vol. 89. P. 6290-6294.





**3D биопечатные гидрогели для применений  
в регенерации тканей гиалинового хряща**  
**Егорова В.В.<sup>1</sup>, Лаврентьева М.П.<sup>1</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>,  
Рябченко Е.О.<sup>1</sup>, Косьмин В.Л.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет ИТМО,  
Химическо-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт цитологии российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [egorova@scamt-itmo.ru](mailto:egorova@scamt-itmo.ru)*

Одной из перспективных мишеней для 3D биопечати в контексте регенеративной медицины является восстановление гиалинового хряща *in vivo*. Спонтанная регенерация поврежденной хрящевой ткани осложнена недостатком кровоснабжения, а также высокой плотностью внеклеточного матрикса (ВКМ) по отношению к клеточной популяции, а также затрудненной передачи сигналов [1]. Часто регенерация хрящей *in vivo* без хирургического вмешательства осложняется факторами дисбаланса процессов катаболизма и анаболизма, возраста, генетики или ожирения. Задача восстановления поврежденного гиалинового хряща не решена в полной мере по сей день.

3D биопечать и клеточная инженерия являются многообещающими подходами в решении данных проблем [2], обеспечивая равномерное заселение имплантов клетками, контролируемые и автоматизированные условия, стерильность процесса, а также адаптивную архитектуру имплантов и модуляцию их механических свойств [3]. Цель исследования состоит в разработке клеточного гидрогелевого импланта с использованием подхода 3D-биопечати для регенерации гиалинового хряща.

Была разработана серия гидрогелевых композиций - биомиметических платформ, обеспечивающих прикрепление клеток, активируя их рост и пролиферацию. Принцип сшивки гидрогелей основан на реакции Шиффа между аминогруппами желатина и коллагена с альдегидными группами модифицированных биополимеров. Композиции демонстрировали золь-гель переход и pH-специфичность, зависящие от температурного режима и массового соотношения компонентов – биомиметика и агента сшивки.

Реологические исследования показали, что характеристика компрессионного модуля Юнга (9.91...809.8 Па) зависит от соотношения компонентов и степени сшивки желатиновых и коллагеновых нитей. Кроме того, все исследуемые композиции демонстрируют тиксотропные свойства, являясь псевдопластичными жидкостями с ярко выраженным пределом текучести (2.24...62.38 Па), который соответствует минимальному давлению, необходимому для текучести вязкоэластичной жидкости при печати.

В полученные гидрогели были включены клетки линии фибробластов DF-2 в количестве 4 млн клеток на 1 мл гидрогеля. Полученными биочернилами методом гель-экструзионной 3D печати были сконструированы импланты. Жизнеспособность клеток после инкубирования имплантов была оценена методом Live/Dead флюоресцентной микроскопии гистологических срезов, и составила более 75 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект №075-15-2019-1896). Донорная культура клеток была предоставлена Институтом цитологии Российской академии наук.*

#### **Литература**

1. Li M., Yin H., Yan Z., Li H., Wu J. The immune microenvironment in cartilage injury and repair // *Acta Biomaterialia*. 2022. Vol. 140. P. 23-42.
2. Prince, E., Kumacheva, E. Design and applications of man-made biomimetic fibrillar hydrogels // *Nature Reviews Materials*. 2019. Vol. 4. P. 99–115.
3. Sun B. The mechanics of fibrillar collagen extracellular matrix // *Cell Reports Physical Science*. 2021. Vol. 2. P. 2666-3864.





## Получение и свойства комплексных полимер-ферментных систем на основе стимул-чувствительных микрогелей

**Ефремова О.В.**

*Студентка, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [EfremovaO99@yandex.ru](mailto:EfremovaO99@yandex.ru)*

Иммобилизованные в полимерных матрицах ферменты активно используются в биотехнологическом производстве различных тонкодисперсных химикатов, в биосенсорных технологиях, а также находят свое широкое применение в качестве пищевых добавок, щадящих моющих средств и т.д. Среди полимеров, используемых в качестве матриц для иммобилизации ферментов, особый интерес представляют термочувствительные микрогели на основе поли-*N*-изопропилакриламида, способные существенно и обратимо изменять свои свойства и характеристики (например, размер, набухание, размер ячеек) при изменении температуры. В случае, когда микрогели на основе поли-*N*-изопропилакриламида дополнительно содержат сомономерные ионогенные звенья, они становятся чувствительны не только к воздействию температуры, но и к изменениям рН окружающего водного раствора. Таким образом, подобные микрогели демонстрируют ярко выраженную рН-зависимую температурную чувствительность. Кроме того, такие сополимерные микрогели могут обратимо связывать значительные количества противоположно заряженных высоко- и/или низкомолекулярных объектов (в том числе и биологически значимых, например, ферментов).

В данной работе продемонстрировано применение катионного сополимерного поли(*N*-изопропилакриламид-*co*-*N*-3-аминопропилметакриламид) микрогеля, для конструирования полимер-ферментных систем с регулируемой ферментативной активностью. Такие системы позволяют контролировать активность иммобилизованного фермента в многократно повторяющихся циклах «нагревание-охлаждение», которые обратимо переводят микрогелевую матрицу из набухшего состояния в сжатое. В частности, нами показана возможность рН-зависимой температурной регуляции активности глюкозооксидазы, включенной путем электростатической иммобилизации в микрогелевую пленку, нанесенную на поверхность графитового электрода. Ферментативные отклики измеряли методом амперометрии, регистрируя ток электроокисления пероксида водорода (одного из продуктов ферментативной реакции) в ответ на введение в систему глюкозы (субстрата). Обнаружено, что при превышении некоторой температуры ферментативные отклики глюкозооксидазы уменьшаются, а при последующем ее понижении они восстанавливаются. Подобное поведение иммобилизованной глюкозооксидазы можно объяснить обратимым сжатием-набуханием микрогелевой матрицы под действием температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект РНФ № 22-24-00424).*



## Разработка методики определения анилинопиримидинов методом поляризационного флуоресцентного анализа

**Жердев Д.О.**

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [dmitryzher@yandex.ru](mailto:dmitryzher@yandex.ru)*

Анилинопиримидины являются классом пестицидов, применяющиеся в борьбе с заболеваниями преимущественно плодовых культур, которые вызваны фитопатогенными грибами. Данные фунгициды ингибируют синтез метионина у грибов, предотвращая их возможность для роста [1]. Необходимость применения данных препаратов возникла в ответ на появление резистентности некоторых возбудителей к бензимидазолам и дикарбоксимидам.

Анилинопиримидины могут накапливаться во фруктах и ягодах, в высоких концентрациях токсичны для человека, поэтому требуются эффективные способы определения данных соединений. Одним из таких методов является поляризационно-флуоресцентный анализ (ПФА), достоинствами которого являются достаточно высокая чувствительность, хорошая воспроизводимость, отсутствие длительной пробоподготовки и низкая себестоимость [2].

Данная работа посвящена разработке и оптимизации методики определения анилинопиримидинов методом ПФА. В качестве анализируемых соединений были выбраны три самых распространенных препарата данного класса: пириметанил, мепанипирим и ципродинил (Рис. 1). Были синтезированы трейсеры с флуоресцентными метками и подобраны наиболее подходящие пары реагентов.

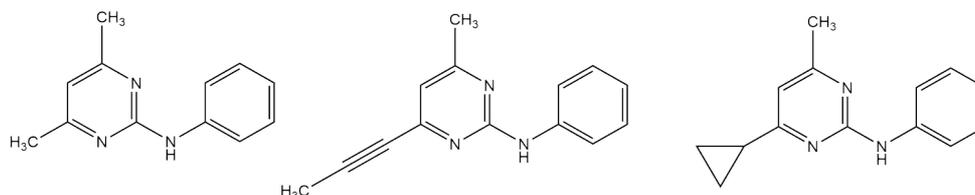


Рис. 2. Структурные формулы пириметанила, мепанипирима и ципродинила

Было показано, что методика обеспечивает высокочувствительную детекцию. Рассчитаны такие характеристики как предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций. Для мепанипирима и пириметанила предел обнаружения составил 15 мкг/л, а для ципродинила 50 мкг/л.

Таким образом, разработанная методика ПФА на анилинопиримидиновые пестициды показала свою возможность применения для определения данных соединений.

### Литература

1. Waechter F., Weber E., Hertner T., and May-Hertl U. Cyprodinil: a fungicide of the anilinopyrimidine class // Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (third edition). 2010. P. 1903–1913.
2. Zhang H., Yang S., De Ruyck K., Beloglazova N., Eremin S. A., De Saeger S., Wang Z. Fluorescence polarization assays for chemical contaminants in food and environmental analyses // Trends in Anal. Chem. 2019. Vol. 114. P. 293-313



## Роль ДННА2-домена в механизме регуляции нуклеотид-регулируемых пирофосфатаз

Замахов И.М.

Студент 6 курса специалитета

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [izmozi1999@gmail.com](mailto:izmozi1999@gmail.com)

Нуклеотид-связывающие CBS-домены (названные по белку cystathionine  $\beta$ -synthase) являются универсальными функциональными регуляторами, найденными во многих белках, в том числе в участвующих в патогенезе наследственных заболеваний. CBS-домены имеют высокое сродство к производным аденозина и опосредуют аллостерическую регуляцию активности ферментов и транспортных белков. Молекулярный механизм регуляции не установлен, поскольку сложная многодоменная структура и характерная конформационная подвижность большинства CBS-содержащих белков затрудняет получение структурной информации.

CBS-пирофосфатаза осуществляет гидролиз пирофосфата – побочного продукта большинства биосинтетических реакций [1] и состоит из двух каталитических доменов – ДНН и ДННА2, и регуляторной части, образованной функциональной парой CBS-доменов и DRTGG-доменом. Активный центр белка расположен на границе каталитических доменов. Связывание AMP и ADP в регуляторной части ингибирует фермент, а связывание ATP и  $Ar_nA$  ( $n = 3-6$ ) напротив активирует его. Разнообразие путей регуляции, относительно широкая эффекторная специфичность и налаженная методика выделения CBS-пирофосфатаз – делает их удобным модельным объектом для установления и дальнейшего изучения механизма регуляции CBS-содержащих белков.

Ранее было показано, что CBS-пирофосфатазы являются гомотетрамерами со сложными межсубъединичными контактами регуляторных и каталитических частей [2]. Из двух структур регуляторных частей в комплексе с активатором ( $Ar_4A$ ) или ингибитором (AMP) дополнительно известно о значимой конформационной подвижности CBS2-доменов. Также известно, что активность белка опосредуется движением ДННА2-домена в ходе каталитического цикла. На данных основаниях была предложена гипотеза, согласно которой, связывание CBS-доменами эффекторов формирует регуляторный сигнал, финальным акцептором которого выступает ДННА2-домен – чья значимая для активности подвижность модулируется в процессе регуляции конформационными перестройками тетрамера. Целью данной работы являлось установление роли ДННА2-домена в механизме регуляции CBS-пирофосфатаз.

В ходе работы была получена мутантная форма CBS-пирофосфатазы из *Desulfitobacterium hafniense* с делецией ДННА2-домена. Для неё было показано отсутствие активности с сохранением гомотетрамерной организации. Методом изотермического калориметрического титрования было выявлено влияние делеции на связывание активатора ( $Ar_4A$ ), а методом флуоресцентной спектроскопии на связывание флуоресцентного аналога ингибитора (Mant-AMP). Методом ThermoFluor было показано влияние делеции на термостабильность белка. С помощью методов моделирования (в Modeller и AlphaFold2) были предложены структурные объяснения.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-74-00031.

### Литература

1. Baykov A.A., Anashkin V.A., Salminen A., Lahti R. Inorganic pyrophosphatases of Family II: two decades after their discovery // FEBS Letters. 2017. Vol. 591. 20. P. 3225-3234.
2. Anashkin V.A., Salminen A., Orlov V.N., Lahti R., Baykov A.A. The tetrameric structure of nucleotide-regulated pyrophosphatase and its modulation by deletion mutagenesis and ligand binding // Arch. Biochem. Biophys. 2020. Vol. 692. 108537. P. 1-10.





## Липофильные пуриновые нуклеозиды — перспективные ингибиторы тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 — фермента системы репарации ДНК

Зенченко А.А.

Аспирант, 4 год обучения

Институт молекулярной биологии имени В. А. Энгельгардта Российской академии наук (ИМБ РАН), Москва, Россия

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

Фермент системы репарации ДНК тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (Tdp1) является одной из возможных причин лекарственной устойчивости раковых клеток, и относится к числу перспективных мишеней при проведении противоопухолевой терапии, основанной на применении ингибиторов фермента топоизомеразы 1 (Top1) [1]. Ингибирование Tdp1 может значительно усилить терапевтический эффект традиционных препаратов-ингибиторов Top1, поэтому разработка новых эффективных ингибиторов Tdp1 является актуальной задачей для медицинской химии с целью увеличения эффективности проведения противоопухолевой терапии. Важную роль в процессе связывания Tdp1 с комплексом Top1-ДНК играют гидрофобные взаимодействия, поэтому нуклеозидные аналоги, содержащие в своей структуре гидрофобные фрагменты, являются перспективными ингибиторами Tdp1 [2].

Мы показали, что для проявления высокой ингибиторной активности в отношении Tdp1 необходимо наличие липофильных остатков бензойной кислоты, в составе углеводного фрагмента нуклеозида. Повышение липофильности соединений путем увеличения количества введённых бензоильных групп приводило к значительному усилению ингибиторного эффекта нуклеозидов в отношении Tdp1 [1].

В ходе трёхстадийного синтеза были синтезированы новые производные пуриновых нуклеозидов, содержащие различные липофильные заместители в составе как гетероциклического основания, так и углеводного фрагмента, которые демонстрировали высокие показатели ингибиторной активности в отношении Tdp1 ( $IC_{50} = 0.13-1.00$  мкМ). Нами было показано, что ключевую роль в проявлении ингибиторной активности нуклеозидов в отношении Tdp1 оказывает наличие остатка 2',3',5'-три-*O*-бензоил- $\beta$ -D-пентафуранозы, однако дальнейшее варьирование различных гидрофобных заместителей в  $N^6$ -положении в ряде случаев приводило к ещё большему усилению ингибиторного эффекта [3]. С другой стороны, альтернативой наличию три-*O*-бензоильного фрагмента в составе рибофуранозы и дополнительного заместителя в 6-положении пуринового гетероцикла является введение двух объемных липофильных тритильных групп в 5'-положение углеводного фрагмента и  $N^6$ -положение аденина, что также приводит к высокой ингибиторной активности в отношении Tdp1 [3].

В результате, полученные липофильные производные пуриновых нуклеозидов эффективно ингибировали фермент репарации ДНК Tdp1 в субмикромольных концентрациях. Данные соединения в дальнейшем могут рассматриваться в качестве перспективных кандидатов для создания на их основе новых прототипов лекарственных средств, используемых в комбинированной терапии опухолей.

### Литература

1. Дреничев М.С., Иванов Г.А., Ословский В.Е., Курочкин Н.Н., Зенченко А.А., Михайлов С.Н., Дырхеева Н.С., Захаренко А.Л., Лаврик О.И. Средство для ингибирования фермента тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 человека на основе производных пентафуранозилнуклеозидов: Патент РФ №2748103. Оpubл. 19.05.21. Бюл. 14.
2. Речкунова Н. И., Лебедева Н. А., Лаврик О. И. Тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1-новый участник репарации апуриновых/апиримидиновых сайтов в ДНК // Биоорганическая химия. 2015. Т. 41. № 5. С. 531–538.
3. Зенченко А.А. Синтез и биологическая активность цитокининовых нуклеозидов. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Москва 2022.





**Комбинированные цитостатические препараты, усиленные терпеноидами, в составе молекулярных контейнеров для преодоления множественной лекарственной устойчивости**

*Злотников И.Д., Добрякова Н.В., Кудряшова Е.В.*

*Студент, 3 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [izlotnikov2003@yandex.ru](mailto:izlotnikov2003@yandex.ru)*

В мире остро обозначена проблема онкологических заболеваний: высокая смертность от рака и вероятность рецидивов, а также множественная лекарственная устойчивость, обуславливающая неэффективность, казалось бы, сильных противоопухолевых препаратов. В настоящей работе предложены комбинированные формуляции: цитостатик + усилитель (эвгенол, апиол, ментол, сафрол — ингибируют эффлюкс и увеличивают проницаемость мембраны клеток) в составе молекулярных контейнеров (циклодекстрины или полимерные мицеллы) для защиты лекарства от деструкции и повышения биодоступности. По данным УФ-видимой спектроскопии доксорубин, паклитаксел, цисплатин, а также эвгенол и его аналоги (аллилбензолы и терпеноиды — усилители) образуют комплексы включения с метил- $\beta$ -циклодекстрином (МЦД) с константами диссоциации  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  М и эффективностью загрузки более 85 %. Эвгенол и апиол в миллимолярных концентрациях обладают противоопухолевым действием: менее 10 % выживаемость клеток карциномы рака лёгкого А549 по данным МТТ теста. Эти же вещества в микромолярных концентрациях являются синергистами цитостатиков: паклитаксел в концентрации 100 нМ ингибирует рост клеток А549 на 25 %, в то время как добавление эвгенола увеличивает эффект до 90 %, IC<sub>50</sub> паклитаксела снижается на 2 порядка, IC<sub>50</sub> цисплатина и доксорубина снижен на 1 порядок за счёт адьювантов. При этом эвгенол и апиол оказывают защитное действие на здоровые клетки: на модели НЕК293Т клеточная выживаемость увеличена с 10–15 до 70–80 % при добавлении к цитостатику адьювантов.

Предложена новая методика слежения за изменениями в структуре и морфологии клеток и лекарства методом ИК спектроскопии Фурье. В ИК спектрах клеток А549 при инкубировании при 37 °С с доксорубином увеличивается интенсивность пиков 2850–2950 см<sup>-1</sup>, что соответствует разрыхлению мембраны из-за проникновения доксорубина; увеличивается интенсивность амида I (1630 см<sup>-1</sup>), при 1640 см<sup>-1</sup>, что указывает на участие поверхностных и трансмембранных белков в связывании доксорубина; изменение пика при 1086 см<sup>-1</sup> указывает на проникновение цитостатика в клетки. Без эвгенола изменения в ИК спектре клеток А549 незначительны, а после добавления эвгенола спектр ИК начинает резко меняться: уменьшение интенсивности пика на 1630 см<sup>-1</sup> указывает на проникновение доксорубина в клетки; увеличение интенсивности пика на 1505–1515 см<sup>-1</sup> указывает на взаимодействие эвгенола с клеточной мембраной и транспортными белками (ингибирование эффлюкса); увеличение интенсивности пиков в области 1240–1280 см<sup>-1</sup> указывает на интеркаляцию ДНК доксорубином внутри А549.

По данным ИК спектроскопии и конфокальной микроскопии эвгенол уменьшает накопление цитостатика в здоровых клетках НЕК293Т, при этом увеличивая накопление в раковых клетках А549. Таким образом, значительно увеличена эффективность и селективность доксорубина, цисплатина и паклитаксела, что перспективно в аспектах преодоления множественной лекарственной устойчивости и создания малотоксичных препаратов.

*Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 22-24-00604. Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-спектрометр Bruker Tensor 27 и АСМ-микроскоп Jasco J-815 CD-спектрометр NTEGRA II) программы развития Московского государственного университета.*





## Применение аптамеров к EGFR для таргетной доставки доксорубина в клетки глиобластомы

Иванов Б.М.<sup>1</sup>, Антипова О.М.<sup>1</sup>, Самойленкова Н.С.<sup>2</sup>, Павлова Г.В.<sup>2,3</sup>, Копылов А.М.<sup>1</sup>

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный медицинский исследовательский центр нейрохирургии имени академика Н.Н. Бурденко, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт Высшей Нервной Деятельности и Нейрофизиологии РАН, Москва, Россия

E-mail: [ivanovb661@yandex.ru](mailto:ivanovb661@yandex.ru)

Рецептор эпидермального фактора роста (EGFR) – основной молекулярный маркер глиобластомы (ГБ), злокачественной опухоли головного мозга [1]. Доксорубин (ДОКС) применяют для химиотерапии, он связывается с двухцепочечной ДНК (дцДНК), блокирует топоизомеразу II и препятствует репарации ДНК, что приводит к гибели клеток. Действие ДОКСа не специфично, он проявляет высокую токсичность для здоровых клеток. Возможным решением этой проблемы является нацеливание ДОКСа на клетки ГБ с помощью таргетирующего агента, например аптамера. Аптамеры – олигонуклеотиды, которые с высокой эффективностью и специфичностью узнают мишень. В настоящей работе использовали ДНК аптамер к EGFR GR20 [2].

Аптамер с дополнительной нуклеотидной последовательностью гибридовали с комплементом (GR20hh), получившийся двуцепочечный “хвост” аптамера использовали для нековалентного связывания ДОКСа. Эффективность интеркаляции ДОКСа в GR20hh определяли с помощью флуоресцентного титрования.

Цитотоксичность по отношению к клеткам фибробластов и к опухолевым клеткам ГБ пациентов оценивали с помощью клеточного анализатора xCelligence (Рис. 1).

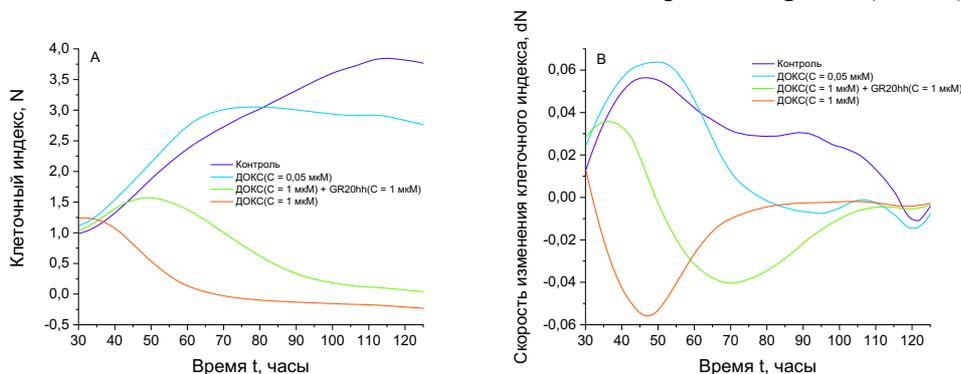


Рис. 1. А Изменение клеточного индекса после добавления свободного ДОКСа, связанного ДОКСа и ДОКСа в остаточной концентрации;

### В Первая производная клеточного индекса

Аптамер с “хвостом” эффективно связывает ДОКС. Показано, что доставка ДОКСа к опухолевым клеткам в составе нековалентного комплекса аптамера GR20h эффективна. Наблюдаемый эффект на клетках обусловлен интеркалированным в GR20hh ДОКСом, а не остаточным свободным ДОКСом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению №075-15-2020-809 (вн. номер 13.1902.21.0030).

### Литература

1. Yang K., Wu Z., Zhang H., Zhang N., Wu W., Wang Z., Dai Z., Zhang X., Zhang L., Peng Y. Glioma targeted therapy: insight into future of molecular approaches // Molecular Cancer. 2022. Vol. 21. № 1. P. 1-32.
2. Zavyalova E., Turashev A., Novoseltseva A., Legatova V., Antipova O., Savchenko E., Balk S., Golovin A., Pavlova G., Kopylov A. Pyrene-modified DNA aptamers with high affinity to wild-type EGFR and EGFRvIII //nucleic acid therapeutics. 2020. Vol. 30. № 3. P. 175-187.



**Применение наночастиц ферритов цинка и марганца****для визуализации биомолекул в клетке****Иванова Е.Е.<sup>1</sup>, Иванова А.В.<sup>1,2</sup>, Абакумов М.А.<sup>1,2</sup>***Студент, 1 курс магистратуры*<sup>1</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», лаборатория «Биомедицинские наноматериалы», Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, отдел медицинских нанобиотехнологий, Москва, Россия**E-mail: [m1803014@edu.misis.ru](mailto:m1803014@edu.misis.ru)*

Иммуномечение с использованием наночастиц золота (ЗНЧ) является широко используемым методом окрашивания в электронной микроскопии. Данный метод является эквивалентом метода непрямого иммуофлуоресцентного анализа. Иммуномечение с использованием системы «Immunogold», представляющей собой золотые наночастицы конъюгированные чаще всего с вторичными антителами, позволило локализовать различные внутриклеточные структуры при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Существенным недостатком использования ЗНЧ в качестве высокоспецифичных зондов является невозможность их применения для более чем двух сайтов связывания одновременно ввиду того, что единственным отличием будет размерный фактор. В нашей работе мы предлагаем заменить ЗНЧ в составе высокоспецифичных зондов на наночастицы сложных оксидов железа. Таким образом, использование ПЭМ в совокупности с энергодисперсионным рентгеновским анализом облегчит задачу распознавания сайтов связывания и позволит одновременно детектировать несколько мишеней путем составления карты распределения элементов. Благодаря полученной карте можно будет сделать вывод о распределении высокоспецифичных зондов на различных сайтах связывания.

Наночастицы (НЧ) ферритов цинка и марганца были получены методом термического разложения в дибензиловом эфире. Методом ПЭМ определен размер магнитного ядра, равный  $7.2 \pm 2.0$  и  $8.1 \pm 2.2$  нм для  $MnFe_2O_4$  и  $ZnFe_2O_4$  соответственно. Размеры единичных кристаллитов, рассчитанные методом рентгеноструктурного анализа, для  $MnFe_2O_4$  ( $6.2 \pm 0.2$  нм) и  $ZnFe_2O_4$  ( $6.4 \pm 0.2$  нм) сопоставимы с размерами магнитных ядер, полученными методом ПЭМ, что говорит об одноименности синтезированных НЧ. Была произведена ковалентная модификация поверхности наночастиц молекулами 3,4-дигидроксофенилуксусной кислоты (ДОПАК) и дальнейшая функционализация поверхности молекулами поли(этилен гликоль)2-аминоэтиловым эфиром уксусной кислоты (ПЭГ). Получены ИК-спектры НЧ на каждой стадии синтеза, таким образом было подтверждено успешное связывание молекул ДОПАК и ПЭГ между собой и с поверхностью НЧ. Было проведено исследование временной стабильности НЧ-ДОПАК-ПЭГ в трех водно-солевых буферах, по результатам которого было принято решение о дальнейшем проведении экспериментов в натрий-фосфатном буфере (PBS). На следующем этапе была проведена конъюгация НЧ с флуоресцентно мечеными моноклональными антителами (МАТ) по карбодиимидному методу. Наличие антител в конъюгате определяли методом непрямого иммуоцитохимического анализа. В качестве первичных МАТ использовались антитела к белку микротрубочек  $\alpha$ -тубулина. В качестве вторичных видоспецифичных антител были выбраны антитела с флуоресцентным красителем Alexa488, входящие в состав нашего высокоспецифичного зонда на основе НЧ. Показано успешное связывание полученных нанозондов с белком микротрубочек ( $\alpha$ -тубулин) методом конфокальной микроскопии. Показана высокая временная стабильность полученных высокоспецифичных зондов в PBS.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-13-00438.*





**Выделение и характеристика двух новых пептидных антибактериальных соединений из культуральных жидкостей штаммов *Streptomyces sp.* 44182 и 37078**  
**Каракчиева А.О.<sup>1</sup>, Волынкина И.А.<sup>1,2</sup>, Никандрова А.А.<sup>2</sup>**

Студент, 3 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр наук о жизни Сколковского института науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: [karakchievaa21@gmail.com](mailto:karakchievaa21@gmail.com)

Возникновение и быстрое развитие резистентности микроорганизмов к антибактериальным препаратам является одной из важнейших проблем современной науки и медицины [1]. Одним из возможных решений служит поиск новых антибактериальных соединений, которые, как известно, могут быть выделены из почвенных бактерий-продуцентов [2].

Ранее нами был разработан и оптимизирован метод скрининга, выделения и идентификации потенциально новых антибиотиков в ходе проекта гражданской науки [3]. Данный подход был успешно применен на практике, выявив два штамма актиномицетов, *Streptomyces sp.* 44182 и 37078, продуцирующих биоактивные соединения пептидного строения, не описанные ранее в литературе. Для выделения чистого препарата активного вещества культуральные жидкости были подвергнуты твердофазной экстракции на сорбенте LPS-500-H, с последующим хроматографическим разделением методом ОФ-ВЭЖХ и проверкой собранных фракций на предмет антибиотической активности с помощью репортерной системы. Поскольку разделение таких биологических смесей часто затруднено из-за большого числа примесей сходной химической природы, для каждого анализируемого вещества условия ВЭЖХ неоднократно уточнялись с целью определения точной локализации активного компонента. Затем активные чистые фракции были проанализированы с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) как в режиме положительной, так и отрицательной ионизации с фрагментацией трех наиболее встречаемых ионов.

Таким образом было обнаружено, что два штамма *Streptomyces sp.* 44182 и 37078 продуцируют биологически активные соединения со сходными спектрами фрагментации и точными массами: 2154.736 Да и 2168.763 Да, соответственно. Поиск по базам данных химических веществ не дал совпадений по этим соединениям. Разница в массе в 14.027 Да указывает на отличие этих молекул лишь на гомологическую разницу  $\text{CH}_2$ . Дополнительный масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF однозначно подтвердил пептидную природу новых соединений и позволил выявить их принадлежность к классу лассопептидных антибиотиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075–15-2021-1085).

#### Литература

1. Frieri M., Kumar K., Boutin A. Antibiotic resistance // J. Infect. Public Health. 2017. Vol. 10. P. 369-378.
2. De Simeis D., Serra S. A Never-Ending Source of Bioactive Compounds—An Overview on Antibiotics Production // Actinomycetes. 2021. Vol. 10. P. 483.
3. Volynkina I.A., Zakalyukina Y.V., Alferova V.A., Belik A.R., Yagoda D.K., Nikandrova A.A., Buyuklyan Y.A., Udalov A.V., Golovin E.V., Kryakvin M.A., et al. Mechanism-Based Approach to New Antibiotic Producers Screening among Actinomycetes in the Course of the Citizen Science Project // Antibiotics. 2022. Vol. 11. P. 1198.





## Разработка конъюгата модифицированного анти-ВИЧ-нуклеозида и производного 1,3-дикапроноилглицерина

*Карпова Ю.С., Шастина Н.С.*

*Студентка, 1 курс магистратуры*

*ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова), Москва, Россия*

*E-mail: [yuliakarpovabon@gmail.com](mailto:yuliakarpovabon@gmail.com)*

С момента выявления первого ВИЧ-инфицированного россиянина в 1987 году до 31 декабря 2021 года общее число случаев ВИЧ-инфекции среди граждан РФ, по предварительным данным, достигло 1562570 человек [1]. Общее число россиян, живущих с ВИЧ, продолжает расти, все чаще затрагивая наиболее активную категорию населения – трудоспособных лиц. При этом по разным причинам охват лечением с высокоэффективной антиретровирусной терапией и достижение неопределяемой вирусной нагрузки в 2021 г. составляет не более половины россиян с диагнозом ВИЧ-инфекция.

На данный момент АРТ является наиболее эффективным методом лечения пациентов с ВИЧ-инфекцией, однако ей сопутствует ряд недостатков: низкая биодоступность, незначительная способность к трансмембранному транспорту, формирование резистентности, высокая токсичность. Снизить отрицательное воздействие призван пролекарственный подход к биоимитации путем трансформации терапевтического препарата активных анти-ВИЧ нуклеозидов веществами липидной природы [2].

Целью данной работы является разработка липидмодифицированного нуклеозида с повышенной мембранотропностью на основе производного 1,3-дикапроноилглицерина, используемого в качестве гидрофобного вектора для таргетной доставки через энтероцитопосредованный лимфатический транспорт.

Липофильный вектор был синтезирован реакцией этерификации по Стеглиху из 1,3-дикапроноил-2-О-сукцинилглицерина и 1,6-гександиола (2 экв.), что позволило провести удлинение спейсерной части молекулы. Свободная гидроксильная группа полученной матрицы была использована для создания фосфодиэфирной связи с 5'-гидроксильной группой противовирусного нуклеозида 2',3'-дидезокси-3'-тиацитидина Н-фосфонатным методом. Соответствующий Н-фосфонат конъюгировали с нуклеозидом (2 экв.) в присутствии активирующего агента с последующим окислением без выделения из реакционной массы раствором йода в смеси пиридин-вода (v/v, 98:2). В ходе синтеза был получен фосфодиэфир 1-(2',3'-дидезокси-3'-тиацитидин-5'-О-фосфо)окси-6-(1,3-дикапроноилглицеро-2-О-сукцинил)оксигексан. Выход реакции составил 84%. Структуру соединений подтверждали данными <sup>1</sup>H- и <sup>31</sup>P-ЯМР-спектроскопии.

В дальнейшем была исследована кинетика химического гидролиза полученного конъюгата в различных буферных растворах и изучена его устойчивость под действием панкреатической липазы свиньи ЕС.3.1.1.3. По результатам химического гидролиза липонуклеотида показана его стабильность в различных модельных системах. Обнаружена высокая чувствительность к ферментативному гидролизу пролекарственного соединения под действием панкреатической липазы свиньи. Для оценки противовирусной активности конъюгата в отношении вируса иммунодефицита человека 1 типа было проведено исследование в клетках МТ-4 с использованием колориметрического анализа на основе тетразолия. Значение IC<sub>50</sub> составило 50 мМ.

### Литература

1. HIV/AIDS surveillance in Europe: 2022: <https://www.who.int/europe/publications>.
2. Sinokrot H., Smerat T., Najjar A., Karaman R. Advanced Prodrug Strategies in Nucleoside and Non-Nucleoside Antiviral Agents: A Review of the Recent Five Years. // *Molecules*. 2017. Vol.22. N.10, P.1736-54.





**Синтез наночастиц PLGA с 1,2-дикарболлидом кобальта  
для бор-нейтронозахватной терапии**

**Клименко М.А.<sup>1,2</sup>, Сокол М.Б.<sup>1</sup>, Яббаров Н.Г.<sup>1</sup>, Моллаева М.Р.<sup>1</sup>,  
Чиркина М.В.<sup>1</sup>, Сиваев И.Б.<sup>3</sup>, Брегадзе В.И.<sup>3</sup>, Никольская Е.Д.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
лаборатория количественной онкологии, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет  
химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, лаборатория  
алюминий- и борорганических соединений, Москва, Россия*

*E-mail: [klimenko.makcim@yandex.ru](mailto:klimenko.makcim@yandex.ru)*

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) - перспективный метод лечения онкозаболеваний, основанный на поглощении стабильным изотопом <sup>10</sup>B нейтрона с образованием <sup>7</sup>Li и альфа-частицы с высокой энергией, достаточной для уничтожения опухолевой клетки. Однако для успешного проведения терапии концентрация бора на грамм опухоли должна составлять ~20 мкг.

Достичь необходимой концентрации можно с помощью адресной доставки и наноразмерных систем доставки препаратов. Перспективными системами доставки для различных видов терапии онкологических заболеваний, в том числе и для БНЗТ, являются наночастицы из сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) благодаря своей биосовместимости и биодegradуемости.

В данном исследовании была проведена разработка технологии получения наночастиц PLGA с 1,2-дикарболлидом кобальта ([8,8'-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] – шифр В-5) методом двойных эмульсий с последующим упариванием растворителя. С помощью планов Бокса-Бенкена при варьировании количества сополимера (PLGA), объёма растворителя и концентрации стабилизатора эмульсии (поливиниловый спирт) по отношению к действующему веществу (1,2-дикарболлид кобальта) были оптимизированы условия для синтеза наночастиц. Полученные наночастицы обладали наименьшим средним диаметром 130 нм и дзета-потенциалом –17 мВ.

По оптимизированному методу были получены наночастицы с различным соотношением PLGA к PEG для анализа влияния PEG на физико-химические характеристики наночастиц. И также были получены наночастицы с флуоресцентной меткой (Cy5.5) для дальнейшего проведения экспериментов по изучению накопления синтезированных наночастиц *in vitro*.

Полученные параметры синтезированных наночастиц являются оптимальными для проведения эффективной БНЗТ, а дальнейшие эксперименты на биологических моделях *in vitro* и *in vivo* позволят подобрать эффективные режимы введения препарата, дозы и время для проведения БНЗТ.





**Комплексообразование с маннозилированным хитозаном  
предотвращает разрушение липосомальных форм левофлоксацина  
при физиологических температурах**

*Колмогоров И.М., Сафронова А.С., Мамаева П.В., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [kolmogorov2001@mail.ru](mailto:kolmogorov2001@mail.ru)*

Левофлоксацин (ЛФ) – антибактериальный препарат широкого спектра действия, относящийся к классу фторхинолонов. В виду высокой активности против возбудителей инфекций дыхательных путей и ограниченной биодоступности в тканях легких целесообразно создавать системы ингаляционной доставки ЛФ. Один из подходов к созданию таких систем заключается во включении ЛФ в функционализированные полимерными добавками липосомальные системы, представляющие собой многоточечные нековалентные комплексы. Целью работы стало изучение параметров фазового перехода липосомальной системы доставки ЛФ (ЛЛФ) из дипальмитоилфосфатидилхолина и кардиолипина (ДПФХ : КЛ) в массовом соотношении 80 : 20, функционализированной маннозилированным хитозаном (Хитман) ( $M_w$  6000, степень маннозилирования 15 %).

Методом ИК-спектроскопии Фурье установлено, что функционализация поверхности ЛЛФ маннозилированным хитозаном происходит за счет электростатических взаимодействий, что отражается в специфических сдвигах характеристических полос поглощения функциональных групп липидов (Таблица 1).

Таблица 1. Положение характеристических полос поглощения липосом, 25 °С, натрий-фосфатный буфер 0.01 М, рН 7.4. Плечи полос поглощения помечены как «пл».

Система	$\nu\text{CH}_2$ as, $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{CH}_2$ s, $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{CO}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{PO}_2^-$ as, $\text{cm}^{-1}$
ДПФХ : КЛ 80 : 20	2918	2851	1739, 1723 пл	1225
ЛЛФ ДПФХ : КЛ 80 : 20	2918	2851	1740	1220, 1225, 1265 пл
ЛЛФ ДПФХ : КЛ 80 : 20 + Хитман 5 : 15	2916	2851	1734	1228, 1249 пл, 1219пл

Для исследования изменений в параметрах ФП ЛЛФ исследовали зависимости положения полосы поглощения  $\nu\text{CH}_2$  as в интервале температур 22–45 °С. При этом полоса поглощения смещается в область больших волновых чисел. Для ЛЛФ фазовый переход начинается при более низких температурах из-за гидрофобных взаимодействий с ацильными цепями, а при температуре 37–38 °С вероятно происходит разрушение бислоя, сопровождаемое резким увеличением подвижности ацильных цепей.

Иная картина наблюдается при функционализации ЛЛФ маннозилированным хитозаном. Полоса поглощения  $\nu\text{CH}_2$  as начинает претерпевать значительные смещения при достижении 32 °С, при этом ход кривой при более высоких температурах более плавный. Это свидетельствует о том, что ФП происходит медленнее, при повышении температуры до физиологических значений происходит стабилизация системы.

Таким образом, ЛФ ускоряет фазовый переход липосом ДПФХ : КЛ 80 : 20, не влияя на температуру фазового перехода в целом. При функционализации ЛЛФ полимером, процесс ФП происходит при более высокой температуре, причем при физиологических температурах происходит стабилизация системы, что открывает перспективы дальнейшего использования подобных систем в биомедицинской практике.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Москвы 21-33-70035 и программы развития МГУ (ИК-спектрометр Фурье Bruker Tensor 27).*





## Разработка нового ферментного препарата глюкоамилазы на основе рекомбинантного штамма *Penicillium verruculosum* MtGLA

Комарова М.И.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: [komarova.maria.iv@gmail.com](mailto:komarova.maria.iv@gmail.com)

Глюкоза, получаемая при ферментативном гидролизе крахмал-содержащего сырья (КСС), используется в пищевой и алкогольной промышленности, для получения продуктов микробиологического синтеза, а также для производства биотоплива первого поколения.

Ферментативный гидролиз КСС проходит под действием фермента глюкоамилазы (ГА). ГА катализируют последовательное удаление 1,4-связанных остатков  $\alpha$ -D-глюкозы из нередуцирующих концов полимерных  $\alpha$ -D-глюканов или мальтоолигосахаридов с высвобождением  $\beta$ -D-глюкозы по инвертирующему механизму. Крахмал, амилоза, амилопектин, пуллулан и мальтоолигосахариды являются естественными субстратами для глюкоамилаз [1].

Одним из источников ГА может стать мицелиальный гриб *Penicillium verruculosum*, на базе которого разработана современная экспрессионная платформа для получения технических ферментов. В собственном ферментном комплексе, секретиром *P. verruculosum*, содержатся также ксилан- и  $\beta$ -глюкан-деградирующие ферменты, что может стать преимуществом при биоконверсии растительного сырья.

Глюкоамилаза *Myceliophthora thermophila* (MtГА) обладает рядом уникальных свойств, по сравнению с глюкоамилазой *Penicillium verruculosum* (PvГА). Гомогенная MtГА проявляет в 2–5 раз более высокую специфическую активность, чем гомогенная PvГА в отношении растворимого крахмала, амилозы, амилопектина и мальтозы. MtГА также обеспечивает более высокий выход глюкозы при длительном гидролизе полимерного субстрата. Оптимум активности MtГА наблюдается в менее кислой области pH 5.5, по сравнению с PvGla pH 4.0, что может быть значительным преимуществом для использования в промышленных целях [2]. Поэтому разработка нового ферментного препарата ФП глюкоамилазы из *M. thermophila* на основе экспрессионной системы *P. verruculosum* обладает актуальностью и потенциалом в практическом применении при гидролизе КСС из пшеницы или кукурузы.

С помощью методов генетической инженерии ген *glal*, кодирующий MtГА, был клонирован и экспрессирован в штамме-реципиенте *P. verruculosum* 537. Полученные трансформанты были отобраны по критерию наибольшей глюкоамилазной активности. Проведено культивирование наиболее активных рекомбинантных штаммов серии *P. verruculosum* MtГА и получены сухие формы ФП. Описаны биохимические свойства новых ФП, такие как термостабильность и pH-стабильность, а также определены специфические ферментативные активности.

### Литература

1. Horvathova V., Janecek S., Sturdik E. Amylolytic enzymes: their specificities, origins and properties // *Biologia*. 2000. Vol. 55. P. 605-615.
2. Volkov P. V., Rozhkova A. M., Gusakov A. V. et al. Glucoamylases from *Penicillium verruculosum* and *Myceliophthora thermophila*: Analysis of differences in activity against polymeric substrates based on 3D model structures of the intact enzymes // *Biochimie*. 2015. Vol. 110. P. 45-51.





## Влияние заместителей $\beta$ -циклодекстрина на взаимодействие их комплексов с левофлоксацином с человеческим сывороточным альбумином

*Копнова Т.Ю., Скуредина А.А., Якупова Л.Р., Кудряшова Е.В.*

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [kopnovataty@gmail.com](mailto:kopnovataty@gmail.com)*

Для лекарственных препаратов одним из важных параметров для определения фармакокинетических и фармакодинамических свойств является связывание с белками плазмы крови. Человеческий сывороточный альбумин (ЧСА) является мажорным белком плазмы крови, функциями которого являются в том числе связывание и перенос лекарственных молекул к органам и тканям [1]. Поэтому одним из важных шагов в изучении новых систем лекарственный препарат-адьювант является исследование влияния адьюванта на связывание с ЧСА. В данной работе рассмотрено влияние комплексообразование антибактериального препарата левофлоксацина (ЛФ) с различными производными  $\beta$ -циклодекстринов (ЦД), содержащими заряженные и незаряженные заместители (амино-ЦД (АЦД), сульфобутиловым эфиром ЦД (СБЭЦД), 2-гидросипропил-ЦД (ГПЦД) и метил-ЦД (МЦД)) на связывание с человеческим сывороточным альбумином. Образование комплексов ЛФ с ЦД характеризуется константами диссоциации порядка  $\sim 10^{-4}$ . Оно происходит за счет погружения ароматического остова фторхинолона в гидрофобную полость ЦД. Таким образом значительно увеличивается гидрофильность препарата, что приводит к увеличению растворимости ЛФ [2]. Ожидается, что комплексообразование ЛФ с ЦД будет способствовать и изменению характера взаимодействия таких систем с ЧСА.

Термодинамические параметры взаимодействия ЛФ, а также его комплексов с производными  $\beta$ -ЦД с ЧСА были получены при измерении зависимости тушения эмиссии флуоресценции триптофановых остатков ЧСА при разных температурах (в диапазоне 25–37 °С). Для систем ЛФ-ГПЦД и ЛФ-МЦД происходит значительное уменьшение  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Можно предположить, что взаимодействие ЧСА и комплексов ЛФ-ГПЦД и ЛФ-МЦД происходит за счет образования водородных связей с поверхностью альбумина. В тоже время комплексообразование ЧСА с ЛФ-СБЭЦД (содержит отрицательно заряженный заместитель) приводит к увеличению значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  по сравнению со свободным ЛФ. По всей видимости, обусловлено ионными взаимодействиями, что подтверждается более выраженными изменениями  $\zeta$ -потенциала белка. Интересно отметить, что в системе ЧСА–ЛФ+АЦД, содержащей положительно заряженный заместитель, значительных изменений термодинамических параметров не происходит. Таким образом, заместители в ЦД играют значительную роль в комплексообразовании с ЧСА.

Эти выводы создают фундамент для направленного варьирования фармакологических свойств фторхинолонов и успешного использования их комплексов с ЦД в медицинской практике.

*Работа выполнена с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 Bruker и спектрометра кругового дихроизма Jasco J-815, NTEGRA II AFM (NT-MDT) при поддержке программы развития МГУ. Источник финансирования: стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам 2022-2024.*

### Литература

1. Fanali G. et al. Human serum albumin: From bench to bedside // Mol. Aspects Med. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 33, № 3. P. 209–290.
2. Le-Deygen I.M. et al. Thermodynamics and molecular insight in guest–host complexes of fluoroquinolones with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives, as revealed by ATR-FTIR spectroscopy and molecular modeling experiments // Anal. Bioanal. Chem. Springer Verlag, 2017. Vol. 409, № 27. P. 6451–6462.



**Распад нитрозильного комплекса железа с 3,4-дихлортиофенольными лигандами в модельных системах с бычьим сывороточным альбумином****Кормухина А.Ю.<sup>1,2</sup>, Покидова О.В.<sup>2</sup>, Санина Н.А.<sup>1,2,3</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Московская область, Черноголовка, Россия<sup>3</sup>Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Московская область, Мытищи, РоссияE-mail: [alex.kormukhina2015@yandex.ru](mailto:alex.kormukhina2015@yandex.ru)

Различные исследования ученых позволили найти подход к терапии заболеваний, которые еще несколько десятков лет назад считались неизлечимыми. Так, в конце прошлого столетия было установлено, что NO (монооксид азота) является важнейшим регулятором сердечно-сосудистой системы (ССС). На данный момент, применение в клинической практике вазодилатирующих препаратов-доноров NO является основным решением проблем с ССС. Однако, используемые лекарственные средства, например, органические нитраты и нитриты, обладают рядом существенных недостатков, связанных с развитием толерантности, необходимостью дополнительной активации и т.д.

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 разработка 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 РАН 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-дихлортиофенольными лигандами [1]. 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, что большая часть НКЖ *in vivo* связывается с альбумином. Поэтому в настоящей работе было рассмотрено влияние альбумина на распад комплекса **1**.

Методом УФ-спектроскопии получены спектры распада двойной системы «комплекс **1**–альбумин». По результатам флуоресцентной спектроскопии рассчитаны константа Штерна-Фольмера, равная  $2.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ , и радиус Фёрстера, на котором происходит тушение 50 % флуоресценции ( $R_0 = 24.0 \text{ \AA}$ ). NO-донорная активность комплекса **1** была изучена с помощью реакции Грисса. В отличие от ранее изученных нами соединений, кинетическая кривая накопления нитрит-ионов описанного комплекса в присутствии BSA вышла на плато только спустя сутки.

Таким образом, было показано, что альбумин может принимать активное участие в биотрансформации исследуемого комплекса, влиять на процесс распада и тем самым изменять его свойства в качестве потенциального лекарственного препарата.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, <https://rscf.ru/project/22-73-10049/>.

**Литература**

1. Pecto D.C. Toward the Optimization of Dinitrosyl Iron Complexes as Therapeutics for Smooth Muscle Cells // *Mol. Pharm.* 2019. Vol. 16. P. 3178-3187.
2. Pokidova O.V. A nitrosyl iron complex with 3,4-dichlorothiophenolyl ligands: synthesis, structures and its reactions with targets – carriers of nitrogen oxide (NO) *in vivo* // *Dalt.Trans.* 2023. Vol. 52. P. 2641-2662.





**Оценка влияния модификации поверхности наночастиц  
на основе сополимера молочной и гликолевой кислот протамином  
на захват циркулирующими иммунными клетками *in vivo***

**Котова Ю.О., Малиновская Ю.А., Осипова Н.С., Ковшова Т.С.**

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*E-mail: [juliakot1412@gmail.com](mailto:juliakot1412@gmail.com)*

В настоящее время активно развивается область создания наноразмерных систем доставки лекарственных веществ (ЛВ) для терапии онкологических заболеваний. Транспорту наночастиц (НЧ) в опухоль препятствуют низкая перфузия и плотный экстрацеллюлярный матрикс опухолевой ткани. В то же время НЧ могут проникать в опухоль путем клеточно-опосредованного транспорта с помощью циркулирующих в крови иммунных клеток, которые могут доставлять НЧ в перитуморальную область [1]. Ранее было показано, что поглощению микрочастиц на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) иммунными клетками способствует модификация их поверхности протамином (аргинин-содержащий пептид) [2].

Цель данной работы – оценка влияния модификации флуоресцентно-меченых PLGA НЧ протамином (Prt) на захват циркулирующими иммунными клетками *in vivo*.

Методом гомогенизации под давлением с последующим удалением органического растворителя (метод «простых эмульсий») были получены НЧ на основе PLGA (Purasorb® PDLG 5004A, Corbion), флуоресцентно-меченные цианиновым красителем Cy5 (PLGA-Cy5 НЧ). Модификацию проводили путем сорбции Prt на поверхности НЧ с последующей отмывкой. Сорбция Prt (0.25 мг/мг PLGA) приводила к компенсации отрицательного дзета-потенциала карбоксильных групп полимера (табл. 1).

Таблица 1. Параметры НЧ

Образец	Средний гидродинамический радиус (Zave), нм	Индекс полидисперсности (PDI)	Дзета-потенциал (ZP), мВ
PLGA-Cy5	114.8 ± 0.7	0.107 ± 0.018	-12.4 ± 0.3
PLGA-Cy5-Prt	132.4 ± 0.8	0.115 ± 0.011	1.5 ± 0.2

Для количественной оценки захвата НЧ циркулирующими лейкоцитами в образцах цельной крови был использован метод проточной цитометрии. PLGA-Cy5 НЧ вводили в/в мышам Balb/c (50 мг/кг по PLGA), через 30 мин забирали кровь и отделяли плазму. Для выделения популяций лейкоцитов использовали антитела, конъюгированные с флуорохромами – моноциты (CD11b+ Ly6G-), нейтрофилы (CD11b+ Ly6G+) и Т-лимфоциты (CD3+), и определяли процент клеток, позитивных по НЧ (Cy5).

Показано, что PLGA-Cy5 НЧ взаимодействуют с лейкоцитами при системном введении, при этом модификация поверхности Prt существенно увеличивала захват НЧ моноцитами (19.0 ± 5.5 vs 4.2 ± 1.2 %, соответственно). Методом конфокальной микроскопии показано, что НЧ локализованы внутри моноцитов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения модифицированных Prt полилактидных носителей для опосредованной моноцитами доставки ЛВ в опухоль.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).*

#### Литература

- Jain N. et al. The portrayal of macrophages as tools and targets: A paradigm shift in cancer management // Life Sciences. 2023. Vol. 316. P. 121399.
- Gómez J. M. M. et al. Surface coating of PLGA microparticles with protamine enhances their immunological performance through facilitated phagocytosis // Journal of Controlled Release. 2008. Vol. 130. №. 2. P. 161-167.





**Исследование взаимодействия магнитных микрогелей  
на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты с линейными полианионами**  
*Крюкова Д.Е.<sup>1</sup>, Спиридонов В.В.<sup>2</sup>, Алехина Ю.А.<sup>3</sup>, Теплоногова М.А.<sup>1,4</sup>*

*Студент, 4 курс бакалавриата*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

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

Гидрофильные магнитные микрогели являются перспективными системами для биомедицинских применений в качестве контейнеров для адресной доставки биологически активных веществ. Однако введение магнитных наночастиц сопровождается понижением растворимости и емкости загрузки микроконтейнеров, что обуславливает необходимость дополнительной функционализации микрогелей. Для решения указанных проблем в работе проведена модификация магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия линейными полиакрилатами (Na-ПА).

В работе был синтезирован образец магниточувствительного микрогеля на основе гиалуроната натрия в качестве матрицы, стабилизирующей магнитные наночастицы маггемита в количестве 17.9 % вес. К полученному микрогелю добавляли водные растворы линейных Na-ПА с молекулярными массами, составлявшими от 2.1 до 15 кДа.

Полученные системы были изучены методами динамического рассеяния света, лазерного микроэлектрофореза, ИК-спектроскопии, турбидиметрического титрования, РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, магнитометрии. Установлено встраивание всех добавленных полианионов в магнитный микрогель. Определено количество карбоксилатных групп на поверхности частиц микрогелей. Показано, что встраивание Na-ПА в микрогель приводит к значительной дополнительной функционализации частиц нанокompозитов. Установлено, что эффективный размер частиц магнитной фазы в модифицированных системах увеличивается по сравнению с исходным микрогелем, что свидетельствует о кластеризации наночастиц маггемита, обусловленной их взаимодействием с ПА. Было обнаружено, что магнитные характеристики значительно изменяются при модификации нанокompозита полианионами. Продемонстрированы закономерности ферментативного распада полученных микрогелей под действием гиалуронидазы. Установлено, что добавление ПА к магнитному микрогелю приводит к увеличению скорости ферментативного распада образующихся модифицированных частиц. Показано влияние длины цепи добавленного ПА на время ферментативного распада нанокompозитов. Обнаружено, что по мере увеличения длины цепи ПА происходит уменьшение времени распада частиц модифицированных систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00156).*

*Благодарности: исследования проводились в том числе с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*



**Получение, физико-химическая характеристика и оценка биологической эффективности наноформулированных антидепрессантов***Кузьмичев И.А.<sup>1</sup>, Лазарева П.А.<sup>2,3</sup>, Семкина А.С.<sup>3,4</sup>,**Морозова А.Ю.<sup>4</sup>, Абакумов М.А.<sup>3,5</sup>**Студент, 4 курс бакалавриата**<sup>1</sup>МИРЭА — Российский технологический университет,**Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**<sup>2</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия**<sup>3</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия**<sup>4</sup>Национальный медицинский исследовательский центр психиатрии и наркологии им. В.П. Сербского, Москва, Россия**<sup>5</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия**E-mail: [ilyakuzmichev712@gmail.com](mailto:ilyakuzmichev712@gmail.com)*

Депрессия — распространенное психическое расстройство, которое является одной из главных причин нетрудоспособности в мире. Для лечения заболевания существует широкий спектр антидепрессантов, однако их применение часто характеризуется недостаточной эффективностью и рядом серьезных побочных эффектов. Потенциальным способом решения данных проблем является разработка систем адресной доставки для оптимизации действия препарата на целевые клетки-мишени в организме. Одним из возможных путей реализации является применение наноформулированных антидепрессантов на основе наночастиц оксида железа.

В данной работе были синтезированы загруженные кломипрамином и окситоцином магнитные наночастицы маггемита, покрытые человеческим сывороточным альбумином и оценена их эффективность на модели депрессивно-подобного состояния у крыс. Магнитные ядра маггемита были получены методом термического разложения ацетилацетоната железа (III) в бензиловом спирте. Затем ядра были покрыты человеческим сывороточным альбумином с помощью сшивки белка глутаровым альдегидом. Кломипрамин был загружен на наночастицы за счет гидрофобных и других нековалентных взаимодействий. Окситоцин был ковалентно загружен на наночастицы методом карбодиимидной активации. Средний размер частиц определялся методом динамического светорассеяния. Концентрация наночастиц по железу определялась с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии. Количество загруженного кломипрамина определялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, а количество загруженного окситоцина — иммуноферментным анализом. Биологическая эффективность оценивалась на белых самцах крыс Wistar с начальной массой 200–220 г. Депрессивно-подобное состояние индуцировалось воздействием ультразвуковых волн переменных частот. Полученные препараты вводились интраназально.

Средний размер полученных наночастиц, загруженных кломипрамином, составил  $56 \pm 3$  нм. Средняя емкость загрузки кломипрамина —  $7.1 \pm 3.9$  %. Средний размер наночастиц, загруженных окситоцином, составил  $41 \pm 3$  нм. Емкость загрузки окситоцина составила  $1.13 \pm 0.3$  %. Комбинированное применение наночастиц, содержащих кломипрамин, в сочетании с частицами, загруженными окситоцином, показало статистически значимую эффективность в восстановлении поведенческих параметров крыс после острого стрессирующего воздействия по сравнению с контрольной группой.

Таким образом, комбинированное применение окситоцина и кломипрамина, загруженных на наночастицы, позволяет восстановить социальное поведение, устранить ангедонию и тревожное состояние у крыс, что говорит о возможности использования наноформулированных антидепрессантов для лечения депрессии.

*Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России №075-15-2020-792.*





## Гетерогенные биокатализаторы на основе смеси дрожжей и кремнийсодержащего материала

Ланцова Е.А.

Аспирант, 1 г/о; младший научный сотрудник

Тульский государственный университет, лаборатория биологически активных соединений и биоконпозитов, Тула, Россия

E-mail: [dart.liza@yandex.ru](mailto:dart.liza@yandex.ru)

Для мониторинга за состоянием водных объектов и определения качества воды в настоящее время все чаще используются биосенсоры [1]. Для очистки вод могут применяться гетерогенные биокатализаторы на основе клеток микроорганизмов [2]. Для сохранения каталитической активности клеток существуют методы иммобилизации, одним из привлекательных методов является инкапсулирование в золь-гель матрицы [3].

Были сформированы гетерогенные катализаторы, содержащие смесь дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559, *Arxula adenivorans* ВКМ У-2677 и *Debaryomyces hansenii* ВКМ У-2482, иммобилизованную в кремнийорганический материал на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилтриэтоксисилана (МТЭС). С помощью биосенсорного подхода определена каталитическая активность инкапсулированных клеток. В кювету добавляли смесь на основе глюкозы и глутаминовой кислоты, клетки на поверхности электрода Кларка окисляли субстрат, около электрода снижалась концентрация кислорода, что фиксировалось датчиком. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры чувствительности

Параметр	Иммобилизация в золь-гель матрицы с содержанием МТЭС, об. %		Иммобилизация в гидрогель ПВС, модифицированного N-винил-пирролидоном [4]
	20	75	
Коэффициент чувствительности, $10^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$	$27 \pm 2$	$39 \pm 2$	$0.6 \pm 0.1$
Диапазон определяемых концентраций, мг/дм <sup>3</sup>	3.7–22	1.4–26	2.4–80
Относительное стандартное отклонение, %	5.3	4.2	8.9

Биогибридный материал с содержанием МТЭС 75 об.% обладает лучшими характеристиками чувствительности по сравнению с биогибридным материалом с другим содержанием МТЭС, а также по сравнению с гидрогелем ПВС с модификацией N-винил-пирролидоном. Это может быть связано с более эффективной инкапсуляцией дрожжевых клеток в золь-гель капсулы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых - кандидатов наук договор № МК-4049.2022.1.3.

### Литература

1. Sonawane J.M., Ezugwu C.I., Ghosh P.C. Microbial fuel cell-based biological oxygen demand sensors for monitoring wastewater: state-of-the-art and practical applications // ACS sensors. ACS Publications, 2020. Vol. 5, № 8. P. 2297–2316.
2. Singh A. et al. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight // Bioresour. Technol. Elsevier, 2022. Vol. 343. P. 126154.
3. Eş I., Vieira J.D.G., Amaral A.C. Principles, techniques, and applications of biocatalyst immobilization for industrial application // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2015. Vol. 99, № 5. P. 2065–2082.
4. Yudina N.Y. et al. A yeast co-culture-based biosensor for determination of waste water contamination levels // Enzyme Microb. Technol. 2015. Vol. 78. P. 46–53.



**Химический состав эфирного масла полыни однолетней травы****Лещёва Ю.Н.<sup>1</sup>, Рандалова Т.Э.<sup>2</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,  
медицинский институт, Улан-Удэ, Россия*<sup>2</sup>*Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, лаборатория  
химии природных систем, Улан-Удэ, Россия**E-mail: [yooolla@mail.ru](mailto:yooolla@mail.ru)*

В работе содержатся данные о химическом составе эфирного масла полыни однолетней травы. Эфирное масло было получено методом гидродистилляции, согласно методу 2, ГФ-14 издания. Исследование химического состава эфирного масла определяли методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Растения рода *Artemisia* (Полынь) являются перспективными источниками биологически активных веществ, различные виды полынь широко используются в народной, традиционной медицине и пищевой промышленности. Полынь однолетняя *Artemisia annua* L. успешно введена в культуру во многих странах и в 2001 году была рекомендована ВОЗ как основной источник артемизинина – средства первой линии терапии для борьбы с малярией [1].

Объектом исследования данной работы послужила надземная часть полыни однолетней, собранная в августе 2022 года на 37 км трассы Улан-Удэ-Кяхта, в фазу цветения. Содержание эфирного масла в абсолютно-сухом сырье — 1.38 %. Масло представляет собой легколетучую подвижную жидкость, зеленовато-желтого цвета. Компонентный состав эфирного масла определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HP 6890 N с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973) в качестве детектора и капиллярной колонкой HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.2 μm; Hewlett-Packard). Ионизация — электронный удар (70 эВ). Диапазон сканирования 5–550 а.е.м. Газ-носитель — гелий (чистота 99.999 %); скорость потока — 1 мл/мин. Режим программируемой температуры термостата: 50°C (изотерма 2 мин), 50–240 °C (4 °C/мин, изотерма 5 мин) 240–280 °C (20 °C/мин, изотерма 5 мин); температура испарителя — 280 °C; температура детектора — 250 °C. Объем вводимой пробы — 1 мкл (с разделением потока 60 : 1). Содержание компонентов исследуемого эфирного масла оценивали по площадям пиков на хроматограмме. Индексы удерживания были получены путем совместного введения смеси n-алканов (Sigma Aldrich, USA). Идентификация считалась успешной, когда компьютерное сопоставление масс-спектров имела вероятность выше 95 %. В результате исследования было найдено 45 соединений, главными из которых являются: артемизинин кетон (69.2 %), β-эудесмен (14.3 %), 2-метил-3,5-динитрофенил-β-фенилпропионат (4.2 %), n-гептакозан (0.2 %), эвкалиптол (1.8 %), кариофиллен оксид (1.5 %), артеаннуиновая кислота (1.3 %), 3-метилгексан (0.6 %).

Таким образом, полыни однолетней трава содержит значительное количество эфирного масла с преобладанием артемизининового кетона и артеаннуинового кислоты, которые являются предшественниками сесквитерпеновых лактонов артемизинина и артеаннуина В.

**Литература**

1. *Соктоева Т.Э.* Фармакогностическое исследование *Artemisia annua* L. и *Artemisia severciana* Willd Флоры Бурятии: дис. ... канд. фармацевт. наук. Улан-Удэ, 2011.





## Система стрептавидин-биотин для увеличения чувствительности латерального проточного иммуноанализа

Лыпенко И.Д., Саушкин Н.Ю., Самсонова Ж.В., Осипов А.П.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: [ilya.lypenko@gmail.com](mailto:ilya.lypenko@gmail.com)

Одним из подходов к увеличению чувствительности латерального проточного иммуноанализа (ЛПИА) при сохранении концентрации метки является увеличение числа связавшихся в аналитической зоне тест-полоски меченых реагентов. Для реализации такого подхода при использовании в качестве метки наночастиц золота (НЧЗ) исследовали возможность применения системы стрептавидин-биотин, в которой стрептавидин (Ствд) выступает в роли линкера между конъюгатами НЧЗ с биотинилированными антителами (бАт).

В ходе работы синтезировали НЧЗ различного размера (от 12 до 29 нм) при использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя, далее с ними получали конъюгаты с различными бАт. Исследовали процесс образования агломератов с участием Ствд и конъюгатов бАт-НЧЗ, для этого готовили смеси бАт-НЧЗ со Ствд в диапазоне мольных соотношений  $C(\text{Ствд}) : C(\text{НЧЗ})$  от 0 : 1 до 3200 : 1. При взаимодействии этих смесей с сорбированным на аналитической зоне тест-полоски Ствд или биотином (в составе бАт) с увеличением соотношения Ствд:(бАт-НЧЗ) наблюдалось резкое снижение взаимодействия с сорбированным Ствд, о чем свидетельствовало исчезновение окраски в аналитической зоне (Рис. 1). Одновременно с этим, при дальнейшем увеличении соотношения Ствд : (бАт-НЧЗ) происходило усиление взаимодействия вошедшего в агломерат Ствд с сорбированным на полоске биотином, что визуализировалось увеличением окраски в аналитической зоне до максимума. Последующее снижение окраски свидетельствовало об избытке свободного Ствд в системе. При этом, в области переходных соотношений Ствд : (бАт-НЧЗ) с использованием метода динамического светорассеивания (ДСР) зафиксировано образование агломератов частиц с гидродинамическим диаметром в 1.5–3 раза больше исходного конъюгата бАт-НЧЗ (Рис. 2). Использование таких агломератов позволяет увеличивать чувствительность ЛПИА за счет повышения аналитического сигнала в аналитической зоне тест-полоски.

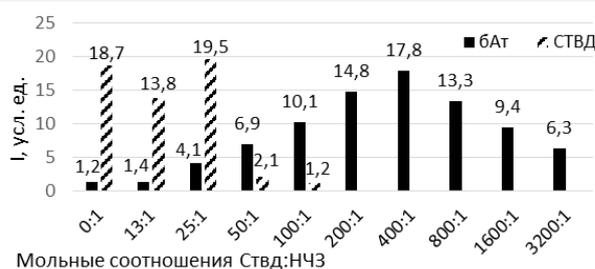


Рис. 1. Интенсивность окраски аналитической зоны тест-полосок с сорбированными бАт или Ствд при пропускании смесей Ствд : (бАт-НЧЗ)

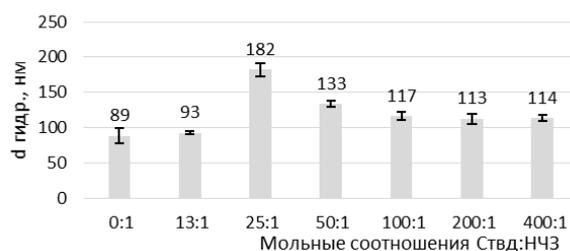


Рис. 2. Результаты ДСР для смесей Ствд : (бАт-НЧЗ)

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №22-74-00018.



**Влияние условий криоформирования на структуру и свойства гибридных систем диоксидин/желатин и диоксидин/коллаген****Макеева А.А.<sup>1</sup>, Шумилкин А.С.<sup>1</sup>, Верная О.И.<sup>1</sup>, Семенов А.М.<sup>2</sup>, Шабатина Т.И.<sup>1,3</sup>***Студент, 3 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия*<sup>3</sup>*Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана, Москва, Россия**E-mail: [alinka.mak04@yandex.ru](mailto:alinka.mak04@yandex.ru)*

Биополимерные материалы на основе природного коллагена: желатин и гидролизированный коллаген используют в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности за счет низкой токсичности, высокой биосовместимости, низкой антигенности, уникальных механических и технологических свойств. Они входят в состав косметических средств, пищевых добавок. Желатин используют при производстве капсул, в качестве матрицы и покрытий для имплантатов, как стабилизатор в вакцинах. Биополимерные материалы на основе желатина и гидролизованного коллагена являются перспективными компонентами систем направленной доставки лекарственных веществ, обеспечивающими постепенное высвобождение лекарственного препарата. Также биополимеры на основе производных коллагена используют для повышения биосовместимости и снижения иммуногенности лекарственных компонентов.

Системы на основе антибактериального препарата диоксидина, гидролизованного коллагена и желатина (частично гидролизированный коллагена) получены с использованием низкотемпературных технологий. В ходе работы варьировались условия криохимического синтеза. Помимо степени гидролиза коллагена в составе используемых прекурсоров, изменялась также их концентрация в растворе предшественнике (1–10 %), температуры (от –10 до –196 °С) и длительность криоформирования лекарственных систем. Состав и структура полученных систем были охарактеризованы методами СЭМ, ИК- и УФ-спектроскопии. В зависимости от условий синтеза менялись структурные характеристики полученных систем. Использование гидратированного коллагена в качестве прекурсора приводила к формированию ламеллярных полимерных матриц, содержащих лекарственный компонент. В случаях использования в качестве матрицы желатина, полученные образцы имели пористую структуру. Возрастание концентрации гидролизованного коллагена в растворе-прекурсора приводило к изменению структуры полимерных слоев, снижению расстояния между ними и переходу от пористой к слоистой структуре. В случае желатина наблюдалось изменение размера и структуры пор. Изменение температуры и длительности замораживания в случае систем на основе желатина не приводило к кардинальному изменению структуры образцов, они оставались пористыми, но менялся размер, структура и емкость пор. Получены кинетические кривые высвобождения лекарственного вещества из систем. Время высвобождения диоксидина определялось особенностями структуры полимерной матрицы и условиями ее криоформирования, время замораживания и криообработки варьировали от 1 до 12 часов.

Антибактериальная активность полученных систем в отношении *E. coli* и *S. aureus* подтверждена диско-диффузионный методом.



**Получение и свойства гибридных микросфер ватерита с полисахаридами****Мальцева Л.Н.<sup>1</sup>, Михальчик Е.В.<sup>2</sup>, Балабушевич Н.Г.<sup>1</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА,  
Москва, Россия**E-mail: [liya.malceva.00@mail.ru](mailto:liya.malceva.00@mail.ru)*

Ватерит является одной из кристаллических полиморфных модификаций карбоната кальция. Особенности ватерита: сферическая поверхность, развитая внутренняя структура, биосовместимость и биоразлагаемость – позволяют использовать его для направленной доставки биологически активных веществ. Основным недостатком ватерита – термодинамическую нестабильность – можно компенсировать, используя при синтезе частиц различные биополимеры. Включение биополимеров приводит к изменению структуры и морфологии микросфер ватерита, а также появлению новых свойств.

Целью работы является исследование гибридных микросфер ватерита с природными полисахаридами и перспектив их использования.

Микросферы ватерита (СС) и гибридные микросферы ватерита с соосаженными декстрансульфатом (ССДС), хондроитинсульфатом А (ССХС), гепарином (ССГ), фукоиданом (ССФ) и пектином (ССП) получали методом спонтанной кристаллизации в присутствии буфера. Частицы анализировали с помощью динамического лазерного светорассеяния, методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Исследовали взаимодействие гибридных микросфер ватерита с человеческим сывороточным альбумином, муцином из желудка свиньи. На частицы сорбировали оксидоредуктазу каталазу и измеряли кинетические параметры иммобилизованного фермента по разложению пероксида водорода.

Результаты анализа контрольных микросфер ватерита СС и гибридных микросфер ватерита с полисахаридами приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика микросфер ватерита и включения белковых препаратов

Образец	$\zeta$ -потенциал, мВ	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, Å	Каталаза			Включение, мг/г	
				Включение, мг/г	$K_m$ , мМ	$V_{max}$ , М/мин	альбумин	муцин
СС	2 ± 1	36 ± 4	111	19 ± 5	4.4 ± 1.4	0.007 ± 0.001	14 ± 2	7 ± 2
ССДС	-13 ± 2	35 ± 4	38	15 ± 4	15.3 ± 6.2	0.031 ± 0.013	12 ± 3	1 ± 1
ССХС	-12 ± 2	47 ± 5	115	18 ± 5	15.6 ± 7.6	0.021 ± 0.004	13 ± 2	8 ± 2
ССГ	-9 ± 1	62 ± 6	41	11 ± 3	23.0 ± 6.4	0.023 ± 0.006	11 ± 2	2 ± 1
ССФ	-12 ± 1	58 ± 6	36	4 ± 1	4.7 ± 2.4	0.007 ± 0.002	7 ± 1	3 ± 1
ССП	-12 ± 1	95 ± 10	38	8 ± 2	1.7 ± 0.7	0.010 ± 0.001	8 ± 1	4 ± 1

По сравнению с контрольными частицами СС, гибридные микросферы имели отрицательный поверхностный заряд и, за исключением ССДС, большую площадь поверхности, а также, кроме ССХС, меньший размер пор. Наибольшие сорбции альбумина и муцина наблюдались на СС и ССХС, что обусловлено большим размером пор частиц и нейтральным зарядом поверхности контрольных микросфер. Для иммобилизованной каталазы кинетические параметры были меньше, чем у нативного фермента ( $K_m$  73.8 ± 31.9 мМ,  $V_{max}$  0.620 ± 0.026 М/мин). Уменьшение  $V_{max}$  может быть обусловлено стерическими субстратными затруднениями. Обсуждаются возможности использования гибридных микросфер ватерита с природными полисахаридами.

*Работа поддержана РФФ, грант 23-45-10026.*



**Структурно-функциональные свойства липидно-полимерных систем  
одновременной доставки рифампицина и левофлоксацина****Мамаева П.В., Сафронова А.С., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: [mamaevapolina@yahoo.com](mailto:mamaevapolina@yahoo.com)*

В настоящее для терапии некоторых видов мультирезистентных форм туберкулеза перспективным является использование комбинации двух препаратов – рифампицина и левофлоксацина. Для одновременной доставки лекарственных молекул к тканям легкого предлагается использовать комбинированный носитель на основе липосом, обладающих сродством к легочному сурфактанту и высокой емкостью по рифампицину, и производных циклодекстрина, способных образовывать устойчивые комплексы гость-хозяин с левофлоксацином. Объединение данных систем доставки достигается путем создания многоточечных нековалентных комплексов липосомальной формы рифампицина (ЛРиф) с производными хитозана, функционализированными циклодекстрином (Хит-ЦД) и способными связывать левофлоксацин (рис. 1) [1].

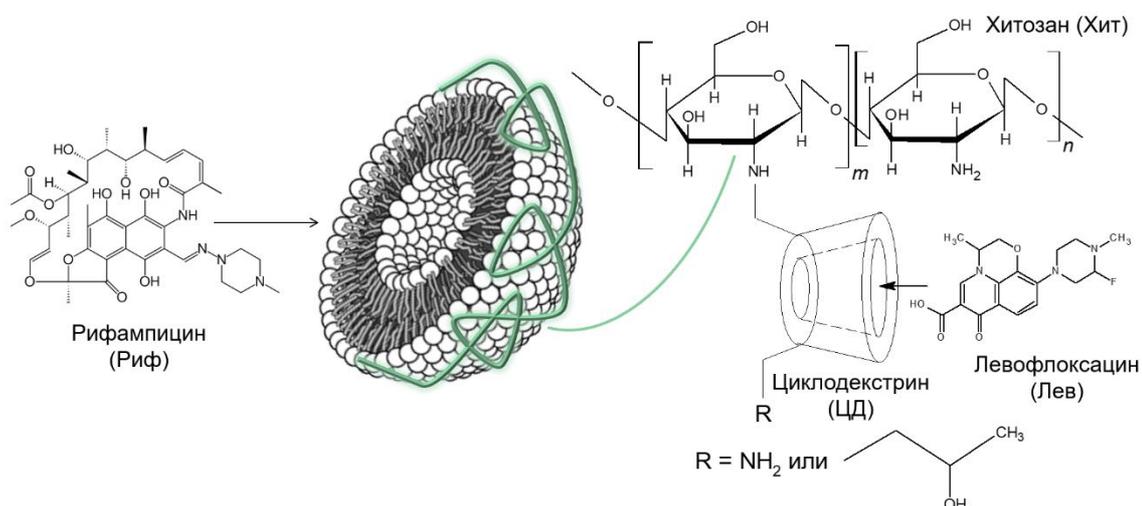


Рис. 1. Схема комбинированного носителя для рифампицина и левофлоксацина

В данной работе изучалось влияние липидного состава и производных хитозана на структурно-функциональные свойства и кинетику высвобождения рифампицина из нейтральных липосом на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и анионных липосом (содержащих 20 масс.% кардиолипина). Определены основные сайты связывания рифампицина, выявлено влияние на фазовый переход липосом. Получены и охарактеризованы многоточечные комплексы ЛРиф с ХитЦД, установлено, что в присутствии полимера происходит значительное замедление высвобождения рифампицина (PBS 0.01 М, pH = 7.4, T = 37 °C) ввиду стерических затруднений, вызываемых полимером, а также дополнительной стабилизации данной формуляции.

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук 075-15-2022-397*

**Литература**

1. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Mamaeva P.V., Kolmogorov I.M., Kudryashova E.V. Conjugates of Chitosan with  $\beta$ -Cyclodextrins as Promising Carriers for the Delivery of Levofloxacin: Spectral and Microbiological Studies // Life. 2023. Vol. 13, № 2. P. 272.



## Разработка модельных частиц вируса SARS-CoV-2 и их применение для создания сенсоров

*Мещерякова Н.Ф., Завьялова Е.Г., Заборова О.В.*

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [nadya.06.12.18.01@mail.ru](mailto:nadya.06.12.18.01@mail.ru)*

SARS-CoV-2 — бетакоронавирус В, выявленный во второй половине 2019 года и вызвавший пандемию COVID-19, на 2022 год количество штаммов этого вируса составило 13. В следствие чего разработка быстрых и надежных тест-систем для детекции SARS-CoV-2 является важной областью исследования. Спайковый S-белок коронавируса играет ключевую роль в процессе проникновения вириона в клетку, так как специфически связывается с рецептором фермента ACE2 через RBD (рецептор-связывающий домен), что является необходимым этапом для слияния мембран. Будучи важным для жизненного цикла SARS-CoV-2, этот этап делает RBD многообещающей мишенью для разработки лекарств и систем обнаружения [1].

Из-за опасности работы с этим вирусом напрямую нами была предложена модель, имитирующая поверхность вируса, а именно, наночастицы серебра, покрытые белком RBD (RBD\_NP). Имобилизация белка на поверхности наночастиц доказана изменением  $\xi$ -потенциала с  $-42 \pm 8$  мВ до  $-6 \pm 4$  мВ. Размер частиц составил  $87 \pm 5$  нм. С помощью NTA была определена истинная концентрация частиц в растворе и доля RBD\_NP, прореагировавших с флуоресцентно-меченым аптамером. Также была рассчитана константа диссоциации аптамера RBD-1С с вирус-подобными частицами.

Для модельных частиц были предложены методы детектирования, в основу которых легла сборка сэндвич-комплекса на поверхности сенсорного элемента и получение поверхностно-усиленных спектров флуоресценции и Рамана. На подложку (сенсорный элемент), содержащую серебро, наносился тиомодифицированный аптамер, связывающийся специфично с RBD, после чего наносили аптамер к RBD с пришитой меткой Cyanine-3. Для полученного комплекса были сняты поверхностно-усиленные спектры флуоресценции и Рамана. Показаны значимые изменения спектров в присутствии RBD\_NP [2].

Таким образом, были получены и охарактеризованы вирус-подобные частицы, показана возможность использования их в качестве модельного объекта для разработки тест-систем и сенсоров.

### Литература

1. Yanling S., Jia S., Xinyu W., Mengjiao H., Miao S., Lin Z., Bingqian L., Haicong S., Zhi Z., Chaoyong Y. Discovery of aptamers targeting the receptor-binding domain of the SARS-CoV-2 spike glycoprotein // *Anal. Chem.* 2020. Vol. 92. № 14. P. 9895-9900.
2. Samodelova M. V., Kapitanova O. O., Meshcheryakova N. F., Novikov S. M., Yarenkov N. R., Streletskii O. A., Yakubovsky D. I., Grabovenko F. I., Zhdanov G. A., Arsenin A. V., Voikov V. S., Zavyalova E. G., Veselova I. A., Zvereva M. I. Model of the SARS-CoV-2 Virus for Development of a DNA-Modified, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Sensor with a Novel Hybrid Plasmonic Platform in Sandwich Mode // *Biosensors.* 2022. Vol. 12. № 9. P. 768.





## Оптимизация синтеза поликатионного амфифила для генной терапии

**Милагина С.В.**

*Студент, 3 курс бакалавриат*

*МИРЭА-Российский технологический университет,*

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: [milagina.s.v@yandex.ru](mailto:milagina.s.v@yandex.ru)*

Генной терапией называют совокупность методов лечения заболеваний, основанных на доставке терапевтических нуклеиновых кислот (ТНК) в клетки организма. Одним из перспективных способов доставки ТНК является использование катионных липосом, способных упаковать и защитить ТНК на пути к месту ее действия. В составе катионных липосом могут использоваться несколько компонентов, однако за упаковку ТНК отвечают катионные амфифилы, которые состоят из четырех основных структурных единиц: (поли)катионная группа, спейсерная группа, линкерная группа и гидрофобный домен. Структура амфифила играет ключевую роль в эффективности доставки ТНК катионными липосомами.

Ранее в нашей лаборатории был получен димерный поликатионный амфирил 2Х3 на основе природных компонентов – спермина и холестерина. Катионные липосомы на его основе показали высокую эффективность доставки различных типов ТНК [1, 2]. Так, в случае доставки плазмидной ДНК трансфицировалось 75 % клеточной популяции НЕК293 при относительной интенсивности флуоресценции 42 отн. ед., в то время как доставка малой интерферирующей РНК приводила к ингибированию экспрессии белка до уровня 12 % по сравнению с необработанными клетками. Во всех случаях эффективность липосом 2Х3 превосходила эффективность коммерческого трансфектанта Липофектамин2000. Для того, чтобы расширить область применения данных липосом необходимо найти максимально простой, быстрый и выгодный способ получения их основного компонента – амфифила 2Х3. Таким образом, цель данной работы заключалась в оптимизации синтеза поликатионного амфифила, для чего были опробованы новые подходы к проведению реакции конденсации гидрофильной и гидрофобной части соединения.

Одним из возможных путей оптимизации стадии конденсации гидрофильной и гидрофобной части является реакция Мицунобу, которая позволяет конденсировать карбоновые кислоты и другие нуклеофилы со спиртами в мягких условиях. Синтез осуществлялся в несколько этапов. Вначале из региоселективно защищенного производного спермина получали бис-2,4-динитробензолсульфонамид, используемый далее в качестве «карбокислой» компоненты реакции Мицунобу. Затем провели реакцию Мицунобу между сульфонамидом и полученным ранее гидроксипроизводным холестерина в различных условиях. На последних стадиях удаляли защитные группы.

Таким образом, в ходе работы было опробовано несколько условий проведения реакции Мицунобу между гидроксипроизводным холестерина и сульфонамидным производным спермина, что позволило оптимизировать синтез целевого поликатионного амфифила для генной терапии.

### Литература

1. Markov O.O. et al. Novel cationic liposomes provide highly efficient delivery of DNA and RNA into dendritic cell progenitors and their immature offsets // J. Control Release. 2012. Vol. 160. P. 200-210.
2. Maslov M.A. et al. Novel cholesterol spermine conjugates provide efficient cellular delivery of plasmid DNA and small interfering RNA // J. Control Release. 2012. Vol. 160. P. 182-193.



**Цитотоксичность и люминесцентные свойства комплексов олова  
с хелатирующим антиоксидантным лигандом**  
**Миронова Е.М., Никитин Е.А., Кошелев Д.С.**

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [ekaterina.mironova@chemistry.msu.ru](mailto:ekaterina.mironova@chemistry.msu.ru)*

Разработка новых противоопухолевых препаратов на основе комплексов металлов является актуальной задачей. Оловоорганические соединения  $R_nSnX_{4-n}$  обладают широким спектром цитотоксичности и способны останавливать пролиферацию раковых тканей. Для модуляции биологической активности и повышения селективности в структуру молекулы вводят цитопротекторные функциональные группы.

Целью работы является синтез оловоорганических комплексов с антиоксидантным хелатирующим лигандом (Схема 1). Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа (ЯМР, ИК, РСА, элементный анализ), а также обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами.

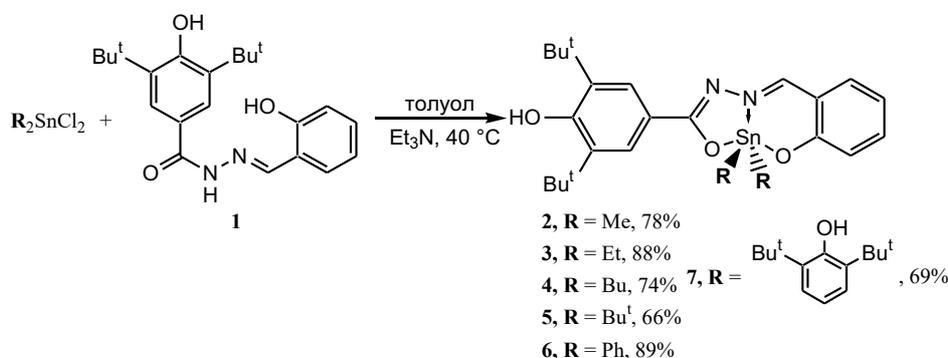


Схема 1. Синтез исследуемых соединений

Для оценки радикал-связывающей активности были проведены испытания по восстановлению стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидридила (ДФПГ-тест). Установлено, что лиганд **1** проявляет более выраженные антиоксидантные свойства ( $EC_{50} = 163 \mu\text{M}$ ), чем комплексы на его основе. Исключение составило соединение **7**, со значением  $EC_{50} = 12.8 \mu\text{M}$ . Антиоксидантная активность также была оценена в ферментативной системе ксантин-ксантиноксидаза (NBT-тест) и как ингибирующая способность для фермента липоксигеназы. В NBT-тесте комплексы **6** и **7** проявили прооксидантные свойства, что может являться одним из механизмов их цитотоксичности. Кроме того, все соединения оказались умеренными ингибиторами липоксигеназы.

Изучение люминесцентных свойств показало, что в форме порошка соединения демонстрируют квантовые выходы (QY) только до 20 %, в то время как для растворов в ДМСО QY квантовые выходы достигают 67 % (**4**) при концентрациях в 100  $\mu\text{M}$ .

Цитотоксичность синтезированных веществ оценена в колориметрическом тесте по определению клеточной метаболической активности (МТТ-тест) на 4 клеточных линиях. Комплекс **3** является соединением-хитом с наименьшим значением  $IC_{50} = 1.5 \mu\text{M}$  для линии A549, однако для лиганда **1** наблюдается собственная токсичность в миллимолярном диапазоне, что говорит о наличии у него молекулярной мишени.

Полученные результаты позволяют предложить синтезированные соединения в качестве потенциальных противоопухолевых и тераностических агентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 22–63–00016).*

**Получение и свойства гибридных микросфер ватерита с хондроитинсульфатом****Мишин П.И.<sup>1</sup>, Мальцева Л.Н.<sup>1</sup>, Михальчик Е.В.<sup>2</sup>, Балабушевич Н.Г.<sup>1</sup>***Студент, 1 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА,  
Москва, Россия**E-mail: [pmishin2005@gmail.com](mailto:pmishin2005@gmail.com)*

Ватерит проявляет ряд свойств, которые позволяют его использовать в качестве основной матрицы для доставки лекарств и ферментов в клетки-мишени. Кроме главного недостатка – термодинамической нестабильности – ватерит является биodeградируемым пористым материалом, легко синтезируемым в лабораторных условиях. Гибридные частицы с биополимерами позволяют стабилизировать фазу ватерита и обладают новыми свойствами.

Хондроитинсульфат входит в состав хрящей многих млекопитающих. Подобный гликозаминогликан находит применение в лекарствах от остеохондроза, а также в качестве «сшивающего агента» при создании биферментных конъюгатов.

Целью работы является выявление преимуществ и недостатков гибридных частиц ватерита с хондроитинсульфатом для использования при доставке лекарственных веществ.

Синтез ватерита проводился методом спонтанной кристаллизации с точно заданной скоростью перемешивания раствора, температурой и временем созревания. Хондроитинсульфат включался соосаждением. Для анализа свойств гибридных частиц ватерита были исследованы площадь поверхности частицы, размер и средний объем пор методом БЭТ, дзета-потенциал методом ДЛС, размер частиц и нанокристаллитов методом СЭМ и соотношенте кальцит-ватерит методом РФА. Для изучения взаимодействия с внутренними средами организма адсорбцию человеческого сывороточного альбумина, каталазы и гликопротеина слизистой муцина анализировали спектрофотометрически. Активность адсорбированной каталазы анализировали по разложению пероксида водорода.

Гибридные микросферы ватерита с хондроитинсульфатом (ССХС) по сравнению контрольными микросферами ватерита (СС) имели меньший диаметр ( $2.1 \pm 0.8$  и  $3.9 \pm 0.6$  мкм для ССХС и СС соответственно), большую площадь поверхности ( $47 \pm 5$  и  $36 \pm 4$  м<sup>2</sup>/г), близкий размер пор (115 и 111 Å) и меньший размер нанокристаллитов ( $26 \pm 12$  и  $38 \pm 12$  нм). Соотношение кальцит-ватерит в частицах было одинаковым (2.6 на 97.4 % и 2.5 на 97.5 % для ССХС и СС соответственно). Гибридные микросферы характеризовались отрицательным поверхностным зарядом ( $-12.4 \pm 1.2$  и  $2.3 \pm 0.3$  мВ для ССХС и СС соответственно), что свидетельствовало о наличии сульфатированного гликозаминогликана на поверхности частиц.

Сорбция на гибридных частицах альбумина (12.7 и 13.5 мг/г) и муцина (8.3 и 7.1 мг/г) были близки. Имобилизованная на частицах каталаза сохраняла активность, причем для аддукта гибридных частиц ССХС с адсорбированной каталазой по сравнению с аддуктом контрольных микросфер ватерита СС и нативным ферментом максимум активности наблюдался в более щелочной области (рН 8.0, 7.5 и 7.0 соответственно).

Таким образом, в работе были получены и охарактеризованы гибридные микросферы ватерита с хондроитинсульфатом, показано изменение их морфологии и по сравнению с контрольными микросферами ватерита, которое не оказывало влияние на сорбцию человеческого сывороточного альбумина и муцина из желудка свиньи.

*Работа поддержана РФФ, грант 23-45-10026.*



**Детекция маркера CD133 в глиобластоме человека с помощью аптамеров****Моисеенко В.Л.<sup>1</sup>, Антипова О.М.<sup>1</sup>, Павлова С.В.<sup>2</sup>,  
Фаб Л.В.<sup>2</sup>, Павлова Г.В.<sup>2,3</sup>, Копылов А.М.<sup>1</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН, Москва, Россия*<sup>3</sup>*НМИЦ нейрохирургии им. ак. Н. Н. Бурденко, Москва, Россия**E-mail: [valerian.moiseenko@gmail.com](mailto:valerian.moiseenko@gmail.com)*

Трансмембранный белок CD133 – маркер опухолевых стволовых/прогениторных клеток глиобластомы (ГБ). Детекция CD133 на поверхности клеток проводится с использованием антител. В литературе описано несколько ДНК- и РНК-аптамеров к CD133 – «химических антител». [1, 2]

Исследовали связывание CD133 на поверхности клеток с 2'F-У-РНК-аптамерами А15 (15 нт) и В19 (19 нт) и ДНК-аптамером Cs5 (51 нт), содержащими метки Cy5 и FAM, на линейных культурах Сасо-2 и НСТ116, а также на клетках первичных культур ГБ человека G01 и Sus методами проточной цитофлуориметрии и конфокальной микроскопии.

Проточной цитометрией показано, что РНК- и ДНК-аптамеры связываются как с клетками линейных культур, так и с клетками пациентов (Рис. 1). При этом интенсивность флуоресценции сдвигается сопоставимо при связывании аптамеров А15 и В19 с линейными клетками.

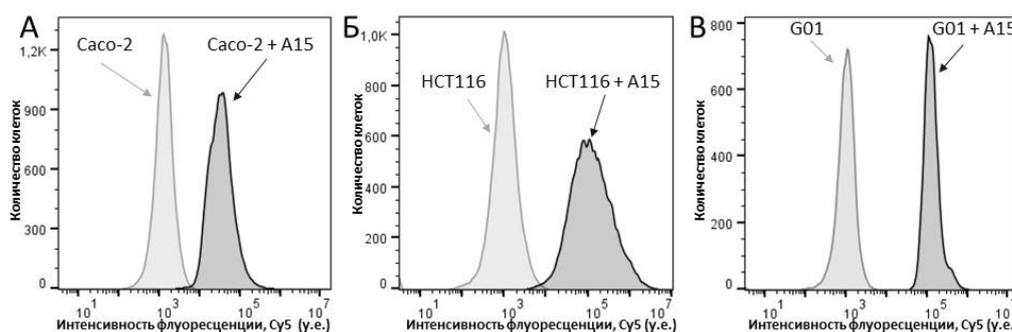


Рис. 2. Проточная цитофлуориметрия клеток линейных и первичных культур с РНК-аптамером А15-Сy5: А – Сасо-2, Б – НСТ116, В – G01

По данным конфокальной микроскопии флуоресцентно меченые РНК- и ДНК-аптамеры окрашивают CD133+ клетки. Клетки Сасо-2 окрашиваются РНК-аптамерами с меткой Cy5 и ДНК-аптамерами с метками FAM или Cy5 лучше, чем клетки культуры НСТ116, что согласуется с большей экспрессией CD133 в клетках культуры Сасо-2. РНК- и ДНК-аптамеры с различными флуоресцентными метками по-разному окрашивают клетки первичных культур.

Таким образом, аптамеры узнают CD133 на поверхности клеток линейных культур. Взаимодействие РНК- и ДНК-аптамеров с клетками пациентов требует дальнейшего исследования.

**Литература**

1. Shigdar S, Qiao L, Zhou S-F, Xiang D, Wang T, Li Y, Lim LY, Kong L, Li L, Duan W., RNA aptamers targeting cancer stem cell marker CD133 // *Cancer Lett.* 2013. Vol. 330(1). P. 84-95.
2. Li W, Wang Z, Gao T, Sun S, Xu M, Pei R., Selection of CD133-targeted DNA aptamers for the efficient and specific therapy of colorectal cancer // *J. Mater. Chem. B.* 2022. Vol. 10. P. 2057-2066

**Получение и свойства гибридных микросфер ватерита с фукоиданом****Мосиевич Д.В.<sup>1</sup>, Мальцева Л.Н.<sup>1</sup>, Михальчик Е.В.<sup>2</sup>, Балабушевич Н.Г.<sup>1</sup>***Студент, 4 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА,  
Москва, Россия**E-mail: [dankir98@gmail.com](mailto:dankir98@gmail.com)*

Ватерит – полиморфная модификация карбоната кальция, обладающая сферической формой и пористой структурой. Особый интерес уделяется ватериту, как носителю биологически активных веществ. Однако данная модификация карбоната кальция является термодинамически неустойчивой, поэтому для стабилизации ватерита в его структуру включают различные биополимеры, а сформированные частицы называют гибридными. Для получения гибридных частиц был выбран фукоидан — сульфатированный биополимер из остатков фукозы, который проявляет противовоспалительные, антиоксидантные свойства и противоопухолевую активность.

Целью работы являлось получение и анализ гибридных микросфер ватерита с фукоиданом.

Контрольные микросферы ватерита (СС) синтезировали сливанием растворов, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в присутствии трис-буфера, а гибридные микросферы с фукоиданом (ССФ) получали методом соосаждения. Частицы анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии, динамического лазерного светорассеяния и метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. На частицы сорбировали человеческий сывороточный альбумин, каталазу и муцин из желудка свиньи при рН 7.4. Включение белков и гликопротеина определяли спектрофотометрически, а активность каталазы при рН 6–9 анализировали по расщеплению пероксида водорода.

Результаты анализа микросфер ССФ и СС приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика микросфер ватерита

Частицы	Диаметр частиц, мкм	$\zeta$ -потенциал, мВ	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, Å	Включение, мг/г		
					альбумин	каталаза	муцин
СС	3.9 ± 0.6	2.3 ± 0.3	30 ± 3	114 ± 11	14 ± 3	19 ± 5	7.1 ± 1.1
ССФ	2.2 ± 0.4	-11.6 ± 0.4	58 ± 6	36 ± 4	7 ± 1	4 ± 1	3.4 ± 0.4

Гибридные микросферы ССФ по сравнению с контрольными микросферами СС обладали меньшим диаметром и слабо отрицательным зарядом, что связано с наличием в частицах отрицательно заряженного соосажденного фукоидана. Размер пор гибридных микросфер ССФ был почти в 3 раза меньше, а площадь поверхности — в 2 раза больше, чем у контрольных микросфер СС.

Сорбция отрицательно заряженных альбумина, каталазы и муцина в гибридные микросферы ССФ было меньше, чем в микросферы СС. Получены и проанализированы изотермы адсорбции альбумина и муцина на двух микросферах ССФ и СС, рассчитаны равновесные параметры сорбции.

Максимальная активность нативной каталазы и иммобилизованной в микросферы СС и ССФ наблюдалась с при 7.0, 7.5 и 8 соответственно.

Таким образом, благодаря соосаждению отрицательно заряженного фукоидана удалось изменить морфологию и свойства микросфер ватерита.

*Работа поддержана РНФ, грант 23-45-10026.*



## Разработка непрямого конкурентного иммуноферментного анализа для количественного определения фолиевой кислоты

Мощева А.Г.<sup>1,2</sup>, Гальвидис И.А.<sup>1</sup>, Буркин М.А.<sup>1</sup>

Младший научный сотрудник; студентка, 1 курс магистратуры  
<sup>1</sup>ФГБУН «Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова», лаборатория биоконъюгатов, Москва, Россия  
<sup>2</sup>НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

E-mail: [ayyi@fmap.me](mailto:ayyi@fmap.me)

Фолиевая кислота (ФК) является одним из основных витаминов группы В, который играет важную роль в различных биологических процессах, включая синтез и метилирование ДНК, метаболизм гомоцистеина и формирование эритроцитов. Отклонения от нормального физиологического уровня (6–20 нг/мл) может провоцировать развитие многочисленных заболеваний, таких как порок развития нервной трубки у плода, мегалобластная анемия, онкологические и сердечно-сосудистые заболевания. Поэтому важно иметь инструмент для точного измерения ФК в биоматериале человека.

Иммуноферментный анализ (ИФА) — это высокочувствительный аналитический метод, позволяющий измерить уровень аналита в различных биологических образцах. Кроме того, это практичный метод для проведения скрининговых исследований, что выгодно отличает его от трудоемких физико-химических методов, которые требуют сложной и времязатратной пробоподготовки.

Целью данной работы было создание непрямого конкурентного ИФА для количественного определения ФК в биологических образцах.

В нашей работе получены антитела в результате иммунизации кроликов БСА-адг-ФК (Схема 1) — конъюгатом ФК и бычьим сывороточным альбумином (БСА), соединенных линкером — дигидразидом адипиновой кислоты (адг). В качестве твердофазного антигена в результате сравнения с конъюгатом желатина (Жел) и ФК (гомологичный антиген) в итоге был выбран конъюгат желатина и метотрексата (МТТ) — антагониста ФК (гетерологичный антиген). Гетерологичный формат анализа показал чувствительность в 500 раз больше, чем гомологичный.

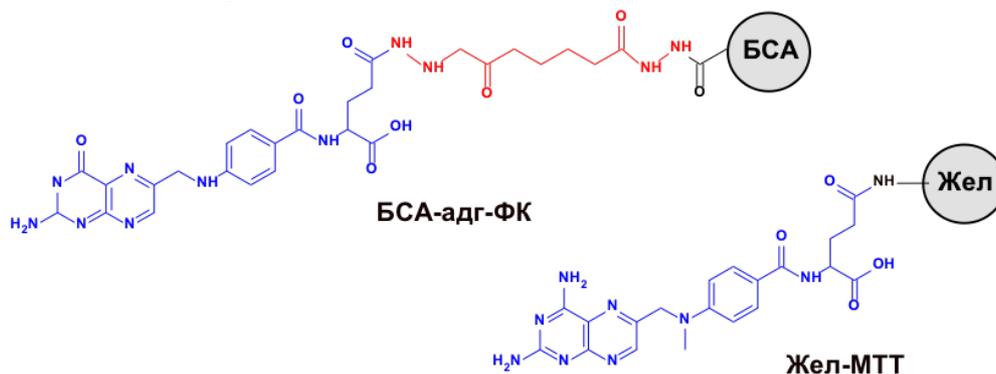


Схема 1. Структуры конъюгатов иммуногена БСА-адг-ФК и твердофазного антигена Жел-МТТ

Разработанная система анализа имеет высокую специфичность и чувствительность ( $IC_{50} = 0.51$  нг/мл), рабочий диапазон 0.08–2.98 нг/мл. Хороший уровень выявления ФК в образцах культуральных питательных сред, продуктах питания и сыворотке крови человека с известным содержанием аналита свидетельствует о пригодности анализа для скрининговых исследований разнообразных био- и фарматериалов и контроля уровня ФК в сыворотке крови.



**Определение антибиотикорезистентности  
методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии**

**Мушенков В.А., Завьялова Е.Г.**

Студент, 4 курс специалитета

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

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

МТТ-тест — метод, основанный на превращении клеточными ферментами 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолбромидом (МТТ) в нерастворимый яркоокрашенный формазан. Данный тест широко используется для определения метаболической активности клеток, как прокариот, так и эукариот [1]. Для определения концентрации формазана обычно применяется спектрофотометрический метод. Преимущество детекции формазана при помощи SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy, поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия) заключается в высокой чувствительности метода: фактор усиления сигнала на поверхности достигает  $10^8$ – $10^{11}$ , и в некоторых случаях SERS позволяет обнаруживать отдельные молекулы [2]. Комбинация методов SERS-MTT предложена для измерения метаболической активности малого количества клеток без предварительного выращивания культур, что сократит время проведения анализа и позволит создать быстрый метод определения антибиотикорезистентности на его основе.

В текущем проекте была разработана методика определения формазана в клетках при помощи рамановской спектроскопии. Кинетика накопления формазана в клетках подтверждена данными спектрофотометрии. Далее было проведено исследование поверхностного усиления рамановского спектра формазана. В качестве усиливающей поверхности использовались Ag/Cr наночастицы, нанесённые на полиэтилентерефталатную мембрану с порами диаметром 70–90 нм. В контрольном опыте (без усиливающей поверхности) был получен существенно более низкий сигнал, и таким образом доказано многократное усиление сигнала формазана поверхностью. Были получены рамановские спектры единичных клеток *E. coli*, прокрашенных формазаном. Предложенная методика определения антибиотикорезистентности успешно применена к штаммам *E. coli* с устойчивостью к левофлоксацину, эритромицину и тетрациклину.

**Литература**

1. Grela E., Kozłowska J., Grabowiecka A. Current methodology of MTT assay in bacteria – A review //Acta histochemica. 2018. Vol. 120. №. 4. P. 303-311.
2. Schlücker S. Surface-Enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications //Angewandte Chemie International Edition. 2014. Vol. 53. №. 19. P. 4756-4795.



**Биополиэлектrolитные комплексы, загруженные ципрофлоксацином***Николаев А.А., Лопашинова Е.П., Годзишевская А.А.,**Курасова М.Н., Критченков А.С.**Студент, 1 курс магистратуры**Российский университет дружбы народов,**факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия**E-mail: [nikolaev-anan@rudn.ru](mailto:nikolaev-anan@rudn.ru)*

В настоящее время при получении полиэлектrolитных комплексов, как правило, используются биосовместимые и биоразлагаемые полимеры (хитин, хитозан, гиалуроновая кислота), что обусловлено их экологичностью, нетоксичностью и возможностью использования подобных соединений в биологических средах [1]. Макромолекулы, удерживаемые в составе комплекса солевыми связями, представляют собой идеальную основу для включения меньших по размеру молекул антибиотика [2].

В ходе исследования были получены полиэлектrolитные комплексы (ПЭК) на основе катионного производного хитозана (хитозан-ГТМА) и гиалуроната натрия в качестве полианиона, как пустые, так и загруженные ципрофлоксацином (Рис. 1).

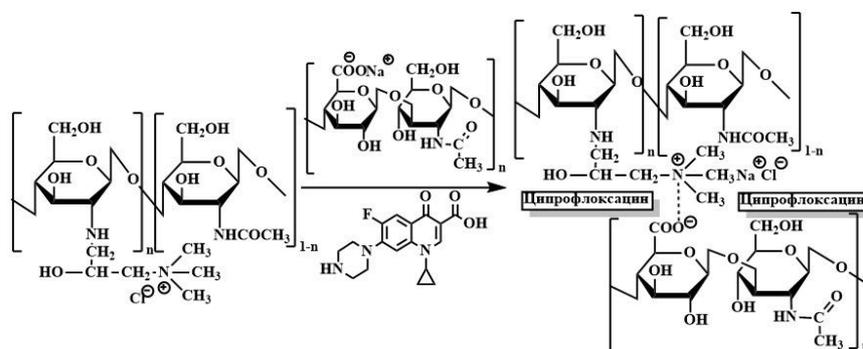


Рис. 1. Загруженные ципрофлоксацином ПЭК

В результате комплексного инструментального анализа синтезированных соединений было установлено:

1. При загрузке антибиотика не нарушается структура полимеров (рентгенофазовый анализ).
2. Полученные частицы имеют стабильные во времени размеры (динамическое рассеяние света).
3. Во время загрузки антибиотика происходит изменение заряда частиц (электрофоретическое рассеяние света).
4. Происходит взаимодействие полимеров с антибиотиком (ИК-спектроскопия).
5. Введение антибиотика не влияет на термическую стабильность полимеров (дифференциально-термический анализ).

*Работа выполнена при поддержке РФФ (23-23-00022).*

**Литература**

1. Vasile C., Pieptu D., Dumitriu R.P., Pânzariu A., Profire L. Chitosan/hyaluronic acid polyelectrolyte complex hydrogels in the management of burn wounds // Revista medico-chirurgicala a Societatii de Medici si Naturalisti din Iasi. 2013. T. 117. №. 2. С. 565–571.
2. Mohammed A.S.A., Naveed M., Jost N. Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities) // J. Polym. Environ. Springer US, 2021. T. 29, № 8. С. 2359–2371.



**Синтез фосфат-модифицированных нуклеотидов  
с использованием реакции Штаудингера  
Новгородцева А.И.<sup>1,2</sup>, Ломзов А.А.<sup>2</sup>, Васильева С.В.<sup>2</sup>**

*Студент, 2 курс магистратуры*

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,  
Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
Новосибирск, Россия*

*E-mail: [a.novgorodtseva@g.nsu.ru](mailto:a.novgorodtseva@g.nsu.ru)*

Альфа-модифицированные нуклеозид-трифосфаты имеют важное значение в ферментативном синтезе, поскольку в результате отщепления пирофосфата уже модифицированный нуклеотид встраивается в ДНК или РНК. Преимуществом данного подхода является то, что полимеразы селективно присоединяют определенный стереоизомер (Sp), синтезируя диастереомерно чистые модифицированные ДНК и РНК.

Перспективность модифицированных трифосфатов была показана для катализируемого ферментом матрично-независимого синтеза ДНК терминальной дезоксирибонуклеотидилтрансферазой человека [1] на примере 5'-(1,3-диметилимидазол)-трифосфата тимидина. Было показано, что rpp(DMI)T может служить субстратом и останавливать дальнейшее удлинение нуклеиновых кислот.

В данном исследовании мы разработали эффективные протоколы синтеза новых соединений - нуклеозидных 5'- $\alpha$ -иминофосфатов по реакции Штаудингера. Это реакция трехвалентного атома фосфора и азидов с электронно-акцепторной группой.  $\alpha$ -иминофосфаты представляют собой миметики нуклеотидов, в которых атом кислорода в альфа-фосфатной группе заменен на иминогруппу (=N-R). Были получены различные производные 5'-иминомонофосфатов нуклеозидов.

В качестве исходных соединений для синтеза монофосфатов были выбраны защищенные фосфорамидиты тимидина и цитидина. В процессе синтеза амидная группа заменялась на цианэтильную, после чего органический азид реагировал с полученным триэфиром. Далее проводили обработку триэтиламиноом для удаления одной цианэтильной группы по механизму  $\beta$ -элиминирования и затем водным аммиаком для снятия всех защит. Монофосфаты 5'-(N-(метилсульфонил)-иминофосфата тимидина, 5'-(N-(*p*-толуолсульфонил)-иминофосфата-цитидина, 5'-(N-(1,3-диметилимидазолил)-иминофосфата тимидина, 5'-(N-бензотиазол)-иминофосфата тимидина, 5'-(N-бензоксазол)-иминофосфата тимидина и 5'-(N-бензимидазола)-иминофосфата тимидина были синтезированы из соответствующих азидов. Последние три были синтезированы впервые и полностью охарактеризованы методами ЯМР и УФ спектроскопии, масс-спектрометрии и ВЭЖХ.

Поскольку разработанный химический метод синтеза трифосфатных производных на основе иминомонофосфатов нуклеозидов не давал удовлетворительных выходов [1], были опробованы другие подходы для синтеза 5'- $\alpha$ -иминофосфатов исходя из Н-фосфоната и фосфорамидита тимидина в реакции с азидом и пирофосфатом в различных вариациях. В настоящий момент проводятся исследования, направленные на подтверждение структуры полученных продуктов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект №21-64-00017.*

#### **Литература**

1. Vasilyeva S.V., Kuznetsova A.A., Baranovskaya E.E., Kuznetsov N.A., Lomzov A.A., Pyshnyi D.V. Synthesis of the new nucleoside 5'- $\alpha$ -iminophosphates using Staudinger reaction //Bioorganic Chemistry. 2022. Vol. 127. P. 105987-105995.





**Влияние муцина на процессы трансформации нитрозильных комплексов железа с тиосульфатными и 3,4-дихлортиофенольными лигандами**  
**Новикова В.О.<sup>1</sup>, Покидова О.В.<sup>1</sup>, Куликов А.В.<sup>1</sup>, Санина Н.А.<sup>1,2,3</sup>**

*Аспирант, 2 год обучения*

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Мытищи, Россия*

*E-mail: [veronika@icp.ac.ru](mailto:veronika@icp.ac.ru)*

Жизненно важная роль монооксида азота (NO) связана с его участием в ряде различных физиологических процессов в живых организмах, таких как передача сигнала в нервной системе, вазодилатация и вазоконстрикция и др. Самопроизвольное высвобождение NO в растворе возможно из экзогенных доноров оксида азота: нового класса перспективных соединений — нитрозильных комплексов железа (НКЖ) с серосодержащими лигандами.

В данной работе были исследованы два представителя НКЖ:  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (комплекс 1) [1] и  $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{NO})_4]$  (комплекс 2) [2]. Комплекс 1 представляет собой биядерный анионный тетранитрозильный тиосульфатный комплекс, он обладает антиметастатической активностью (исследованной на меланоме B16 и LL-карциноме), также он ингибирует ферментативную активность  $\text{Ca}^{2+}$ -АТФазы, что препятствует образованию тромбов. Тиофенол и некоторые его производные, включённые в состав лигандов биядерного НКЖ с 3,4-дихлортиофенольными лигандами, показывают цитотоксическое и мощное гепатопротекторное действие.

В настоящей работе рассмотрено взаимодействие данных НКЖ с муцином (MUCII), который является основным белком слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта. Он содержит богатый цистеином домен, который является потенциальной мишенью действия для продуктов распада комплексов. Кроме того, MUCII может адсорбировать НКЖ на поверхности за счет слабых межмолекулярных взаимодействий.

Согласно данным УФ-Вид-спектроскопии, наличие муцина в реакционной смеси влияет на скорость распада комплексов, пути трансформации НКЖ отличаются от таковых в буферных растворах той же концентрации. Метод ЭПР-спектроскопии подтверждает образование устойчивого во времени триплета в присутствии MUCII. Генерация NO, которая оценивалась реакцией Грисса (по кинетике образования нитрит-ионов), в системе с комплексами происходит не пролонгировано, и уровень образующихся нитритов отличается в зависимости от исходной структуры НКЖ.

*Исследование НКЖ с 3,4-дихлортиофенольными лигандами выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, <https://rscf.ru/project/22-73-10049/>. Исследование НКЖ с тиосульфатными лигандами выполнено по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.*

#### **Литература**

1. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N., Golovina N.I., Shilov G. V., Shul'ga Y.M., Martynenko V.M., Ovanesyan N.S. Synthesis, Structure and Solid-Phase Transformations of Fe-Nitrosyl Complex  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // Russ. J. Coord. Chem. 2005. Vol. 31. № 5. P. 301-306.
2. Pokidova O. V., Novikova V.O., Emel'yanova N.S., Kormukhina A.Y., Kulikov A. V., Utenyshev A.N., Lazarenko V.A., Ovanesyan N.S., Starostina A.A., Sanina N.A. A nitrosyl iron complex with 3,4-dichlorothiophenolyl ligands: synthesis, structures and its reactions with targets – carriers of nitrogen oxide (NO) in vivo // Dalt. Trans. 2023. Vol. 52. № 9. P. 2641-2662.





**Взаимодействие AP-эндонуклеазы 1 человека  
с модифицированными фрагментами промотора гена *hTERT*  
Новоселов К.А.<sup>1</sup>, Дятлова Е.А.<sup>2</sup>, Ерошенко Д.А.<sup>2</sup>, Савицкая В.Ю.<sup>1</sup>**

Студент 6 курса

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: [kir98alekc@mail.ru](mailto:kir98alekc@mail.ru)

В ходе каждого клеточного деления концевые участки хромосом, теломеры, сокращаются на 3–6 нуклеотидов. Теломераза – фермент, добавляющий определённую последовательность (TTAGGG в случае позвоночных) к теломерным повторам, активный в стволовых, половых и раковых клетках. Мутации в промоторе гена теломеразной обратной транскриптазы (*TERT*) человека встречаются при множественных видах рака и часто представлены заменами G>A матричной цепи в позициях 124, 146 и двойной заменой 138/139 относительно стартового кодона. Полагают, что данные мутации образуют сайт связывания факторов семейства ETS, действие которых повышает экспрессию гена *TERT* [1].

Известно, что G-мотивы матричной цепи промотора *TERT* способны образовывать неканоничную G-квадруплексную структуру (G4) [2]. Мы предположили, что закрепление описанных неудаляемых тканеспецифичных мутаций может быть результатом снижения эффективности работы систем репарации ДНК в области G4. Для проверки этой гипотезы было изучено взаимодействие фермента эксцизионной репарации оснований (BER) апурин-апиримидиновой (AP-) эндонуклеазы 1 человека (hAPE1) с модельными фрагментами промотора *hTERT*, содержащими замены G>F (где F – 1,2-дидезоксирибоза, устойчивый к спонтанному β-элиминированию аналог AP-сайта) в различных положениях, соответствующих “драйверным” мутациям.

В первую очередь мы определили влияние положения замены G>F в матричной цепи промотора *hTERT* на гидролитическую активность hAPE1 в условиях формирования квадруплекса. Степень гидролиза субстратов варьировалась от 70 до 10%, убывая в ряду: 138 > 138,139 > 146 > 139 > 124. Описанная тенденция сохранялась по крайней мере во временном интервале от 2 до 60 мин. Однако сродство hAPE1 к изучаемым фрагментам ДНК, охарактеризованное константами диссоциации комплексов с помощью измерения интерференции слоя биомолекул, практически не зависело от положения остатка F. Методом кругового дихроизма было показано, что все модельные фрагменты формируют параллельный G4. Введение единичного остатка F понижает термическую стабильность G4 на 2–5 °С. В условиях, которые не способствуют образованию квадруплексных структур, активность hAPE1 существенно возрастает и не зависит от положения модификации.

Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что закрепление мутаций в промоторе гена *hTERT*, особенно в позиции 124 относительно стартового кодона, может быть результатом сниженной эффективности работы системы BER.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-14-00161).

#### Литература

1. Pavlova A. V. *et. al.* G-Quadruplex Formed by the Promoter Region of the *hTERT* Gene: Structure-Driven Effects on DNA Mismatch Repair Functions // *Biomedicines*. 2022. Vol. 10. P. 1871.
2. Wang K. *et. al.* TERT promoter mutations are associated with distant metastases in upper tract urothelial carcinomas and serve as urinary biomarkers detected by a sensitive castPCR // *Oncotarget*. 2014. Vol. 5. P. 12428–12439.



**Наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для неинвазивного отслеживания клеточных препаратов****Ода В.В.<sup>1</sup>, Саркисова В.А.<sup>3</sup>, Иванова А.В.<sup>1</sup>, Абакумов М.А.<sup>1,2</sup>**

Студент, 4 курс бакалавриата

<sup>1</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова, Москва, Россия<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, биологический факультет, Москва, РоссияE-mail: [oda-vera@mail.ru](mailto:oda-vera@mail.ru)

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) рак является одной из ведущих причин смертности во всем мире. Одним из наиболее развивающихся направлений в терапии онкологических заболеваний, в настоящее время, является иммунотерапия рака. В данной области большое развитие получила терапия с использованием дендритноклеточных вакцин [1]. Следует понимать, что, по сравнению с фармакологическими препаратами, клетки являются гораздо более сложными живыми системами, которые необходимо тщательно контролировать после введения в организм, например, при помощи магнитно-резонансной томографии (МРТ), чтобы избежать побочных эффектов.

В данном исследовании в качестве контрастных агентов для МРТ были получены магнитные наночастицы (МНЧ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, поверхность которых была модифицирована молекулами 3,4-дигидроксифенилуксусной кислоты (ДОПАК) и поли(этиленгликоль) диамин (ПЭГ) для стабилизации наночастиц. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был определен размер МНЧ, который составил  $8 \pm 2$  нм, а рентгенофазовый анализ позволил установить, что средний размер единичного кристаллита  $8.03 \pm 0.03$  нм, что хорошо согласуется с результатами ПЭМ и говорит об одноименности синтезированных наночастиц. Благодаря исследованию МНЧ на вибромагнитометре, было установлено, что наночастицы суперпарамагнитны и их намагниченность насыщения равна 65,65 эме/г. Гидродинамический размер наночастиц после каждой стадии модификации поверхности был оценен методом динамического рассеяния света. Методом ИК-спектроскопии было идентифицировано наличие валентных колебаний функциональных групп от молекул ДОПАК и ПЭГ. Оценку коэффициента поперечной релаксации  $R_2 = 492.2 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  проводили методом МРТ, значение которого оказалось в 5 раз выше, чем указано в литературе, что говорит о высокой контрастности полученных наночастиц [2]. Токсичность МНЧ в концентрациях 25–200 мкг/мл в отношении дендритных клеток была оценена с помощью резазуринового теста, благодаря которому было выявлено нетоксическое действие наночастиц в большинстве исследуемых концентраций. А накопление наночастиц различной концентрации в клетках было исследовано методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), где с ростом концентрации увеличивается количество железа на клетку.

Таким образом, были получены и охарактеризованы стабильные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ДОПАК-ПЭГ, которые вполне можно использовать в качестве контрастных агентов для МРТ, что доказывают исследования *in vitro*.

**Литература**

1. Palucka K., Banchereau J. Cancer immunotherapy via dendritic cells // Nature Reviews Cancer. 2012. Vol. 4 (12). P. 265–277.
2. Wan J. [и др.]. Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging // Chemical Communications (Cambridge, England). 2007. Vol. 47. P. 5004–5006.





## Структурно-функциональные свойства систем доставки соединений железа на основе комплексов гость-хозяин, включенных в поры неорганического носителя, для терапии анемии

Орлова П.Д.<sup>1</sup>, Ле-Дейген И.М.<sup>2</sup>, Мешков И.Б.<sup>3</sup>, Калинина А.А.<sup>3</sup>, Кудряшова Е.В.<sup>2</sup>

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: [p.orlova2021@mail.ru](mailto:p.orlova2021@mail.ru)

Анемия – одно из самых распространенных заболеваний кровеносной системы, и может представлять существенную угрозу для человека, однако лечение затруднено серьёзными побочными эффектами, в первую очередь связанными с ЖКТ при пероральном введении препаратов. Таким образом, актуальной задачей является создание новых систем пероральной доставки соединений железа с улучшенными биофармацевтическими свойствами. Одним из перспективных вариантов нам представляется включение соединений железа в торы циклодекстринов, а затем включение таких комплексов в силикагели. Подобная комбинация потенциально обеспечивает высвобождение содержимого в кишечнике и должна обладать высокой биосовместимостью и ёмкостью по соединениям железа, о чем свидетельствуют ранее опубликованные материалы.

В данной работе в качестве железосодержащего препарата рассмотрены хлорид железа (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и D-глюконат железа (II). Методом УФ-спектроскопии была получена калибровочная зависимость поглощения раствора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от концентрации ионов железа в солянокислом буферном растворе,  $\text{pH} = 4$ , при длине волны 297 нм в диапазоне концентраций ионов железа от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  М. Тем же методом была получена калибровочная зависимость поглощения раствора D-глюконата железа (II) от концентрации ионов железа в солянокислом буферном растворе,  $\text{pH} = 4$ , при длине волны 328 нм в диапазоне концентраций ионов железа от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  М.

В качестве систем доставки были изучены 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин (ГП- $\beta$ -ЦД) и полиметилсилсесквиоксанные силикагели (ПМССО) различного состава: чистый ПМССО, гидрогели в соотношении ПМССО/силикат натрия 1:1 и 1:2. Рассмотрены особенности комплексообразования ГП- $\beta$ -ЦД с выбранными соединениями железа в различных средах (варьировали  $\text{pH}$  от 2.0 до 7.4). ПМССО-силикагели получали методом «золь-гель» в результате взаимодействия метилтриэтоксисилана с гидроксидом натрия с последующим подкислением уксусной кислотой. К полученным силикагелям добавляли силикат натрия в различных соотношениях для образования силикатных звеньев и оставляли созреть минимум на 10 часов. Была исследована сорбционная активность ПМССО-силикагелей в отношении  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Минимальное значение сорбционной ёмкости составило 89 %. Так же была установлена зависимость сорбционных свойств силикагелей от их состава.

Проведенные исследования уже на данном этапе свидетельствуют о перспективности использования подобных систем для доставки железосодержащих препаратов.



**ДНК-наносенсор для детекции участков ДНК с большим количеством повторов****Перепелица Е.С., Романова А.А., Рубель М.С.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [perepelitsa@scamt-itmo.ru](mailto:perepelitsa@scamt-itmo.ru)*

ДНК-наносенсоры являются перспективной технологией для диагностики инфекционных, наследственных и других социально значимых заболеваний. В основе работы ДНК-наносенсоров заложено действие дезоксирибозимного ядра (ДНКзим), которое способно расщеплять молекулы флуоресцентного субстрата, что и служит аналитическим сигналом. Для детекции используются олигонуклеотидные аналит-связывающие фрагменты, связанные с ядром и способные распознавать последовательности ДНК или РНК посредством гибридизации с ними. ДНК-наносенсоры обладают высокой специфичностью и чувствительностью [1], однако для дальнейшего развития технологии необходимо понимать возможность ее использования применительно к более сложным анализам, содержащим, например, большое количество повторяющихся триплетов.

В данном проекте в качестве модели используется ген НТТ, кодирующий хантингтин – белок, участвующий в патогенезе болезни Хантингтона. Ген содержит два значимых участка, имеющих гиперповторы: регионы polyQ и polyP. PolyQ кодирует полиглутаминовый повтор и содержит ряд копий кодона CAG. Если их число превышает 35, развивается болезнь Хантингтона, что связано с неправильной конформацией хантингтина [2]. PolyP кодирует полипролиновый повтор, и, согласно литературе, его наличие снижает риск развития болезни даже при длинном участке polyQ.

Для детекции гена НТТ и его возможных вариантов, соответствующих риску развитию болезни или отсутствию этого риска, ДНК-наносенсор должен детектировать не только присутствие регионов polyQ и polyP, но и дифференцировать длину региона polyQ. Иными словами, сенсор должен выполнять функции логического вентиля. В работе предложена структура ДНК-наносенсора, который состоит из нескольких компонентов. Он имеет два детектирующих ДНКзима: первый распознает короткую последовательность участка polyQ, то есть его наличие, второй – его удлинение. При этом для каждого ДНКзима подбирается свой флуоресцентный субстрат. Также в состав сенсора входит олигонуклеотидная последовательность, распознающая присутствие участка polyP и заглушающая флуоресцентный сигнал от ДНКзима, детектирующего удлинение участка polyQ. Таким образом, в случае нормы, когда риск развития болезни Хантингтона снижен, ДНК-наносенсор сообщает один флуоресцентный сигнал, а при наличии риска за счет удлинения участка polyQ – два сигнала по двум каналам.

В настоящее время проект находится на стадии оптимизации компонента ДНК-наносенсора, распознающего короткий участок polyQ, при использовании синтетических субстратов.

*Работа поддержана грантом Министерства науки и высшей школы № FSER-2022-0009 и программой "Приоритет 2030".*

**Литература**

1. Kolpashchikov D. M. Evolution of Hybridization Probes to DNA Machines and Robots // Acc. Chem. Res. 2019. Vol. 52(7). P. 1949-1956.
2. Walker, F. O. Huntington's Disease // Lancet. 2007. Vol. 369. P. 218-228.



**Свойства трансаминазы из *Blastococcus saxobsidens*****в реакциях с D-аминокислотами и R-аминами****Петрова Е.С.<sup>1</sup>, Шилова С.А.<sup>1,2</sup>, Попов В.О.<sup>2,3</sup>, Безсуднова Е.Ю.<sup>2</sup>**

Студент, 5 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
биологический факультет, Москва, РоссияE-mail: [lispetrova@gmail.com](mailto:lispetrova@gmail.com)

Трансаминазы (ТА) – это пиридоксаль-5'-фосфат (PLP)-зависимые ферменты, катализирующие стереоселективный и обратимый перенос аминогруппы с аминокислоты / амина на кетокислоту / кетон с образованием новых аминокетосоединений [1]. По типу укладки PLP-связывающего домена ТА относятся к I и IV типам. По типу субстратной специфичности ТА IV типа включают три подсемейства: трансаминазы D-аминокислот (DAAT, D-amino acid aminotransferase), трансаминазы разветвленных L-аминокислот (BCAT, branched-chain amino acid aminotransferase) и трансаминазы (R)-аминов (R-TA, (R)-amine:pyruvate transaminase). Субстратная специфичность ТА определяется свойствами аминокислотных остатков, образующих активный центр. Для всех трех вышеперечисленных подсемейств были описаны характеристические мотивы аминокислотных последовательностей, определяющие специфичность ТА [2].

В данной работе охарактеризована ТА из *Blastococcus saxobsidens* (Blasa), характеристические мотивы которой отличаются от описанных ранее. Синтетический ген Blasa клонировали в плазмиду pET-21d, рекомбинантную форму фермента экспрессировали в клетках *E. coli* с His-tag на N-конце и выделяли с помощью металл-хелатной хроматографии.

В результате анализа каталитических свойств Blasa было установлено, что фермент активен как в реакциях с D-аминокислотами, так и в реакциях с первичными (R)-аминами. Переаминирование D-аминокислот характеризуется pH-оптимумом 8–9, деаминирование первичных (R)-аминов оптимально при pH 9. Температурный оптимум реакций с D-аминокислотами составил 40 °С, реакций с первичными (R)-аминами — 30 °С. При этом активность Blasa в реакциях с (R)-аминами ниже, чем в реакциях с D-аминокислотами. Для реакций *D-Glutamate + Pyruvate* и *(R)-1-phenylethylamine + Pyruvate*, катализируемых Blasa,  $k_{cat}$  составили  $7.5 \pm 0.3 \text{ c}^{-1}$  и  $0.074 \pm 0.003 \text{ c}^{-1}$ , соответственно. Проанализирована термостабильность Blasa в рабочих буферах (50 мМ К-фосфат, pH 8.0 и 50 мМ CHES pH 9.0), операционная стабильность Blasa в присутствии субстратов, а также влияние добавок на стабильность фермента. Обнаружено, что в рабочих условиях через 65 часов остаточная активность Blasa без добавок составила 20 %, в присутствии 10 % ДМСО — 80 %, а в присутствии 10 и 20 % глицерина — 10 %.

Работа поддержана грантом РФФ № 19-14-00164.

**Литература**

1. Bezsudnova E. Y., Popov V. O., Boyko K. M. Structural insight into the substrate specificity of PLP fold type IV transaminases // Applied Microbiology and Biotechnology volume. 2020. Vol. 104. P. 2343–2357.
2. Höhne M., Schätzle S., Jochens H., Robins K., Bornscheuer U. T. Rational assignment of key motifs for function guides in silico enzyme identification // Nature Chemical Biology. 2010. Vol. 6 (11). P. 807–813.





## Гены *ELOVL5* и *IGFBP6* модулируют чувствительность клеток рака молочной железы к ферроптозу

Разумовская А.В.<sup>1,2</sup>, Никулин С.В.<sup>2</sup>, Тоневецкий А.Г.<sup>2</sup>

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет биологии и биотехнологии, Москва, Россия

E-mail: [razumovskaya\\_00@mail.ru](mailto:razumovskaya_00@mail.ru)

На сегодняшний день лидирующую позицию в структуре заболеваемости и смертности женщин от злокачественных новообразований занимает рак молочной железы (РМЖ). Ранее в нашей лаборатории были выявлены значимые прогностические маркеры данного типа рака, а именно пара генов *ELOVL5* и *IGFBP6*, уровень экспрессии которых позволяет предсказать вероятность рецидива с высокими чувствительностью и специфичностью, а низкая экспрессия данных генов соответствует неблагоприятному прогнозу. *IGFBP6* является секретлируемым белком, который связывается с инсулиноподобными факторами роста (IGF), предотвращая их действие на клетки, а *ELOVL5* принимает непосредственное участие в удлинении полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), которые играют важную роль в метаболизме раковых клеток. Целью данной работы было изучение влияния сниженной экспрессии генов *ELOVL5* и *IGFBP6* на изменения липидного обмена в клетках рака молочной железы.

В исследовании в качестве модели были использованы клетки MDA-MB-231 со стабильным нокдауном гена *ELOVL5* или гена *IGFBP6*. Для оценки экспрессии генов использовали транскриптомный и протеомный анализы, а также ОТ-ПЦР. Содержание индивидуальных жирных кислот в клетках и кинетику поглощения ПНЖК клетками из питательной среды измеряли с помощью ВЭЖХ. Жизнеспособность клеток измеряли с помощью MTS теста. Проточную цитометрию использовали для измерения активации апоптоза. Для оценки накопления активных форм кислорода и образования липидных капель использовали флуоресцентную микроскопию. Активность антиоксидантного фермента глутатионпероксидазы (GPx4) измеряли колориметрическим методом.

Мы обнаружили, что нокдаун гена *IGFBP6* приводит к значительным изменениям профиля жирных кислот в клетках РМЖ и экспрессии многих генов, связанных с метаболизмом липидов. Поскольку известно, что некоторые ПНЖК ингибируют пролиферацию и вызывают гибель раковых клеток, мы также проверили реакцию клеток на отдельные ПНЖК и на комбинации докозагексаеновой кислоты (ДГК, n-3 ПНЖК) со стандартными химиотерапевтическими препаратами. Наши данные свидетельствуют о том, что внешние ПНЖК вызывают гибель клеток путем активации ферроптоза, железозависимого механизма гибели клеток с избыточным перекисным окислением липидов, а нокдаун каждого из рассматриваемых генов повышает чувствительность клеток к ферроптозу, вероятно, за счет значительного снижения активности антиоксидантного фермента GPx4. Кроме того, этому могут также способствовать наблюдаемые изменения липидного обмена после нокдауна гена *IGFBP6* и усиленное поглощение некоторых ПНЖК клетками из внешней среды. Применение стандартных химиотерапевтических препаратов в сочетании с индукторами ферроптоза показало, что в ряде случаев последние могут значительно усиливать действие препаратов, особенно в отношении клеток с низкой экспрессией гена *IGFBP6*.

Таким образом, результаты этого исследования показывают, что добавление ПНЖК к схеме лечения РМЖ с низкой экспрессией генов *IGFBP6* и *ELOVL5* в опухолевой ткани может быть потенциально полезным и заслуживает дальнейшего изучения в более приближенных к клиническим условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ и частично РФФ (проект № 19-15-00397).



**ДНК-наносенсоры для детекции участков ДНК склонных к образованию замен****Романова А.А., Перепелица Е.С., Рубель М.С.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: [romanova@scamt-itmo.ru](mailto:romanova@scamt-itmo.ru)*

ДНК-наносенсоры — один из перспективных методов диагностики различных заболеваний, в том числе инфекционных. ДНК-наносенсор представляет собой машину из нескольких аналит-связывающих “рук” — комплементарных целевой последовательности олигонуклеотидных цепей - и дезоксирибозимного ядра. “Руки” комплементарно связываются с целевой последовательностью, каталитическое ядро при этом захватывает флуоресцентный субстрат, при расщеплении которого ядром испускается флуоресцентный сигнал [1]. Хотя показано, что ДНК-наносенсоры обладают высокими чувствительностью и специфичностью, для улучшения диагностики важно понимать, возможно ли использовать ДНК-наносенсоры для детектирования аналита со сложными участками. Примером таких участков могут быть области с увеличенной вероятностью мутаций.

В данном проекте в качестве модели используются последовательности SARS-CoV-2, содержащие участок, склонный к мутациям. В последовательности, кодирующей спайк белок SARS-CoV-2, есть несколько таких участков. Спайк белок отвечает за проникновение в клетку и начало инфицирования, поэтому значительные изменения в его структуре могут оказать немалое влияние на патогенез вируса. Проведённые исследования показывают, что существуют пять распространённых мутаций в рецептор-связывающем домене (K417N, K417T, N501Y, E484K и S477N), которые изменяют инфекционность, трансмиссивность и антигенность белка. Мутантные варианты белка N501Y, E484K и S477N обладают при этом повышенным сродством к связыванию с рецептором ACE2 - мембранным белком, который некоторые коронавирусы используют как “точку входа” [2].

Для детекции вируса ДНК-наносенсор должен детектировать участок, вероятность мутаций в котором высока, при этом предел обнаружения сенсора (Limit of detection) должен быть не более 10 pM. В качестве аналита в данной работе используются последовательности, содержащие E484K и S477N. К настоящему времени, был разработан первичный дизайн для наносенсоров, но предел обнаружения для обоих наносенсоров составлял более 10 pM. После этого дизайн ДНК-наносенсоров был доработан для повышения чувствительности. Необходима дальнейшая проверка его свойств.

*Работа поддержана грантом Министерства науки и высшей школы № FSER-2022-0009 и программой "Приоритет 2030".*

**Литература**

1. Kolpashchikov D. M. Evolution of Hybridization Probes to DNA Machines and Robots // Acc. Chem. Res. 2019. Vol. 52(7). P. 1949-1956.
2. Fatihi S., et al. A rigorous framework for detecting SARS-CoV-2 spike protein mutational ensemble from genomic and structural features // Current Research in Structural Biology. 2021. Vol. 3. P. 290-300.



**Мембранотропные свойства нитрозильных комплексов железа****и их влияние на перекисное окисление липидов****Савушкин М.А.<sup>1</sup>, Полетаева Д.А.<sup>2</sup>, Солдатова Ю.В.<sup>2</sup>,****Санина Н.А.<sup>1,2</sup>, Файнгольд И.И.<sup>2</sup>**

Студент 3 курса

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, РоссияE-mail: [savushkin\\_maxim@mail.ru](mailto:savushkin_maxim@mail.ru)

Монооксид азота (NO) является медиатором множества биохимических и физиологических процессов в живых организмах. Биядерные нитрозильные комплексы железа (НКЖ) являются синтетическими моделями активных центров нитрозильных [2Fe-2S]-белков – природных резервуаров монооксида азота. Благодаря своей способности донировать NO без дополнительной активации в физиологических условиях данные соединения представляют значительный интерес для разработки потенциальных лекарственных препаратов для NO-терапии. В работе исследованы НКЖ, представляющие собой комплексы, содержащие серосодержащие лиганды природного происхождения и NO группы:  $[\text{Fe}_2(\text{SC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) и  $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$  (III).

Изучали взаимодействие НКЖ с фосфолипидной мембраной фосфатидилхолиновых липосом (мембранотропные свойства) с помощью метода люминесцентных зондов. В качестве зондов использовали красители эозин Y (имеющий в своей структуре 2 отрицательных заряда при нейтральных pH) и пирен – гидрофобной зонд, не имеющий зарядов и локализующийся в гидрофобных сайтах мембраны, в области жирнокислотных остатков фосфолипидов. Исследования проводили на модельных мембранах фосфатидилхолиновых липосом. С помощью спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse регистрировали спектры флуоресценции зондов в водных растворах и в составе фосфатидилхолиновых липосом. Определены константы Штерна-Фольмера ( $K_{sv}$ ) в водных растворах:  $K_{sv, \text{эозин/буфер}} = 0.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  (I),  $K_{sv, \text{эозин/буфер}} = 0.02 \cdot 10^4 \text{ M}$  (II) и в структуре фосфатидилхолиновых липосом:  $K_{sv, \text{эозин/липосома}} = 0.9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  (I),  $K_{sv, \text{эозин/липосома}} = 0.57 \cdot 10^4 \text{ M}$  (II),  $K_{sv, \text{пирен}} = 3.9 \cdot 10^4 \text{ M}$  (I),  $K_{sv, \text{пирен}} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ M}$  (II),  $K_{sv, \text{пирен}} = 37 \cdot 10^4 \text{ M}$  (III). Концентрационные зависимости тушения флуоресценции зонда эозина в буферных растворах отличаются от значений для липосом, что указывает на эффективное взаимодействие НКЖ с мембраной в области полярных головок фосфолипидов.

Действие НКЖ на перекисное окисление липидов (ПОЛ) изучали спектрофотометрическим методом определения содержания ТБК-активных продуктов (малонового диальдегида) при спонтанном ПОЛ. Исследование антиоксидантной активности НКЖ при инициированном ПОЛ исследовали методом люминол-зависимой хемилюминесценции. Были определены значения IC50 для НКЖ при спонтанном и инициированном ПОЛ в гомогенате ткани мышей *in vitro*.

Выраженные мембранотропные свойства НКЖ коррелируют с их способностью влиять на процесс ПОЛ. При этом НКЖ, имеющие высокую константу связывания с гидрофобным зондом пиреном, являются наиболее эффективными антиоксидантами.

*Исследование мембранотропных свойств и действие на перекисное окисление липидов выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-24-00764). Синтез нитрозильных комплексов железа выполнен по теме государственного задания № АААА-А19-119071890015-6.*





**Функционализированные липосомальные системы  
для доставки антибактериальных и антифибротических препаратов**  
*Сафронова А.С., Мамаева П.В., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [milarika09@mail.ru](mailto:milarika09@mail.ru)*

Пандемия COVID-19 привела к резкому росту числа случаев фиброза легких, по природе своей близкому к идиопатическому лёгочному фиброзу, и развитию тяжелых бактериальных инфекций, в первую очередь вторичных бактериальных пневмоний. Таким образом, сегодня использование даже высокоэффективных антибактериальных и антифибротических препаратов ограничено в виду ограниченной биодоступности и тяжелых побочных эффектов. Перспективным представляется использование ингаляционных систем доставки препаратов: такой подход позволяет снизить дозировки и побочные эффекты, а также повысить приверженность пациента терапии за счет меньшей инвазивности введения. В настоящей работе предложено использование комбинированных липидно-полимерных систем доставки антибактериальных (на примере моксифлоксацина (МФ) и левофлоксацина (ЛФ)) и антифибротических (на примере пирфенидона (ПФ) и нинтендаиба (НБ)) препаратов. В качестве липидной матрицы был использован дипальматоилфосфатидилхолин (ДПФХ), мажорный фосфолипид легочного сурфактанта. В качестве второго компонента для получения смешанных липосом в работе использовался холестерин (10 % массовых) или кардиолипин (20 % массовых).

Загрузка препаратов проводилась пассивным методом путем диспергирования тонкой липидной пленки раствором лекарства в буферном растворе. Липосомы получали методом ультразвуковой обработки, после чего невключившиеся препараты отделялись методом диализа. Эффективность загрузки определяли по сигналу УФ в спектрах промывных вод. Для стабилизации и повышения мукоадгезивных свойств липосомальные формуляции покрывались маннозилированными производными хитозана.

Моксифлоксацин и левофлоксацин, несмотря на схожую структуру, обусловленную принадлежностью к одному классу, по-разному взаимодействуют с липидным бислоем. Гетероцикл МФ - основной сайт связывания с липосомами на границе липид-водная среда. В анионных липосомах электростатическое связывание МФ с кардиолипином увеличивает степень включения препарата, увеличивает температуру фазового перехода на 5–8 градусов, значительно меняя характер процесса. Включение холестерина не приводит к появлению новых сайтов связывания препарата с бислоем. Гетероцикл ЛФ экранирован метильной группой, что предположительно объясняет отсутствие интенсивных эффектов, наблюдаемых для МФ. Однако, включение холестерина меняет состояние фосфатных групп липидов, что может говорить о нахождении препарата вблизи границы липид-водная среда. Это вызывает небольшие изменения в поведении бислоя при повышении температуры.

Для ПФ наблюдается слабовыраженное взаимодействие с фосфатными группами ДПФХ. Включение холестерина в липосомы вызывает перераспределение карбонильных групп по степени гидратированности, что свидетельствует о более глубоком внедрении препарата в липидный бислой. Предположительно, имеют место стекинговые взаимодействия ПФ и холестерина. Нинтеданиб глубоко внедряется в липидный бислой, затрудняя подвижность ацильных цепей и вызывая понижение гидратации фосфатных групп уже при комнатной температуре. Включение препарата также приводит к перестройкам в липидном бислое при нагревании.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Москвы 21-33-70035 и программы развития МГУ (ИК-спектрометр Фурье Bruker Tensor 27).*





## Разработка и исследование светоотверждаемого акрилат-желатинового композита с наночастицами кремний модифицированного гидроксипатита

*Семькина В.В., Бурункова Ю.Э., Мизина Д.Р., Кулик Д.С.,*

*Аспирант, 1 года обучения*

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»,*

*Центр химической инженерии, Санкт - Петербург, Россия*

*E-mail: [valeria.semikina@yandex.ru](mailto:valeria.semikina@yandex.ru)*

Известно, что в последние десятилетия регенеративная медицина добилась значительных успехов в восстановлении тканей, включая хрящи, кожу, кости и кровеносные сосуды, с использованием различных биополимерных материалов [1,2]. Все чаще применяют комбинацию природных и синтетических полимеров, так как их сочетание улучшает биоактивность, в том числе механические и химические свойства, а также предоставляют возможность контролируемого высвобождения химических веществ для регенеративной медицины [3].

Полимерные материалы с гидроксилпатитом (ГК) доказали свою способность улучшать выживаемость тканей, стимулировать остеогенез и пролиферацию тканей, способствовать образованию хондробластов и остеобластов в хрящевой и костной тканях соответственно и прорастанию костной и хрящевой тканей в полимерную оболочку имплантата. Благодаря этому имплантат плотно соединяется с тканью, устраняются послеоперационные воспалительные процессы, особенно при введении дополнительных многофункциональных компонентов антибактериальных добавок. Достижениями последних лет стало использование ГК в виде наноразмерных частиц кремния-ГК, что повышает их активность в качестве биологического агента.

Целью работы является создание методологии и изучение свойств светоотверждаемого акрилатно-желатинового композита с наночастицами кремний-гидроксилпатит.

Были изучены условия получения наночастиц Si-ГК в водной среде в зависимости от pH среды, последовательности введения и концентрации компонентов материала. Разработан способ синтеза частиц Si-ГК длиной 150–200 нм, покрытых акрилатной оболочкой, которые объединяют с природным полимером — желатином и бифункциональным акрилатом, отверждаемым УФ-излучением, для получения однородного светоотверждаемого материала. Полученный жидкий композит при нанесении на поверхность титана и после УФ-облучения образует твердые пленки, в которых в результате последующей обработки образуется пористая структура (20% от объема).

Исследованные материалы для осаждения являются гидрофильными, биосовместимыми, имеют пористую структуру и обеспечивают хороший рост клеток. Кроме того, полученные нанокompозиты эластичны, частично резорбируемы и хорошо прилипают к титану. Таким образом, материал перспективен для получения биосовместимых УФ-отверждаемых покрытий для титановых имплантатов.

### Литература

1. Beck S., Jiang T., Nair L., Laurencin C. Chitosan bone and cartilage for regenerative engineering. In Chitosan Based Biomaterials. Elsevier // Amsterdam. The Netherlands. 2017. Vol.2. P. 33–72.
2. Lin W., Liu Z., Kampf N., Klein J. The Role of Hyaluronic Acid in Cartilage Boundary Lubrication // Cells 2020. № 9 (7). P.1606.
3. Mouthuy P.A., El-Sherbini Y., Cui Z., Ye H. Layering PLGA-based electrospun membranes and cell sheets for engineering cartilage–bone transition. J. Tissue Eng. Regen // Med.2016. Vol.10. P.263–274.





## Роль белка SFPQ в постинтеграционной репарации ВИЧ-1

*Силкина М.О.*

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [mariasilkina1998@mail.ru](mailto:mariasilkina1998@mail.ru)*

ВИЧ-инфекция является одной из самых масштабных эпидемий конца XX – начала XXI века. Она вызывается вирусом иммунодефицита человека первого типа (ВИЧ-1), который поражает иммунную систему организма. В настоящее время для лечения ВИЧ-инфицированных пациентов используется терапия, направленная на подавление вирусных ферментов, однако высокая изменчивость вируса приводит к появлению лекарственно-устойчивых штаммов. Этот факт обуславливает необходимость поиска новых ингибиторов ВИЧ-1, и перспективным направлением является поиск ингибиторов взаимодействия вирусных ферментов с клеточными белками-партнерами, необходимыми для размножения вируса. Поскольку клеточные белки не обладают такой высокой изменчивостью, ингибирование подобных взаимодействий в перспективе исключало бы развитие резистентности к ингибиторам.

Стадия интеграции вирусной ДНК в клеточную – одна из ключевых в репликативном цикле ВИЧ-1, поэтому катализирующий её вирусный фермент – интеграз (ИН) – считается одной из самых привлекательных мишеней для создания ингибиторов ВИЧ-1. Помимо стадии интеграции, ИН принимает участие в еще одной стадии раннего этапа репликативного цикла вируса – стадии постинтеграционной репарации, в ходе которой происходит устранение брешей, образованных в процессе встраивания вирусной кДНК в геном клетки-мишени.

Одним из клеточных партнеров ИН является белок SFPQ, который участвует во многих клеточных процессах, таких как сплайсинг, репарация ДНК и т. д. Известно, что SFPQ может связываться с ИН и влиять на её активность [1]. Ранее нами было показано, что SFPQ участвует в репликации вируса на стадии интеграции. Целью настоящей работы было изучение участия SFPQ в постинтеграционной репарации ВИЧ-1.

Были получены клетки НЕК293Т с измененным уровнем белка SFPQ: увеличение уровня белка достигалось за счет трансфекции плазмидой, кодирующей SFPQ; уменьшение уровня белка достигалось за счет использования соответствующих миРНК. Изменение уровня SFPQ было подтверждено методом Вестерн-блот. Клетки с измененным уровнем белка заражали псевдовиральными частицами и далее через определенные промежутки времени выделяли тотальную клеточную ДНК. С помощью методов ПЦР и кПЦР было показано, что SFPQ является положительным фактором постинтеграционной репарации. При этом в клетках с повышенным уровнем белка растет количество интегрированной вирусной ДНК, количество же тотальной вирусной ДНК в контрольных клетках и в клетках с повышенным уровнем SFPQ практически не отличается.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-14-00073.*

### Литература

1. Yadav P., Sur S., Desai D., Kulkarni S., Sharma V., Tandon V. Interaction of HIV-1 integrase with polypyrimidine tract binding protein and associated splicing factor (PSF) and its impact on HIV-1 replication // *Retrovirology*. 2019. Vol. 16. P. 12-30.





**Синтез и исследование G4-лигандов на основе производных бензимидазо[1,2-с]пиримидин-1-она и нафто[2',1':4,5]имидазо[1,2-с]пиримидин-11-она**  
**Слушко Г.К.<sup>1,2</sup>, Камзеева П.Н.<sup>2</sup>, Дагаев Н.Д.<sup>3</sup>, Варижук А.М.<sup>4</sup>, Аралов А.В.<sup>2</sup>**

Студент, 2 курс специалитета

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина  
и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физико-химической биологии  
имени А.Н. Белозерского, Москва, Россия

<sup>4</sup>Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального  
Медико-биологического Агентства, Москва, Россия

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

Богатые гуанином последовательности ДНК, содержащиеся в теломерах и промоторах ряда онкогенов, способны образовывать G-квадруплексы (G4), неканонические вторичные структуры нуклеиновых кислот. Стабилизация данных структур с помощью малых молекул может ингибировать активность теломеразы и обеспечивать регулирование экспрессии онкогенов [1]. Трициклический остов, который был выбран нами за основу для дизайна G4-лигандов, образуется в результате воздействия п-бензохинона, метаболита бензола, на остатки цитозина в ДНК [2].

Были синтезированы производные трициклического бензимидазо[1,2-с]пиримидин-1-она и тетрациклического нафто[2',1':4,5]имидазо[1,2-с]пиримидин-11-она, содержащие одну или две боковые алкильные цепи с амино-, диметиламино- или гуанидиновыми группами.

Большая часть соединений эффективно стабилизировала G4 (при концентрациях лиганда и G4-мишени 1 и 20 мкМ соответственно (1 : 20) ΔT до 38 °C) в экспериментах по FRET-плавлению, при этом диаминозамещенные бензопроизводные продемонстрировали значительные G4-стабилизирующие свойства и селективность по сравнению с дуплексной ДНК. Результаты исследований по конкурентному FRET-плавлению в присутствии дуплексной ДНК позволили обнаружить G4-мишени, с которыми идет наиболее селективное связывание. Для них методом микроскопического термофореза (МСТ) были определены константы диссоциации, принадлежащие диапазону 0.4–5.6 мкМ. Проведенные исследования цитотоксичности синтезированных соединений посредством МТТ-теста на клеточных линиях НЕК293Т, MCF7, A549, VA13 показали, что большинство соединений не оказывали существенное воздействие, однако один из полученных G4-лигандов ингибировал метаболическую активность клеток аденокарциномы легкого A549' в субмикромольной концентрации (0.2 ± 0.5 мкМ), демонстрируя индекс селективности относительно линии нормальных легочных фибробластов VA13 SI(VA13/A549')=310.

Полученные на настоящий момент результаты свидетельствуют о перспективности предложенных остовов, и в будущем планируется работа по исследованию механизма воздействия соединений на опухолевые клетки и оптимизация лидерных структур.

#### Литература

1. Cimino-Reale G., Zaffaroni N., et. al. Emerging Role of G-quadruplex DNA as Target in Anticancer Therapy // *Curr. Pharm. Des.* 2016. Vol. 22. P. 6612-6624.
2. Linhart I., Mikeš P., et. al. DNA Adducts Formed from p-Benzoquinone, an Electrophilic Metabolite of Benzene, Are Extensively Metabolized in Vivo // *Chemical Research in Toxicology.* 2011. Vol. 24. P. 383–391.





**Иммунофлуоресцентный анализ как инструмент для оценки эффективности ингибиторов поли(АДФ-рибоза)-полимераз на клеточных культурах**  
**Смирновская М.С.<sup>1</sup>, Щербакова Т.А.<sup>2</sup>, Шрам С.И.<sup>3</sup>, Нилов Д.К.<sup>2</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н.Белозерского, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт молекулярной генетики Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*E-mail: [naturalhorsemanship19@gmail.com](mailto:naturalhorsemanship19@gmail.com)*

Поли(АДФ-рибоза)-полимеразы (ПАРП) относятся к семейству эукариотических белков, вовлеченных в процессы репарации повреждений ДНК, регуляции экспрессии генов, реорганизации хроматина и в механизмы гибели клеток при ряде патологий. Ингибиторы ПАРП показали свою высокую терапевтическую эффективность при некоторых видах рака, а также на моделях ишемии/реперфузии тканей, сепсиса, лекарственной токсичности. Однако известные ингибиторы продемонстрировали ряд крайне нежелательных побочных эффектов. В этой связи актуален поиск новых ингибиторов ПАРП, в том числе на основе природных соединений. В настоящее время хорошо отработаны и коммерчески доступны системы скрининга ингибиторов на основе очищенных рекомбинантных белков ПАРП. Целью данного исследования было разработать клеточную тест-систему, которая бы позволила оценивать влияние «клеточного контекста» (посттрансляционных модификаций, белок-белковых взаимодействий, транспорта соединения через мембрану) на эффективность действия ингибитора. Предложенный нами подход основан на сравнительном анализе эффективности ПАРП-ингибиторного действия соединений одновременно на живых и пермеабелизованных дигитонином клетках, полученных из сестринских культур. Активность ПАРП оценивали по накоплению продукта реакции — поли(АДФ-рибозы) (ПАР), с применением иммунофлуоресцентного метода анализа. Исследования проводились на культурах клеток феохромоцитомы крысы РС12 и кардиомиобластов крысы Н9с2. Предложена оригинальная схема приготовления пермеабелизованных клеток, позволяющая избежать преждевременной активации и диффузии ПАРП из клетки. Были оптимизированы условия проведения анализа, включая: плотность клеток в культуре, время реакции, концентрацию субстрата NAD<sup>+</sup> (для пермеабелизованных клеток), степень разведения антител и методы регистрации интенсивности флуоресценции. Разработанная тест-система была использована для анализа ПАРП-ингибиторной активности производных гуанина — 7-метилгуанина и 7-метил-8-оксигуанина. Было обнаружено, что 7-метил-8-оксигуанин проявляет большую активность, чем 7-метилгуанин. Эти соединения легко проникают в клетку и оказывают дозозависимое обратимое ингибирование ПАРП.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-08-01161 А) и НИЦ «Курчатовский институт» - ИМГ (№ НИОКТР 121030200227-6). В работе использовано оборудование ЦКП «Центр клеточных и генных технологий» (НИЦ «Курчатовский институт» - ИМГ).*



**8-Оксогуанин в составе G-богатых мотивов:****влияние на структуру ДНК и функционирование гликозилазы OGG1 человека  
Сныга В.Г.<sup>1</sup>, Дятлова Е.А.<sup>2</sup>, Ерошенко Д.А.<sup>2</sup>, Савицкая В.Ю.<sup>1</sup>***Студент, 6 курс специалитета*<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
Новосибирск, Россия**E-mail: [snyga.viktoria000@gmail.com](mailto:snyga.viktoria000@gmail.com)*

Одно из самых распространенных окисленных оснований ДНК — 8-оксогуанин (8-охоGua), мутагенный потенциал которого характеризуется способностью ДНК-полимераз встраивать А напротив окисленного G [1]. Закреплению мутаций препятствует эксцизионная репарация оснований (BER), которая в клетках эукариот реализуется с помощью бифункциональной 8-оксогуанин-ДНК-гликозилазы OGG1 [2]. G-богатые мотивы, формирующие квадруплексные структуры (G4), часто присутствуют в регуляторных областях генома. Модификации G в таких последовательностях ассоциируются с онкологическими заболеваниями.

Объекты исследования — последовательность промотора гена обратной транскриптазы теломеразы человека (*hTERT*), формирующая тандемный параллельный квадруплекс, а также последовательность (GGGT)<sub>4</sub>, образующая один параллельный квадруплекс, встречающийся в промоторах многих генов. Возможно, модификация гуанина в этих областях может влиять на эффективности работы BER и приводить к возникновению и закреплению мутаций.

Цель данной работы – установление влияния 8-охоG в составе G-богатых последовательностей на формирование квадруплекса и функционирование OGG1.

Мутации в промоторе гена *hTERT* чаще всего представлены заменами G>A в 124, 138, 139, 146 и двойной заменой в 138/139 положении относительно стартового кодона. Были получены пять 96-звенных фрагментов промотора, в каждом из которых в одно из этих положений введен(ы) 8-охо-2'dG. Методом спектроскопии кругового дихроизма показана способность олигонуклеотидов формировать параллельный квадруплекс независимо от положения модификации. Тем не менее, удаление 8-охоGua белком OGG1 из положений 138/139 происходило наиболее эффективно, так же, как и индивидуально из положений 138 и 139. Значительное снижение активности OGG1 было зафиксировано для положений 124 и 146. В условиях, не способствующих образованию G4, эффективность удаления модификации также зависела от ее положения в G-трактах.

В последовательности (GGGT)<sub>4</sub> эффективность удаления окисленного гуанина OGG1 в каждом из шести 41-звенных фрагментов с единичной заменой 8-охо-2'dG не превышала 10 % по сравнению с контрольным субстратом.

Таким образом, возникновение 8-охоGua в G-богатых областях незначительно влияет на формирование G4 в ДНК, что затрудняет удаление модификации белком OGG1 как внутри мультиквадруплексной структуры, так и одного параллельного квадруплекса. Возникновение 8-охоG в позициях 124 и 146 может стать причиной закрепления мутации промоторе *hTERT*.

*Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-14-00161).*

**Литература**

1. Yudkina A.V., Shilkin E.S., Endutkin A.V., Makarova A.V., Zharkov D.O. Reading and misreading 8-oxoguanine, a paradigmatic ambiguous nucleobase // *Crystals*. 2019. Vol. 9. P. 269.
2. Ендуткин А.В., Жарков Д.О. GO-система: путь репарации ДНК для борьбы с окислительными повреждениями // *Молекуляр. биология*. 2021. Т. 55. С. 223-242.





**Сравнение эффективности применения Большого Фрагмента Клёнова и Фрагмента Клёнова *exo*- при определении микроРНК-141 с применением изотермического амплификационного метода с полимеризацией и замещением**

**Соловьев А.М., Сахаров И.Ю.**

*Аспирант, 3 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [asol0850@gmail.com](mailto:asol0850@gmail.com)*

МикроРНК – класс малых некодирующих молекул РНК (18-24 нуклеотида). Они являются перспективными маркерами ряда онкологических, нейродегенеративных и сердечно-сосудистых заболеваний. Однако, в биологических образцах микроРНК содержатся в крайне низких концентрациях (фМ-пМ диапазон), поэтому задача разработки высокочувствительных методов их определения является чрезвычайно важной и востребованной для клинической диагностики.

Последнее время при конструировании новых методов определения микроРНК часто применяют изотермические методы амплификации нуклеиновых кислот. Среди таких методов одним из наиболее популярных является амплификационный метод с полимеризацией и замещением (АМПЗ) благодаря его простоте и эффективности. Одним из ключевых реагентов АМПЗ, определяющим эффективность амплификации, является ДНК-полимераза, обладающая замещающей активностью. В основном, в качестве такой полимеразы применяют Большой Фрагмент Клёнова (БФК) и Фрагмент Клёнова, лишенный 3'-5'-экзонуклеазной активности (ФКexo-). Однако, отсутствует информация, какой из этих ферментов, обладающих разными каталитическими свойствами, предпочтительнее использовать в АМПЗ.

В нашей работе проведено сравнение эффективности БФК и ФКexo-, использованных в гетерогенном методе определения микроРНК-141, сопряженном с АМПЗ. В этом методе анализа в соответствии с теорией АМПЗ продуктом каскада реакций является дуплекс, сформированный исходным захватывающим зондом и удлинённым праймером. Показано, что при воздействии БФК (в присутствии dNTPs) на продукт, полученный в гетерогенном АМПЗ, количество иммобилизованного продукта со временем уменьшается, что обнаруживается по изменению аналитического сигнала. В то же время, обработка данного дуплекса с помощью ФКexo- не приводила к изменению сигнала. По-видимому, неизменность количества продукта в случае ФКexo- связана с отсутствием у этого фермента 3'-5'-экзонуклеазной активности.

Так как найденный эффект может приводить к снижению степени амплификации и, соответственно, к уменьшению чувствительности анализа, разработанного с применением АМПЗ, применение ФКexo- вместо БФК может позволить улучшить аналитические параметры метода анализа. При проверке этой гипотезы показано, что в случае применения ФКexo- предел обнаружения микроРНК-141 равен 1.7 фМ. Данная величина в 30 раз ниже величины предела обнаружения с применением БФК. Более того, коэффициент чувствительности анализа при использовании ФКexo- увеличился более, чем в 3 раза по сравнению с использованием БФК. Таким образом, показано, что при проведении АМПЗ предпочтительнее использовать ФКexo-.

*Работа выполнена в рамках российско-китайского проекта, финансируемого РФФИ/Государственным фондом естественных наук Китая (21-54-53007/2201101378).*





**Моделирование отдельных В-клеточных эпитопов оболочечных белков  
вируса гепатита С с использованием синтетических пептидов**  
**Стучинская М.Д.<sup>1</sup>, Николаева Л.И.<sup>2</sup>, Шастина Н.С.<sup>1</sup>**

*Аспирантка, 1 год обучения*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет»

(Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи, Москва, Россия

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

Хроническая инфекция, вызванная вирусом гепатита С (ВГС), принадлежащему к роду *Hepacivirus* семейства *Flaviviridae*, является серьезной угрозой для общественного здравоохранения. Согласно отчету Всемирной организации здравоохранения о глобальном гепатите, в 2015 г. во всем мире вирусом гепатита С был инфицирован 71 миллион человек, что составляет ~1 % населения мира [1]. Ежегодно ВГС вызывает около 500000 смертей и около 2 миллионов новых заражений.

Выбор подходящего иммуногена ВГС имеет решающее значение для разработки вакцинного препарата. Нейтрализующие антитела являются важными компонентами иммунного ответа хозяина. Считается, что они препятствуют процессу проникновения вируса в клетки хозяина, где главную роль играют оболочечные гликопротеины E1 и E2 ВГС. Таким образом, гликопротеины вирусной оболочки E1 и E2 являются основной мишенью нейтрализующих антител и одним из основных объектов для разработки вакцины. Одна из иммуногенных областей, распознаваемая нейтрализующими антителами, расположена на С-конце эктодомена E1 (номера аминокислотных остатков 313–327), а одной из основных областей белка E2, опосредующей нейтрализацию вируса, является гипервариабельная область 1 (HVR1) (номера аминокислотных остатков 384–410). С учетом гипервариабельности была создана консенсусная аминокислотная последовательность для пептида из HVR1.

Цель исследования - анализ возможности выявления антител с использованием синтетических пептидов к отдельным В-эпитопам оболочечных белков ВГС.

Фрагменты антигенов E1 и E2, представляющие собой хорошо охарактеризованные линейные В-клеточные эпитопы, на которые образуются нейтрализующие антитела, были синтезированы методом твердофазного пептидного синтеза на смоле Ванга по Fmoc-протоколу методом активированных эфиров в ручном режиме и очищены с помощью ОФ ВЭЖХ. Чистоту пептидов проверяли методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, аминокислотным анализом или масс-спектрометрией.

Исследованы образцы сывороток крови пациентов с хроническим гепатитом С (ХГС) (n = 55), из которых 30 участников получили лечение препаратами прямого противовирусного действия (ПППД), остальным 25 терапия не проводилась. Изучение иммунореактивности пептидов на сыворотках крови людей, инфицированных ВГС, проводилось стандартным методом твердофазного иммуноферментного анализа.

При анализе сывороток крови пациентов было установлено, что частота выявления антител к отдельным В-эпитопам оболочечных белков ВГС в группе без проведенной терапии составила 52%, но титр антител был низким (1/10). В группе пациентов, получивших лечение ПППД, частота выявления антител составила 46.8 %, причем у пациентов, успешно завершивших терапию, антитела выявлялись чаще (71 %) и с более высоким титром (1/160), чем у не ответивших на терапию (29 %). Однако различия были статистически недостоверны, очевидно следует увеличить количество людей в группах.

Таким образом, у больных ХГС выявляются антитела к отдельным В-эпитопам оболочечных белков E1 и E2 ВГС, но с низким титром. В единичных случаях наблюдаются антитела в более высоких титрах.

### Литература

1. World Health Organization. Global Hepatitis Report, 2017.



**Рефолдинг белков, образующих поры, в нанопоровом секвенировании****Субач М.Ф., Родин В.А., Зверева М.Э.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [maksim.subach@chemistry.msu.ru](mailto:maksim.subach@chemistry.msu.ru)

Нанопоровое секвенирование — метод прямого определения последовательности нуклеотидов в ДНК и РНК последнего поколения, основанный на изменении тока при прохождении через нанопору нуклеотидного остатка (н.о.) цепи нуклеиновых кислот вследствие сопоставимости размеров канала поры и гетероциклического основания. Этот метод служит для получения последовательности н.о. длинных прочтений в размере тысяч н.о. без дополнительной биоинформатической сборки или амплификации по сравнению с другими методами секвенирования нового поколения [1].

Для реализации метода создана «ячейка», являющаяся первым гибридом микроэлектроники и биополимеров — нанопора. Такая пора представляет собой канал, сформированный белком и интегрированный в чип, позволяющий определять разницу потенциалов канала.

Для формирования канала используют белки, образующие пору размером порядка нескольких нанометров в мембране (альфа-гемолизин, аэролизин и т.п.) [2]. При проведении анализа НК структура белка, формирующего «продуктивную» нанопору, частично нарушается; белок теряет способность формировать канал и пропускать НК, поэтому актуальной задачей является поиск оптимальных реагентов для рефолдинга белков, формирующих пору, чтобы можно было повторно использовать ячейку.

Одним из реагентов, используемых для разрушения НК-белковых комплексов и рефолдинга белков, является этаноламин. Это хаотропный агент, он ослабляет нековалентные взаимодействия в белках, вызывая локальное разворачивание структуры белка с последующим рефолдингом при снижении концентрации реагента, что способствует превращению в нативную форму [3].

В данной работе было исследовано влияние этаноламина на рефолдинг белка, формирующего нанопору в «ячейках» R9, производитель Oxford Nanopore Technologies. «Ячейки» промывали растворами 1М этаноламина, 1М этаноламина с 20 мМ HEPES и 10 мМ этаноламина с 20 мМ HEPES в течение 15 минут. Эффект оценивали по изменению потенциала канала с помощью программного обеспечения MinKNOW UI, оценивались следующие параметры: число одиночных пор (функционируют нормально), число «нулевых» пор (через них ток практически не проходит, но потенциально можно их восстановить), число поврежденных пор (пропускают слишком много тока), и число «множественных» пор (несколько пор на один детектор). Получены следующие результаты: 1М этаноламин и 1М этаноламин с 20 мМ HEPES увеличивают число поврежденных пор и уменьшают число нормально функционирующих. Раствор 10 мМ этаноламина с 20 мМ HEPES увеличивает число нормально функционирующих пор и уменьшает число «нулевых» и поврежденных пор. Также при такой промывке увеличивается число «множественных» пор.

**Литература**

1. *Khrenova M. G., Panova T. V., Rodin V. A., Kryakvin M. A., Lukyanov D., Osterman I. A., Zvereva M. I.* Nanopore Sequencing for De Novo Bacterial Genome Assembly and Search for Single-Nucleotide Polymorphism // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol 23(15). P 8569.
2. *Wang S., Zhao Z., Haque F., Guo P.* Engineering of protein nanopores for sequencing, chemical or protein sensing and disease diagnosis // *Current opinion in biotechnology*. 2018. Vol 51. P 80-89.
3. *Yamaguchi S., Yamamoto E., Mannen T., Nagamune T.* Protein refolding using chemical refolding additives // *Biotechnology journal*. 2013. Vol 8(1). P 17-31.





**Апробация неканонических полигистидиновых меток**  
**Тарабарова А.Г.<sup>1,2</sup>, Юркова М.С.<sup>2</sup>, Лопухов А.В.<sup>3</sup>, Федоров А.Н.<sup>2</sup>**

*Студент 2 курса магистратуры*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
биотехнологический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [tarabarovan@yandex.ru](mailto:tarabarovan@yandex.ru)*

Присоединение полигистидиновой метки к N- или C-концу белка — это распространенная стратегия эффективного и быстрого выделения рекомбинантных белков. Хотя и считается, что добавление His-метки практически не оказывает эффекта на функцию белка и его пространственную структуру, это не всегда так. Классические метки могут изменять каталитические свойства ферментов, связываться с активным сайтом, нарушать взаимодействие субъединиц олигомерных белков, вызывать агрегацию. Расположенные подряд гистидиновые остатки могут нарушать нативную вторичную структуру белка. Мы предположили, что введение глициновых остатков между триадой остатков гистидина позволит увеличить локальную конформационную подвижность метки, поэтому включение такой метки в состав полипептидной цепи позволит сохранить общую конформацию белка близкой к нативной, при этом придав ему аффинность к Ni<sup>2+</sup>-содержащим смолам.

Таким образом, в настоящей работе было исследовано влияние неканонических гистидиновых меток, введенных в состав полипептидной цепи, на вторичную структуру модельного белка и его аффинность к Ni<sup>2+</sup>-содержащей смоле.

В качестве модельного объекта использовался GrAD207, пермутированный вариант апикального домена шаперона GroEL, входящий в состав разработанной в лаборатории системы стабилизации нерастворимых белков [1] в качестве фьюжн-партнера [2].

Исследование вторичной структуры вариантов GrAD207 с различными гистидиновыми метками методом кругового дихроизма подтверждает, что классическая гистидиновая метка нарушает вторичную структуру GrAD207, вызывая его агрегацию. Спектры вторичной структуры образцов с тремя остатками гистидина и неканоническими вариантами 3His1Gly3His и 3His3Gly3His наиболее приближены к спектру GrAD207. Качественное исследование взаимодействия белка с металл-аффинной смолой и измерение термодинамической константы равновесия методом поверхностного плазмонного резонанса показало, что все предложенные варианты меток в составе полипептидной цепи способны связываться с Ni<sup>2+</sup>-сефарозой.

Полученные данные позволяют заключить, что введение неканонических гистидиновых меток 3His1Gly3His и 3His3Gly3His сохраняет общую конформацию белка близкой к нативной и при этом придает белку аффинность к металл-хелатным смолам. Вероятно, включение подобных меток в состав полипептидной цепи можно расширить и на случаи других белков при необходимости их очистки в нативных условиях и невозможности применения классической полигистидиновой метки.

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта на развитие генетических технологий (№ 075-15-2021-1071 от 28.09.21)*

#### **Литература**

1. Sharapova O. A., Yurkova M.S., Fedorov A.N. A minichaperone-based fusion system for producing insoluble proteins in soluble stable forms // Protein Engineering, Design & Selection. 2016. Vol. 29. No. 25. P. 57-64
2. Yurkova M. S. *et al.* Versatile format of minichaperone-based protein fusion system // Scientific Reports. 2019. Vol. 9. No. 1. P. 15063-1574.





**Перспективы использования резонансных красителей в сенсорах,  
основанных на ГКР эффекте**

**Тихонова Д.С.<sup>1</sup>, Кукушкин В.И.<sup>2</sup>, Аралов А.В.<sup>3</sup>, Кориун В.А.<sup>3</sup>, Завьялова Е.Г.<sup>1</sup>**

*Студент, 4 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup>*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина  
и Ю.А. Овчинникова, Москва, Россия*

*E-mail: [daria.tikhonova@chemistry.msu.ru](mailto:daria.tikhonova@chemistry.msu.ru)*

Раман-активные метки находят широкое применение в сенсорах на основе Рамановской спектроскопии благодаря своим уникальным линиям колебательного спектра, а также способности давать интенсивный Рамановский сигнал при нано- и пиколярных концентрациях на наноструктурированных субстратах, обладающих ГКР-эффектом (ГКР – гигантское комбинационное рассеяние). Наиболее интенсивные спектры получаются при возбуждении красителя лазером с длиной волны около максимума поглощения («резонансные» красители). Такие метки демонстрируют отличные перспективы для применения в детекции вирусов, раковых клеток, белков и метаболитов.

Резонансные красители могут быть успешно использованы в комбинации с аптамерами, синтетическими олигонуклеотидами, способными специфично и высокоаффинно связываться с мишенью. Используя способность метки преимущественно связываться с одной из конформаций аптамера, был разработан биосенсор на основе ГКР для определения аденозинмонофосфата (АМФ). [1] К наночастицам серебра, функционализированным аптамером, добавляли аликвоту АМФ, а затем метку ВНQ-(амино)<sub>2</sub> (ВНQ – black hole quencher). АМФ в результате связывания с аптамером выступал в качестве вспомогательного фактора встраивания красителя в структуру аптамера. В работе были рассмотрены несколько производных ВНQ, было экспериментально показано, что рост интенсивности Рамановского сигнала пропорционален увеличению положительного заряда красителя. Это наблюдение может быть объяснено электростатическим взаимодействием с отрицательно заряженными наночастицами, поскольку интенсивность ГКР-сигнала определяется приближением молекулы красителя к поверхности субстрата.

В продолжение этой работы ведется разработка двуслойных наночастиц, состоящих из ядра Ag с сорбированным красителем и внешней силикатной оболочки, модифицированной аптамером. Подобные нанотаги с использованием разных меток планируется использовать для создания мультисенсора. Также ведется работа по улучшению характеристик меток, а именно синтез нового SERS красителя, производного BODIPY FL, несущего положительный заряд на третичных аминогруппах. Предполагается, что благодаря электростатическому взаимодействию метки с наночастицами и, соответственно, более эффективной сорбции можно будет добиться значительного усиления рамановского сигнала.

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-74-10019, <https://rscf.ru/project/18-74-10019/>).*

### **Литература**

1. Elena Zavyalova, Daria Tikhonova, Gleb Zhdanov, Elena Rudakova, Vera Alferova, Andrey Moiseenko, Polina Kamzeeva, Alexei Khrulev, Arthur Zalevsky, Alexander Arutyunyan, Roman Novikov, Vladimir Kukushkin, Andrey Aralov. SERS-based biosensor with Raman-active external responsive element for rapid determination of adenosine monophosphate // *Analytica Chimica Acta*. 2022. Vol. 1221. P. 340140





## Получение ДНК-аптамера к $\gamma$ -аминомаслянной кислоте

Тихонова Т.С.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: [tanya-eremina-2017@mail.ru](mailto:tanya-eremina-2017@mail.ru)

$\gamma$ -Аминомасляная кислота (ГАМК) — непотеиногенная аминокислота, важнейший тормозной нейромедиатор центральной нервной системы (ЦНС) человека и других млекопитающих. ГАМК ассоциирована с рядом нейропатологий: различные тревожные расстройства, дефицит внимания, гиперактивность, эпилепсия. Одним из перспективных инструментов детекции ГАМК являются аптасенсоры.

Аптимеры представляют собой короткие одноцепочечные олигонуклеотиды (ssDNA или РНК) с высоким сродством и специфичностью к мишеням. Главными преимуществами аптимеров являются термостабильность, низкая стоимость синтеза, простота введения химических модификаций и способность к регенерации. Аптимеров к ГАМК в настоящее время в литературе не описано.

Аптимеры к конкретной мишени могут быть получены путем итеративного отбора молекул, связывающих мишень, из большой библиотеки случайных олигонуклеотидных последовательностей. Данная технология получила название SELEX (Systematic Evolution of Ligands by EXponential enrichment). Наиболее подходящим для низкомолекулярных соединений подходом является Capture-SELEX [1]. Суть его заключается в обратимой иммобилизации библиотеки на носителе и ее последующей инкубации с раствором мишени. Специфичные к мишени последовательности уходят в раствор, а не связавшиеся остаются на носителе. Молекулы ДНК, вышедшие в раствор, амплифицируют с помощью ПЦР. Из ПЦР-продукта снова регенерируют библиотеку одноцепочечной ДНК, которая обогащена аффинными к мишени последовательностями.

Протокол Capture-SELEX использовался для отбора аптимеров к ГАМК в данной работе. К настоящему моменту было выполнено 12 раундов SELEX. По мере увеличения номера цикла отбора наблюдалось увеличение количества ДНК, элюируемой с носителя раствором мишени в сравнении с отрицательным контролем (рис. 1). Таким образом, получена библиотека одноцепочечной ДНК, обогащённая специфичными к ГАМК олигонуклеотидами. Последовательности олигонуклеотидов будут установлены с помощью высокопроизводительного секвенирования, а эффективность их связывания с ГАМК будет изучена физико-химическими методами.

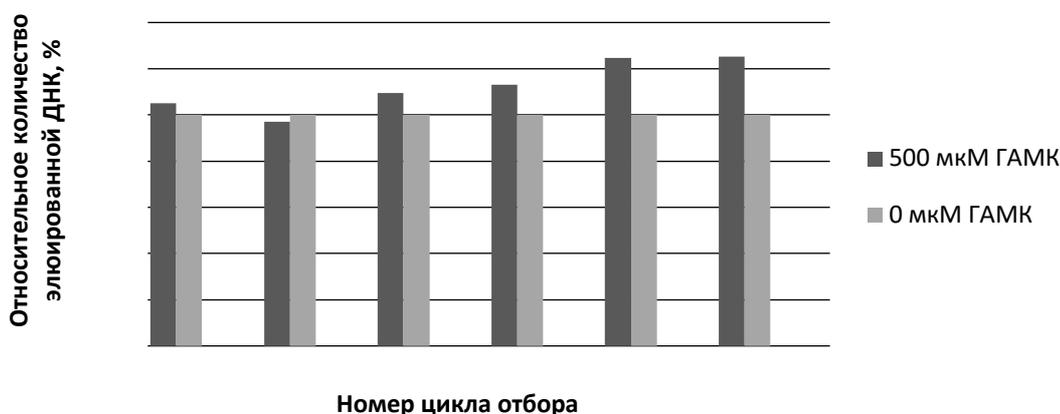


Рис. 1. График относительного обогащения целевой библиотеки селективно связывающимися с мишенью последовательностями ДНК

### Литература

1. Lam S.Y., Lau H.L., Kwok C.K. Capture-SELEX: Selection Strategy, Aptamer Identification, and Biosensing Application // Biosensors. 2022. № 12. P. 1142.



## Синтез, антиоксидантные свойства и цитотоксичность карбоксилатов олова, содержащих фрагменты 2,6-диаклилфенолов

Федоров С.А., Никитин Е.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

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

Химиотерапия на основе препаратов платины — распространённый метод лечения онкологических заболеваний. Несмотря на эффективность, эти агенты не лишены недостатков — низкой селективности и формирования лекарственной резистентности. Ведется поиск новых противоопухолевых соединений на основе других металлов, объектом внимания являются оловоорганические соединения (ООС) [1]. Препятствием для применения олова является низкая селективность, которую можно повысить за счет модуляции токсичности. Одним из механизмов цитотоксического воздействия ООС на клетку является индукция окислительного стресса [2], поэтому повысить селективность можно введением в молекулу антиоксидантных фрагментов.

Целью работы являлся синтез и первичный скрининг антиоксидантных свойств комплексов олова с органическими лигандами, проявляющими антиоксидантную активность.

В ходе работы получены карбоксилаты ООС, содержащие фрагмент 2,6-диалкилфенолов (1–4) (схема 1). Соединения охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР и ИК спектроскопии, а также элементным анализом.

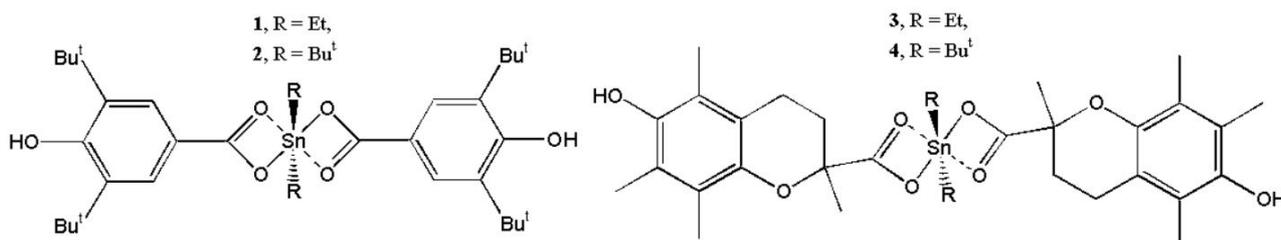


Схема 1. Структурные формулы соединений 1–4

Исследована антиоксидантная активность полученных соединений. Радикал-связывающая активность изучена с использованием ДФПГ-теста и NBT-теста, склонность веществ к одноэлектронному восстановлению исследована с помощью CUPRAC-теста. Было оценено ингибирующее влияние полученных соединений на фермент липоксигеназу LOX 1-В. Доказано, что все исследованные соединения обладают антиоксидантными свойствами.

Цитотоксичность соединений 1–4 была оценена с помощью МТТ-теста. Было продемонстрировано, что производные ди-*трет*-бутилолова, комплексы 2 и 4, проявляют большую цитостатическую активность, что может быть связано с высокой липофильностью данных соединений.

Полученные результаты позволяют предложить синтезированные комплексы для дальнейших испытаний *in vivo* в качестве перспективных противоопухолевых агентов.

Выражаем благодарность сотруднице химического факультета МГУ, к.х.н., с.н.с. Грачевой Ю.А. за проведение МТТ-тестов. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-63-00016.

### Литература

- Alama A., Tasso B., Novelli F. Organometallic compounds in oncology: implications of novel organotin(IV) compounds as antitumor agents // *Drug Discov. Today*. 2009. Vol. 14. P. 500-508.
- Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Pimenov N.T., Milaeva E.R. Decline of Prooxidant Activity of Butyl and Phenyl Derivatives of Tin in the Presence of meso-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)porphyrin // *Macroheterocycles*. 2017. Vol. 10. P. 57-61.



**Влияние состава липидной матрицы на активность галактонолактонооксидазы из *Trypanosoma cruzi* и L-галактон-1,4-лактондегидрогеназы из *Arabidopsis thaliana***

**Чудин А.А., Кудряшова Е.В.**

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: [andrew\\_18@inbox.ru](mailto:andrew_18@inbox.ru)

Митохондриальные мембранные ферменты принимают участие во многих важных процессах в живых организмах (например, окислительное фосфорилирование) и в той или иной степени подвержены влиянию липидного состава мембраны. Исследование различий в мембранных свойствах ферментов животного и растительного происхождения способствует лучшему пониманию механизма действия таких ферментов и позволяет подбирать более оптимальные условия для исследования ферментов *in vitro*.

В рамках данной работы изучено влияние фосфатидилхолина (ФХ) и фосфатидилэтаноламина (ФЭ), основных компонентов природных мембран, на активность гомологичных ферментов: галактонолактонооксидазы из *Trypanosoma cruzi* (TcGAL, потенциальная лекарственная мишень [1]) и L-галактон-1,4-лактондегидрогеназы из *Arabidopsis thaliana* (AtGALDH) в системах обращённых мицелл АОТ (модель мембраны). Профили активности AtGALDH и TcGAL в мицеллах АОТ имеют колоколообразный вид и характеризуются наличием двух оптимумов активности при степенях гидратации  $W_0 = 22-24$  и  $W_0 = 26-28$ , соответствующих функционированию мономерной и димерной форм. При добавлении липидов наблюдается усиление активности ферментов при степени гидратации  $W_0 > 30$ , что может быть связано с образованием тетрамерной формы каждого из ферментов. Учитывая положительный заряд ФЭ, цвиттерионную природу ФХ, увеличение активности при  $W_0 > 30$  может быть связано с «разбавлением» отрицательного заряда АОТ, что позволяет мембранным ферментам более эффективно взаимодействовать с мицеллярной матрицей и принимать более оптимальную конформацию в мицеллах. Положительный заряд липидов также может способствовать стабилизации анионной формы восстановленного кофактора ФАД [2].

Не менее важную роль играет природа мицеллообразующего ПАВ: использование мицелл на основе нейтрального ПАВ (Бридж-96) и смеси АОТ + ЦТАБ (катионный ПАВ) приводит к исчезновению в профиле активности пика, соответствующего димерной форме ( $W_0 = 27-28$ ) и активации мономерной формы в случае смешанных мицелл АОТ + ЦТАБ при  $W_0 = 15$ . Наблюдаемая активация мономера при  $W_0 = 15$  может быть связана с положительным зарядом ЦТАБ. Далее при  $W_0 > 18$ , вероятно, заканчивается область существования мицелл, вследствие чего снижается активность. Таким образом, полученные данные говорят о драматическом влиянии состава мицеллярной матрицы на активность AtGALDH и TcGAL, включая изменения олигомерного состава и уровня активности ферментов.

Работа выполнена с использованием оборудования (ИК-спектрометр Фурье Bruker Tensor 27 (Германия) и КД-спектрометр Jasco J-815 (Япония)) по программе развития МГУ.

### Литература

1. Чудин А.А., Злотников И.Д., Крылов С.С. и др. Ингибиторы галактонолактонооксидазы из *Trypanosoma cruzi* на основе аллилполиалкоксобензолов // Биохимия. 2023. Т. 88, № 1. С. 97–10
2. Leferink N.G., Jose M.D., van den Berg W.A., van Berkel W.J. Functional assignment of Glu386 and Arg388 in the active site of L-galactono-gamma-lactone dehydrogenase // FEBS Letters. 2009. Т. 583, №19. С. 3199–3203





**Синтез и характеристика бифункциональной платформы наночастиц магнетита-золота для тераностики онкологических заболеваний**  
**Чудосай Ю.В.<sup>1,2</sup>, Сорокина М.А.<sup>2</sup>, Абакумов М.А.<sup>2</sup>, Клячко Н.Л.<sup>3</sup>**

*Аспирант 3 г/о*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: [chudosay@gmail.com](mailto:chudosay@gmail.com)*

Одним из наиболее интересных объектов с точки зрения применения в биомедицине являются гибридные структуры на основе магнитных наночастиц (НЧ) и НЧ благородных металлов, позволяющие одновременно вводить на поверхность НЧ два типа лигандов. Такой тип НЧ вида «гантель» открывает возможность их функционализации для дальнейшего использования для фотодинамической терапии рака (ФДТ) и флуоресцентной диагностики (ФД) (комбинация фотосенсибилизатора (ФС) для терапии и флуорофора (ФФ) для обнаружения платформы). Целью данной работы был синтез и исследование НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  с «гантелевидной» структурой в качестве бифункциональной платформы для терапии онкологических заболеваний. В результате разложения пентакарбонила железа в дифениловых эфирах в присутствии тетраглоруратов водорода синтезированы гибридные НЧ магнетита и золота с размером  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $10.8 \pm 1.5$  нм и Au  $4.4 \pm 0.8$  нм (по данным ПЭМ), стабилизированные олеиновой кислотой. По результатам рентгенофазового анализа синтезированные НЧ имеют кристаллическую структуру типа «шпинель» с периодом решетки 0,8387 нм. По результатам измерения магнитных свойств НЧ имели намагниченность насыщения  $62 \text{ Ам}^2 \cdot \text{кг}(\text{Fe}_3\text{O}_4)^{-1}$  и коэрцитивную силу 13 Э. НЧ модифицировали 3,4-дигидроксибензилуксусной кислотой (ДОРАС) для последующего покрытия стабилизирующим полиэтиленгликолем (ПЭГ) карбодиимидным методом. Поскольку в одной системе необходимо объединить два разных вещества (ФС и ФФ), в качестве «звена» были использованы НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  (стабилизированные). При исследовании оптических свойств синтезированной платформы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС/ФФ}$  пики излучения и поглощения ФС и ФФ были идентичны пикам ФС и ФФ в растворе. Также анализы ЯМР и ИК подтвердили структуру системы. Показано, что системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФС}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФФ}$  способны интернализироваться клетками рака кишечника СТ26 с сохранением оптических свойств. В дальнейшем планируется рассчитать физико-химические параметры синтезированной системы для оптимизации и проведения *in vitro* и *in vivo* конечной платформы.

### Литература

1. Yu H. et al. Dumbbell-like bifunctional Au-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles //Nano letters. 2005.Vol 5(2). P. 379-382.
2. Swierczewska M., Lee S., Chen X. The design and application of fluorophore-gold nanoparticle activatable probes //Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13(21). P. 9929-9941.
3. Wang J. et al. Fluorophore-gold nanoparticle complex for sensitive optical biosensing and imaging //Nanotechnology. 2012. Vol. 23(9). P. 095501.
4. Shimizu K., Kobatake S. Synthesis and optical properties of fluorescent switchable silica nanoparticles covered with copolymers consisting of diarylethene and fluorene derivatives //ChemistrySelect. 2017. Vol. 2(20). P. 5445-5452.
5. Díaz S. A. et al. Photoswitchable water-soluble quantum dots: pcFRET based on amphiphilic photochromic polymer coating //ACS nano. 2011. Vol. 5(4). P. 2795-2805.





## Мониторинг качества различных видов молочных продуктов с помощью оптической тест-системы на основе наноразмерного диоксида титана

Шавронская Д.О., Гриценко М.М., Назарова Е.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный исследовательский университет ИТМО,  
химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [shavronskaya@scamt-itmo.ru](mailto:shavronskaya@scamt-itmo.ru)

Молоко и молочные продукты считаются незаменимыми продуктами питания, содержащими комплекс необходимых для поддержания здоровья макро- и микроэлементов. Лактоза является характерным углеводом молока, ее концентрация в молоке от здоровых коров составляет примерно 4.1–5.0 %. Концентрация лактозы является основным маркером для оценки качества молока и низколактозных продуктов, а также выявления отклонений в здоровье коров [1].

Для продления срока годности молока и молочных продуктов может использоваться перекись водорода ( $H_2O_2$ ). Однако чрезмерное количество  $H_2O_2$  оказывает негативное влияние на клетки желудочно-кишечного тракта [2]. Кроме того, выделение  $H_2O_2$  является признаком обсеменения продукта патогенными микроорганизмами, например, *Staphylococcus aureus* [3]. Другим распространенным фальсифицирующим веществом, добавляемым к молоку и молочным продуктам для увеличения содержания сухого обезжиренного молочного остатка, выступает крахмал. Он, придавая вязкость употребляемому продукту, может накапливаться в организме и наносить существенный вред здоровью людей, страдающих от диабета [2]. Таким образом, количественное определение данных трех параметров является необходимым для мониторинга качества и безопасности рассматриваемых продуктов питания.

Для определения содержания лактозы и фальсифицирующих веществ была разработана оптическая сенсорная система на основе наноразмерного диоксида титана, обладающего пероксидазоподобной активностью. Принцип работы сенсоров сводится к определению интенсивности окрашивания тестовой зоны, которая пропорциональна массовой доле пероксида водорода, присутствующего в продукте или образующегося в результате ферментативных реакций, лежащих в основе функционирования биосенсоров. С помощью сенсоров было определено остаточное содержание лактозы в коммерческих молочных продуктах марок «Простоквашино» (молоко, творог), «Брест-Литовск» (сметана), «Савушкин» (греческий йогурт). Проверка работы и калибровка сенсоров на фальсифицирующие вещества проводилась путем нанесения на тестовую зону предварительно подготовленных образцов перечисленных выше продуктов с добавлением  $H_2O_2$  и крахмала различных концентраций. Калибровка сенсоров осуществлялась в следующих диапазонах концентраций: 0.01–2.50 % для лактозы, 0.025–2.00 % для крахмала, 0.01–0.50 % для пероксида водорода.

Данные сенсоры могут быть востребованы в повседневной практике химических лабораторий молочных заводов за счет своей масштабируемости. Для количественного анализа рассматриваемых веществ в молоке и молочных продуктах разрабатывается портативное фотометрическое устройство на базе платформы Arduino.

Работа выполнена в рамках научного проекта № 21-76-00034 при финансовой поддержке Российского научного фонда.

### Литература

1. Conzuelo F. et al. An integrated amperometric biosensor for the determination of lactose in milk and dairy products // J. Agric. Food Chem. 2010. Vol. 58 (12). P. 7141-7148.
2. Raturi N., Aman J., Sharma C. Study of adulteration in milk and milk products and their adverse health effects // Octa J. Biosci. 2022. Vol. 10 (1). P. 37-50.
3. Thandavan K. et al. Hydrogen peroxide biosensor utilizing a hybrid nano-interface of iron oxide nanoparticles and carbon nanotubes to assess the quality of milk // Sens. Actuators B Chem. 2015. Vol. 215. P. 166-173.



**Клонирование и изучение свойств новой протеазы из *Penicillium verruculosum*****Шаплин А.А.<sup>1</sup>, Синельников И.Г.<sup>2</sup>, Зоров И.В.<sup>1,2</sup>**

Студент, 6 курс специалитета

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии»  
РАН, Москва, РоссияE-mail: [exe.andrey0081@mail.ru](mailto:exe.andrey0081@mail.ru)

Цель данной работы состояла в поиске и определении собственных протеолитических ферментов *Penicillium verruculosum* и в конструировании штамма-продуцента гомологичной протеазы - аналога аспергиллопепсина.

В работе был осуществлен анализ данных полногеномного секвенирования промышленного штамма-продуцента *Penicillium verruculosum* В1-537. Последовательности генов анализировали относительно базы данных Pfam для поиска генов протеаз. Как показали результаты секвенирования генома, штамм имеет в своем арсенале большое разнообразие протеолитических ферментов, в том числе 23 гена, кодирующих щелочные, кислые и нейтральные протеазы. Для дальнейшей работы была определена кислая протеаза (*Per*), имеющая гомологию с промышленно значимым ферментом – аспергиллопепсином (76 %). Ее внеклеточная природа была подтверждена при помощи анализа сигнального пептида инструментами SignalP v5.0.

Для определения функциональных и биохимических свойств исследуемой протеазы была клонирована полная кодирующая последовательность фермента из генома *P. verruculosum*, размер гена *per* совпадал с предсказанным и составил 1329 п.н. Далее была сконструирована плаزمиды, в которой кодирующую последовательность протеазы помещали под контроль сильного индуцибельного промотора нативной целлюлозгидролазы I [1]. Такой плазмидой трансформировали штамм-реципиент *P. verruculosum*.

Полученные трансформанты представляли собой суперпродуценты гомологичной протеазы *Per*. Далее осуществляли культивирование трансформантов на жидкой среде в условиях индукции синтеза *Per*. Состав культуральной жидкости анализировали методом гель-электрофореза в денатурирующих условиях и путем измерения протеолитической активности методом Ансона [2]. Активность протеазы оценивали по ее способности разлагать белковый субстрат гемоглобин с применением спектрофотометрического определения продуктов протеолитической реакции – пептидов и аминокислот. У исследуемой протеазы были измерены  $K_m$ ,  $V_{max}$  и определены оптимумы действия – температурный (активности оценивалась в диапазоне 35–80 °С) и pH (фермент предварительно инкубировался в буфере с диапазоном pH 2–8). Последний, в частности, подтвердил гипотезу о кислой природе этой протеазы, будучи равным 2.5.

В работе использовано оборудование ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН (Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН (ИНБИ РАН)).

**Литература**

1. Ilmén M., Saloheimo A., Onnela M.L., Penttilä M.E. Regulation of cellulase gene expression in the filamentous fungus *Trichoderma reesei* // *Appl Environ Microbiol.* 1997. Vol. 63. No. 4. P. 1298–306.
2. Anson M.L. The estimation of pepsin, trypsin, papain, and cathepsin with hemoglobin // *Journal of General Physiology.* 1938. Vol. 22. No. 1. P. 79–89.



**Антибактериальная активность наночастиц серебра,  
Стабилизированных на поверхности природных алюмосиликатных нанотрубок,  
в отношении ps. Aeruginosa**

**Шахбазова Х.Я., Сайфутдинова А.Р., Ставицкая А.В.**

*Аспирант, 1 курс аспирантуры*

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: [hristka11@yandex.ru](mailto:hristka11@yandex.ru)*

Для борьбы с устойчивыми к действию антибиотиков микроорганизмами в настоящее время исследуются материалы на основе наночастиц серебра, принцип действия которых связан как с высвобождением ионов, так и с механическим повреждением мембран клеток. При том, что существуют разные подходы к получению наночастиц серебра нужного размера с желаемыми свойствами, проблема стабилизации частиц остается актуальной. Одним из способов решения данной проблемы является стабилизация наночастиц на поверхности носителей.

Наиболее доступным и широко используемым способом синтеза наночастиц серебра является химическое восстановление ионов серебра. Выбор восстанавливающих агентов в данном случае играет решающую роль. В данной работе для этих целей предложено использовать дубильную кислоту [1].

Таким образом, в данной работе основной целью является разработка методики синтеза наночастиц серебра *in situ* на поверхности природных алюмосиликатных нанотрубок с использованием дубильной кислоты в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента, и исследование антибактериальной активности полученных наноматериалов в отношении *Pseudomonas Aeruginosa*.

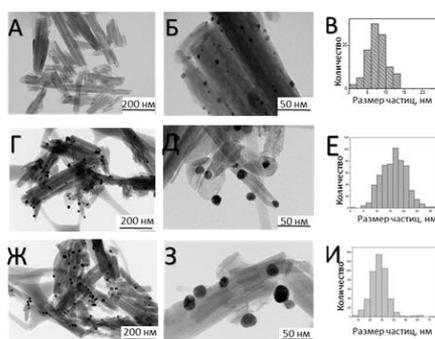


Рис. 1. Морфология наноматериалов и распределение частиц серебра по размерам:  
Ag (8 нм) : галлуазит-NH<sub>2</sub> (а, б, в), Ag (15 нм) : галлуазит-NH<sub>2</sub> (г, д, е),  
Ag (25 нм) : галлуазит-NH<sub>2</sub> (ж, з, и)

Антибактериальные исследования проводили в 96-луночных планшетах на свету и в темноте с последующим высевом содержимого лунок на твердую питательную среду для подсчета колоний. В качестве тест-культуры использовали штамм *Pseudomonas Aeruginosa*.

Таким образом, синтез наночастиц серебра *in situ* на поверхности природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита восстановлением нитрата серебра дубильной кислотой позволяет получить наноматериалы, характеризующиеся антибактериальной активностью в отношении *Pseudomonas Aeruginosa*.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00299.*

#### Литература

1. Solmaz M. D., Farzaneh L., Mohammad B.-J., Mohammad H. Z., Khosro A. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles // *Mat. Scien. and Eng.* 2014. Vol. 44. P. 278–284.

**Химический состав эфирного масла полыни Сиверса****Шевелева Е.С.<sup>1</sup>, Рандалова Т.Э.<sup>2</sup>**

Студент, 4 курс специалитета

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,  
медицинский институт, Улан-Удэ, Россия<sup>2</sup>Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, лаборатория  
химии природных систем, Улан-Удэ, РоссияE-mail: [katya.sheveleva.20@mail.ru](mailto:katya.sheveleva.20@mail.ru)

В последнее время большое внимание уделяется изучению химического состава дикорастущих растений, которые являются источниками эфирных масел и различных биологически активных веществ, полынь Сиверса не является исключением. Полынь Сиверса *Artemisia sieversiana* Willd. (тибетское название цар-бонг (сар-бон)) используется в тибетской и в народной медицине Забайкалья и Монголии [1]. Данный вид полыни обладает противовоспалительным, антибактериальным, спазмолитическим и анальгетическим действием за счет наличия хамазулена в составе эфирного масла.

В качестве объекта исследования использовали надземную часть полыни Сиверса *Artemisia sieversiana* Willd., собранную в июне 2022 года на территории Республики Бурятия, Заиграевского района в 2 км от с. Эрхирик в фазу начала цветения. Эфирное масло получали методом гидродистилляции из высушенного растительного сырья, экстрагирование проводили в течении 3 часов. Собранное эфирное масло представляет собой легкоподвижную жидкость темно-синего цвета. Выход эфирного масла составил – 0.68 % в пересчёте на воздушно-сухое сырье.

Химический состав эфирного масла исследовали методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Компонентный состав эфирного масла определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HP 6890 N с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973) в качестве детектора и капиллярной колонкой HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.2 μm; Hewlett-Packard). Ионизация — электронный удар (70 эВ). Диапазон сканирования 5–550 а.е.м. Газ-носитель — гелий (чистота 99.999%); скорость потока — 1 мл/мин. Режим программируемой температуры термостата: 50 °С (изотерма 2 мин), 50–240 °С (4 °С/мин, изотерма 5 мин) 240–280 °С (20 °С/мин, изотерма 5 мин); температура испарителя — 280 °С; температура детектора — 250 °С. Объем вводимой пробы — 1 мкл (с разделением потока 60 : 1). Содержание компонентов исследуемых эфирных масел оценивали по площадям пиков на хроматограмме. Индексы удерживания были получены путем совместного введения смеси n-алканов (Sigma Aldrich, USA). Идентификация считалась успешной, когда компьютерное сопоставление масс-спектров имела вероятность выше 95 %.

Доминирующие компоненты эфирного масла, содержание которых больше 3 %: β-мирцен (10.65 %), 1,8-цинеол (3.99 %), кариофиллен (3.42 %), (E)-β-фарнезен (6.99 %), гермакрен Д (19.57 %), β-селинен (6.92 %), нерил-2-метилбутаноат (5.59 %), хамазулен (50.22 %).

Таким образом, в результате выполнения работы был исследован химический состав эфирного масла полыни Сиверса – перспективного источника хамазулена.

**Литература**

1. Хайдав Ц. Алтанчимэг Б., Т. Варламова Т.С. Лекарственные растения в монгольской медицине. Улан Батор: Из-во: Госиздательство Улан-Батор, 1985.





**Наносистемы для адресной доставки лекарств  
на основе углеродных наночастиц и цитостатических препаратов**

**Шемчук О.С.<sup>1,2</sup>, Миколайчук О.В.<sup>1,2</sup>**

Студент, 2 курс магистратуры

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет

им. акад. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [st063850@student.spbu.ru](mailto:st063850@student.spbu.ru)

Конъюгаты на основе оксида графена и карбоксилированных наноалмазов с различными цитостатическими препаратами имеет большее количество преимуществ по сравнению с другими системами адресной доставки лекарств: (i) возможность применения различных подходов к синтезу конъюгатов (как ковалентная, так и нековалентная модификация), (ii) возможность варьирования процента загрузки цитостатиков, проведения одновременной загрузки двух и более цитостатиков, а также векторную молекулу; (iii) более высокая эффективность терапевтического действия и меньшая токсичность [1–3]. Однако данные о синтезе, гемосовместимости и цитотоксичности водорастворимых форм углеродных материалов с цитостатиками носят фрагментарный характер.

Данная работа посвящена разработке методов синтеза, изучения биосовместимости и цитотоксичности различных систем адресной доставки лекарств на основе наночастиц (оксида графена и карбоксилированного наноалмаза) и цитостатических препаратов (доксорубин, цитарабин, производных 1,3,5-триамина). Полученные наноматериалы были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов.

Исследование биосовместимости, проведённое в данной работе, включало: гемолиз, агрегацию тромбоцитов, антиоксидантную активность *in vitro*, связывание с сывороточным альбумином человека (HSA), цитотоксичность, изучение механизмов эндцитоза, генотоксичность, изучение влияния конъюгатов на митохондриальный мембранный потенциал.

Исследование биосовместимости и биологической активности конъюгатов позволяет сделать следующие выводы: (i) соединения проявляют антиоксидантную активность (на основе данных по изучению модельных реакций с ДФПГ и радикалом NO, а также в эксперименте по изучению фотогемолиза и фотовыцветания Радахлорина); (ii) являются гемосовместимыми; (iii) наноплатформы не препятствуют производным 1,3,5-триамина взаимодействовать с молекулой ДНК и, как следствие, проявлять генотоксическое действие; (iv) цитотоксичность на клеточных линиях HeLa превосходит цитотоксическое действие индивидуальных цитостатиков; (v) наночастицы обладают значительно меньшей цитотоксичностью в отношении клеточной линии HEK293 по сравнению с доксорубином (более, чем в 75 раз).

Выражаю благодарность сотрудникам ресурсных центров «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансных исследований», «Физических методов исследования поверхности», «Методов анализа состава вещества», «Термогравиметрических и калориметрических методов исследований» Научного парка СПбГУ.

### Литература

1. Abdelhalim A.O.E. et al. Functionalisation of graphene as a tool for developing nanomaterials with predefined properties // J Mol Liq. Elsevier, 2022. Vol. 348. P. 118368.
2. Abdelhalim A.O.E. et al. Graphene Oxide of Extra High Oxidation: A Wafer for Loading Guest Molecules // J Phys Chem Lett. 2021. P. 10015–10024.
3. Bondon N. et al. Nanodiamonds for bioapplications, recent developments // J Mater Chem B. 2020. Vol. 8, № 48. P. 10878–10896.





**Криоформирование и свойства нанокompозитов магнетита  
и феррита цинка с хлорамфениколом**  
**Шумилкин А.С.<sup>1</sup>, Верная О.И.<sup>1</sup>, Семенов А.М.<sup>2</sup>, Шабатина Т.И.<sup>1,3</sup>**

*Студент, 6 курс специалитета*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
биологический факультет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана,  
Москва, Россия*

*E-mail: [alexpard99@gmail.com](mailto:alexpard99@gmail.com)*

В настоящее время в медицине активно развиваются области, связанные с направленной доставкой лекарственных веществ. В качестве перспективных носителей и векторов в системах направленной доставки рассматриваются магнитные наночастицы магнетита и феррита цинка. К их преимуществам относятся высокая удельная поверхность, легко поддающаяся функционализации (для прикрепления лекарственных компонентов и нацеливающих агентов), возможность направить и удержать их в очаге поражения при помощи магнитного поля, возможность совмещения терапии и диагностики (так как они могут одновременно служить агентами для МРТ). Низкая токсичность и высокая биосовместимость являются еще одним преимуществом наночастиц магнетита. Магнитные наночастицы в составе лекарственных систем могут также оказывать влияние на эффективность лекарственных систем. Наличие ионов цинка, проявляющих антибактериальную активность, в составе феррита может повысить антибактериальную активность систем, содержащих антибиотики.

В представленной работе наночастицы феррита цинка получали методом соосаждения, наночастицы магнетита получали методами классического и низкотемпературного соосаждения. Для формирования гибридных наносистем магнетита и феррита цинка с лекарственным препаратом хлорамфениколом использовали низкотемпературных технологий: криогенную распылительную сушку. Для установления состава и морфологии систем феррит цинка/хлорамфеникол и магнетит хлорамфеникол и их прекурсоров использовали методы РФА, ИК-, УФ-спектроскопии, а также микроскопия: ПЭМ и СЭМ. Микрофотографии ПЭМ показывают, что размер частиц  $ZnFe_2O_4$  находится в диапазоне 1–10 нм, а размер частиц  $Fe_3O_4$ , полученных методов классического соосаждения находится в диапазоне 1–30 нм. Криогенные технологии позволяют снизить размер частиц магнетита до 1–10 нм. Согласно микрофотографиям СЭМ, полученные системы в случае высокого содержания антибактериального препарата представляют собой частицы размером 75–500 нм, внутри и на поверхности которых находятся магнитные наночастицы.

Антибактериальную активность систем и индивидуальных компонентов определяли на примере *E. coli* и *S. aureus* классическим диско-диффузионным методом. Также для *E. coli* и *S. aureus* получены кинетические кривые роста в присутствии композитов хлорамфеникола с наночастицами феррита цинка и магнетита, определены минимальные ингибирующие и бактерицидные концентрации, а также константы ингибирования бактериального роста. В случае всех вышеперечисленных методов выявлено синергетическое возрастание антибактериальной активности для гибридных частиц магнетита и феррита цинка с хлорамфениколом в сравнении с индивидуальными компонентами.





**Изучение эффективности связывания и структуры комплексов меропенема с производными  $\beta$ -циклодекстрина, а также стабильности водных растворов препарата Якупова Л.Р., Скуредина А.А., Копнова Т.Ю., Кудряшова Е.В.**

*Студент, 5 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [Yakupova.Linara@mail.ru](mailto:Yakupova.Linara@mail.ru)*

Ввиду широкого спектра антибактериальной активности востребованными средствами при лечении бактериальных заболеваний являются препараты группы карбопенемов, в частности меропенем (МП), который применяется в отношении мультирезистентных бактерий. Однако использование данного средства в медицине осложнено рядом недостатков, таких как ограниченная растворимость, низкая биодоступность и высокая подверженность гидролитическому разложению [1]. Улучшение физико-химических характеристик антибактериальной молекулы и увеличение стабильности можно достигнуть путем создания систем доставки. Перспективными носителями являются циклодекстрины (ЦД), которые хорошо зарекомендовали себя в качестве лигандов, способных улучшать свойства препаратов за счет формирования комплексов типа «гость-хозяин», и полимеры на их основе. Целью настоящей работы является изучение процесса комплексообразования МП с производными ЦД (метил-ЦД (МЦД) и гидроксипропил-ЦД (ГПЦД)) и синтез полимеров на его основе с различными сшивающими агентами в качестве носителей АМ.

Методом ИК-спектроскопии Фурье показано, что процесс комплексообразования между МП и производными ЦД приводит к уменьшению интенсивности пика  $1615\text{ см}^{-1}$ , соответствующего колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  третичного амида в ИК спектре МП, при увеличении мольного избытка ЦД. Рассчитанные методом Скотчарда  $K_{\text{dis}}$  демонстрируют, что взаимодействие МП протекает более эффективно в случае ГПЦД, по сравнению с МЦД ( $K_{\text{dis}}$  равны  $9.4 \cdot 10^{-3}$  и  $9.4 \cdot 10^{-3}$  М соответственно,  $\text{pH} = 7.4$ ), что, по-видимому, обусловлено природой взаимодействий между МП и ЦД, преобладающий вклад в которые вносят водородные связи. В данной работе также синтезированы полимеры на основе ГПЦД с лимонной кислотой (ЛК), янтарным ангидридом (ЯА) и гексаметилендиизоцианатом (ГМД) в качестве сшивающих агентов, их структура охарактеризована методами ЯМР, РФА и ИК-спектроскопии Фурье. Установлено, что за стабильностью препарата можно следить по изменению в УФ-спектре МП, так как свежеприготовленный раствор МП имеет максимум поглощения при 297 нм, в то время, как хранившийся 2 месяца препарат в УФ-спектре имеет два малоинтенсивных пика при 269 и 333 нм. Установлено, что МП деградирует за 9 дней  $> 30\%$ , полимер с ЛК-ГПЦД ускоряет гидролиз в 3 раза, что может быть связано с снижением значения  $\text{pH}$  среды из-за наличия свободных карбоксильных групп в структуре полимера. Напротив, полимер с ГМД увеличивает стабильность на 20%. Исследована кинетика высвобождения МП из полимерных носителей методом равновесного диализа. Установлено, что все полимеры замедляют процесс высвобождения МП, что особенно ярко проявляется в случае ГПЦД-ГМД: за 2 часа высвобождается менее 70% препарата. Полученные данные позволят усовершенствовать характеристики исследованных препаратов и вывести на новый уровень методы борьбы с бактериальными заболеваниями.

*Работа выполнена в рамках реализации гранта РФФИ 22-24-00604, с использованием оборудования (ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27, NTEGRA II и КД-спектрометр) по программе развития МГУ.*

#### **Литература**

1. Mendez A., Chagastelles P. Thermal and alkaline stability of meropenem: Degradation products and cytotoxicity // Int. jour. of pharm. 2008. Vol. 350. P. 95-102.





## Developing a super producer of recombinant spider silk protein in *Escherichia coli* BL21 (DE3)

*Al-Abbass M., Styufliueva Y. K., Nairouz Deeb, Koshel E.I.*

*Student, 2nd year master's*

*ITMO National Research University*

*E-mail: [Alabbass@scamt-itmo.ru](mailto:Alabbass@scamt-itmo.ru)*

Acquiring natural spider silk faces many challenges in terms of logistics and efficiency. That is why we are aiming to produce it in bacteria via inserting protein-encoding genes and modifying them to adapt to the bacterial host system. Recent articles elaborate on hybrid materials with spider silk as their basis to create materials with entirely new properties and added functionality. In this regard, one of our main focuses is to surpass existing projects and enterprises that are researching spider silk applications. With resources such as the spider silk database ([spider-silkome.org](http://spider-silkome.org)) and articles that study the correlation between the silk protein genetic code and the resultant fiber features [1], we believe that we can effectively produce new materials that possess different, if not superior, qualities in comparison to the available products.

Spider silk is one of nature's toughest materials. It is 5 times stronger than steel and has highly elastic properties. However, harvesting natural spider silk is not an efficient process due to the highly cannibalistic nature of spiders which doesn't allow farming them on a large scale. Moreover, spiders produce minimal amounts of silk that do not suffice on a commercial scale. So, producing the spider silk protein in *Escherichia coli* can be achieved in relatively large quantities and with an economically reasonable cost.

The target protein is Fibroin-4 from *Araneus diadematus* that is coded by the *ADF4* gene. Repetitive region of *ADF4* gene (C-module) was taken from the gene because it is a sufficient part for successful protein production. Design of oligos for assembly and codon optimization for *E. coli* was performed by DNAworks software. C-module was obtained by polymerase chain assemble method. The product of the PCR was cloned to pAL2-T (Evrogen, Russia) and after that transformed into *E. coli* NEB Stable (NEB, USA). Screening of colonies was made by PCR. The target PCR product was sequenced. To multiply C-model a strategy of double digestion approach with compatible restriction enzymes was chosen [2]. Products after each step of multiplication were sequenced. The final product was cloned into pET303 (Invitrogen, USA) and transformed into *E. coli* BL21 (DE3).

*E. coli* strain-producer of Fibroin-4 was made by modification of *E. coli* BL21 (DE3) by pET303 contents 8x C-modules. The current results we have are new genes which are expected to produce tougher and more elastic silks in comparison to the currently available variants. The gene development process is established and the protein production process is under development.

The project won a competition to conduct practice-oriented R&D funded from centralized funds of ITMO University.

### References

1. Arguelles J., Baker R.H., Perez-Rigueiro J. et al. Relating spidroin motif prevalence and periodicity to the mechanical properties of major ampullate spider silks // *Journal of Comparative Physiology B*. 2023. Vol. 193. P. 25–36.
2. Gosline J.M., Guerette P.A., Ortlepp C.S., Savage K.N. The mechanical design of spider silks from fibroin sequence to mechanical function // *Journal of Experimental Biology*. 1999. Vol. 202(Pt 23) P. 3295-303.



## Preparation and characterization of dexamethasone conjugates with amphiphilic polypeptides

Gladnev S.V.<sup>1</sup>, Zashikhina N.N.<sup>2</sup>, Korzhikova-Vlakh E.G.<sup>1,2</sup>

Student, 1st year of master's degree

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Institute of Macromolecules Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

E-mail: [serg13glad@gmail.com](mailto:serg13glad@gmail.com)

Dexamethasone is a broad-spectrum synthetic steroid used in ophthalmology to treat inflammatory diseases of the anterior and posterior segments of the eye. However, the use of dexamethasone is limited by its low solubility and bioavailability, rapid elimination from the body, and the need to maintain therapeutic concentration in the target cells for a long time. Covalent conjugation of dexamethasone with polymeric carriers is a promising strategy to overcome the existing drawbacks. Polypeptides are the most interesting class of polymers for this purpose because they are biocompatible, biodegradable, and capable of self-organization into nanoparticles. In this work, amphiphilic copolymers of poly(L-glutamic acid-co-D-phenylalanine) were used for conjugation.

New intravitreal dexamethasone delivery systems based on dexamethasone conjugates with polypeptides containing a combination of two linkers with different structures were developed. The conjugate synthesis was performed in three stages. In the first step, dexamethasone derivatives were obtained by reaction with succinic or 2-methylsuccinic anhydride in the presence of 4-dimethylaminopyridine. In the second step, the polymer was modified with a linker, namely (N-Boc-protected-ethylenediamine), by the activated ester method. After removal of the protective group, a polypeptide containing free amino groups was obtained. At the final stage, the formed polymer was covalently bound to dexamethasone derivatives by the activated ester method. The structures of the synthesized substances were confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (Fig.1). In addition, the covalent binding of dexamethasone to the copolymer was confirmed by <sup>1</sup>H DOSY NMR spectroscopy. The amount of bound DEX was calculated using HPLC analysis of the sample after alkaline hydrolysis of conjugates. The dexamethasone content was 37.5 and 26.8 µg/mg of polymer for conjugates with succinic and 2-methylsuccinic linker, respectively.

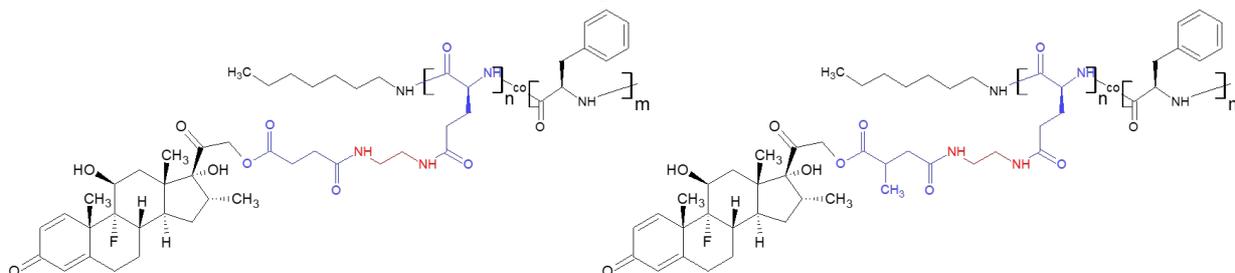


Fig. 1. Chemical structures of the synthesized conjugates

The synthesized polypeptides and their conjugates were used to produce narrow-dispersed nanosized particles with physicochemical characteristics suitable for use as drug delivery systems. The hydrodynamic diameters of the particles were obtained by dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis. The morphology of the particles was studied by transmission electron microscopy. The stability of the particles during storage in phosphate buffer solution and in the presence of proteins was evaluated. The effect of dexamethasone conjugation and linker structure on the hydrodynamic characteristics of the formed particles and dexamethasone release rate in phosphate buffer solution and vitreous was investigated.

*Acknowledgements.* This work was supported by the Russian Ministry of Education and Science of the Russian Federation within State Contract 14.W03.31.0025 (Megagrant).



## Applications of small molecule fluorescent sensor ZnDA: imaging of Zn<sup>2+</sup> in lysosomes

Soloviev A., Kowada T., Mizukami S.

*Visiting research student*

*Graduate school of Life Sciences, Tohoku University, Sendai, Japan*

*Email: [fa.andrey@mail.ru](mailto:fa.andrey@mail.ru)*

Zinc is one of the most important metal elements in cell metabolism. It's not surprising since zinc has been found to mediate more than 3000 proteins, affecting protein structure, catalytic properties and providing signal transmission. In view of the importance of zinc, a strict system for maintaining necessary concentration in the cell was evolved in the course of evolution. This system includes metal-binding proteins (metallothioneins) as well as multiple organelle-specific zinc transporters. Genetically determined disorders of this system lead to a wide range of diseases, from diabetes to neurological and cardiovascular disorders as well as various types of cancers. In addition to the genetic factor, dietary zinc deficiency contributes to the development of mentioned diseases. More than two billion people are believed to be affected worldwide. To develop a personalized zinc nutrition supply, study of zinc metabolism mechanisms is important. Lysosomes play an important role in maintaining homeostasis of Zn<sup>2+</sup> in the cell as they are an integral part of the system of endocytosis - the exchange of matter with the environment. Since [Zn<sup>2+</sup>] level in lysosomes is poorly understood at the moment, and several reports published give different values, sometimes with a difference of 2-3 orders of magnitude, Zn<sup>2+</sup> quantification in lysosomes using fluorescence microscopy method is the main subject of this research.

Fluorescence microscopy has proven to be a reliable and convenient method for studying biomolecules in the cell due to its high sensitivity and the ability to specifically label molecules of interest. The choice of the probe is one of the stumbling blocks in this method. Both fluorescent protein and small molecule probe approaches have been applied to that problem, but each has its advantages and drawbacks: fluorescent proteins are not stable towards acidic pH and oxidant compounds while the later are more robust, but suffer from lack of targetability to specific organelle and don't remain in one compartment for long time imaging. The approach recently designed can overcome these challenges by combining the approaches above mentioned. In this method ZnDA, small molecule fluorophore [1], designed previously in the laboratory, is binding with HaloTag [2] labeling protein that is expressed in the cell and delivered to the organelle of study using corresponding signal sequence. Thus, targeting and probe retention for a long time in the organelle are achieved. In the previous study [3] the system was applied to several compartments such as nucleus, ER and mitochondria. In this study ZnDA probe was applied to acidic organelles. Colocalization of ZnDA probe with LysoTracker Red in lysosomes was performed followed by zinc quantification experiment. [Zn<sup>2+</sup>] level in lysosomes was assessed and compared with the level of other organelles. Additionally, using ZnDA probe, the data indicating zinc to be a substrate of TRPML1 channel was supported.

### References

1. Kowada T., Watanabe T., Amagai Y., Liu R., Yamada M., Takahashi H., Matsui T., Inaba K., Mizukami S. Quantitative imaging of labile Zn<sup>2+</sup> in the Golgi apparatus using a localizable small-molecule fluorescent probe // *Cell Chem Biol.* 2020. Vol. 27. P. 1521–1531.
2. Los G. V. et al. HaloTag: a novel protein labeling technology for cell imaging and protein analysis // *ACS Chem Biol.* 2008. Vol. 3. P. 373–382.
3. Liu R., Kowada T., Du Y., Amagai Y., Matsui T., Inaba K., Mizukami S. Organelle-level labile Zn<sup>2+</sup> mapping based on targetable fluorescent sensors // *ACS Sens.* 2022. Vol. 7. P. 748–757.





**Материалы Международной научной конференции  
студентов, аспирантов и молодых учёных  
«Ломоносов-2023», секция «Химия»**

Издательство «Перо»

109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105

Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано к использованию 14.04.2023.

Объем 121 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 344.

